

Kraków, 9.08.2022 r.

Prof. dr hab. inż. Piotr Izak
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Akademii Górniczo-Hutniczej
Dyscyplina naukowa: Inżynieria chemiczna

Recenzja

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Radosława Artura Żurowskiego
pt. „Materiały kompozytowe o zdolności do rozpraszania energii kinetycznej”.**

Ogólna charakterystyka pracy

Praca dotyczy interesującego i w dalszym ciągu nowatorskiego zagadnienia dotyczącego otrzymywania zawieszin dylatacyjnych na osnowie poliglikoli i krzemionki cieszących się dużym zainteresowaniem naukowców na całym świecie głównie ze względu na możliwości rozpraszania energii kinetycznej. Szczegółowym tematem pracy była analiza kluczowych parametrów opisujących płyny zagęszczanych ścinaniem w aspekcie rozpraszania energii metodą uderzeniową. W tym celu w szerokim zakresie modyfikowano zarówno fazę ciągłą jak i dyspergowaną w tym także środowisko, aby lepiej zrozumieć mechanizm zagęszczania płynów w czasie ścinania, zwiększyć ich stabilność czasową, zdefiniować wpływ czynników zewnętrznych a więc parametrów niezbędnych do uruchomienia produkcji.

Praca doktorska mgr inż. Radosława Żurowskiego powstała w Katedrze Technologii Chemicznej Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Mikołaja Szafrana. Promotorem pomocniczym był dr inż. Paweł Falkowski.

Praca doktorska ma typowo doświadczalny charakter i składa się zasadniczo z trzech części:

- ogólnej, obejmującej obszerny przeglądowy opis stanu wiedzy dotyczącej tematu pracy (81 stron),
- doświadczalnej, składającej się z rozdziałów zawierających opis metod badań, stosowanych materiałów, prezentację wyników badań w aspekcie wykorzystania metody uderzeniowej do oceny rozpraszania energii kinetycznej płynów dylatacyjnych (147 stron). W uzupełnieniu podano wyniki w formie tabelarycznej określające najważniejsze parametry płynów zagęszczających ścinaniem, oraz

- podsumowania, w którym zawarto wnioski z przeprowadzonych badań w tym wytyczne aplikacyjne niezbędne do uruchamiania produkcji protektorów (10 stron).

Pierwsze dwie części zawierają rozdziały i podrozdziały oraz elementy podsumowujące, w których Autor zawarł własne, często krytyczne spostrzeżenia.

I tak część teoretyczna zawiera 7 rozdziałów i 13 podrozdziałów, natomiast część doświadczalna 3 rozdziały i 27 podrozdziałów, w których każdy zawiera uwagi w kierunku optymalizacji sposobu badań, doboru surowców, parametrów środowiska, itp.

W części ogólnej opartej na studiach literaturowych Autor wykorzystał szeroki materiał bibliograficzny (242 pozycji) odzwierciedlający aktualny stan wiedzy w zakresie właściwości płynów dylatancyjnych. Świadczy to o wnikliwym zaangażowaniu w tematykę rozprawy doktorskiej.

W dalszej części ogólnej, zgodnie z tematem pracy, scharakteryzowane zostały płyny dylatancyjne na bazie płynów rzeczywistych oraz próby klasyfikacji mechanizmów wywołujących zagęszczanie układów w czasie ścinania. Zawierają one szczegółowy opis czynników mających wpływ na właściwości STF, które ogólnie zakwalifikowano do wewnętrznych i zewnętrznych. Zagadnienia te zostały przedstawione w zwięzły i wyczerpujący sposób a na szczególne podkreślenie w podsumowaniu zasługuje własna interpretacja dotychczasowych osiągnięć, konstatując - że obecny stan wiedzy nie pozwala na określenie zależności pomiędzy składem płynów i ich parametrami reologicznymi a rzeczywistą zdolnością do rozpraszania energii. Tak powstała teza pracy: *„Analiza kluczowych parametrów reologicznych opisujących płyny zagęszczanych ścinaniem jest niewystarczająca do oceny ich właściwości ochronnych; konieczna jest także znajomość innych cech układu uwzględniająca przede wszystkim energię kinetyczną uderzenia”*.

Do realizacji tego celu Autor postawił cztery następujące hipotezy badawcze (cytuje):

- *głębsze zrozumienie zależności pomiędzy składem płynów zagęszczających ścinaniem i ich właściwościami reologicznymi a rzeczywistą zdolnością do rozpraszania energii kinetycznej;*

- *opracowanie stabilnych w czasie płynów zagęszczanych ścinaniem, charakteryzujących się zwiększoną zdolnością do rozpraszania energii kinetycznej;*
- *zdefiniowanie wpływu najważniejszych czynników zewnętrznych – temperatury, wilgoci oraz ekspozycji na promieniowanie słoneczne - na właściwości opracowywanych płynów zagęszczanych ścinaniem*
- *weryfikację użyteczności stanowiska do przeprowadzenia testów rozpraszania energii kinetycznej w układzie pomiarowym pręt kielich, przeznaczonego do badania materiałów płynnych.*

W części rozprawy poświęconej badaniom własnym w pierwszym etapie opisał technologię wytwarzania płynów dylatacyjnych na bazie krzemionki i poliglikoli. Zastosował cztery rodzaje amorficznej krzemionki to jest o kształcie sferycznym o różnej średniej wielkości ziaren w skali nano i dodatkowo o kształcie nieregularnym ulegającej aglomeracji (tzw. rozpyłowej). Jako fazę ciągłą (rozpraszającą) zastosował poliglikol etylenowy i trzy rodzaje poli(glikoli propylenowych) różniących się średnią masą cząsteczkową. Każdy z tych składników został szczegółowo scharakteryzowany w zakresie fizykochemicznym wykorzystując współczesne techniki pomiarowe takich jak BET, SEM, DLS, MALDI ToF, ¹H NMR, ¹³C NMR, itd., ale głównie skoncentrowano się na badaniach reologicznych zawiesin przy wykorzystaniu reometru rotacyjnego KinexusPro oraz unikalnego urządzenia do pomiaru zdolności rozpraszania energii kinetycznej.

Metodykę badań Autor przedstawił schematycznie (str. 98) skupiając się na realizacji hipotez w aspekcie rzeczywistej zdolności do rozpraszania energii kinetycznej.

W tym celu zastosował specjalny tester typu pręt-kielich i oceniał wpływ czynników wewnętrznych i zewnętrznych w porównaniu do typowych parametrów reologicznych uzyskanych przy pomocy reometru KinexusPro w układzie płytka-płytko o różnych sposobach odkształcenia próbek wykorzystując przepływ Couette'a. W tym miejscu należy zauważyć, że tester typu pręt-kielich to również urządzenie do pomiaru właściwości reologicznych płynów, ale o innym sposobie przyłożenia naprężeń. W tym przypadku w czasie ścinania uderzeniowego nie występuje przepływ laminarny i również nie określa się inkrementu przyrostu ścinania (*speed increment*) i czasu działania ścinania (*speed ramp interval*). Także szybkość ścinania nie jest gradientem liniowym (pochodna czasowa szybkości ścinania), który jest wymagany w przypadku

klasycznych pomiarów reologicznych. Przede wszystkim jednak odpowiedzią na szybkość ścinania nie jest naprężenie (krzywa płynięcia) czy moduł lepkości (krzywa lepkości), lecz odwracalne lub nieodwracalne rozproszenie energii kinetycznej. Choć w dużym uproszczeniu można uznać, że rozpraszanie energii jest wywołane oporem w czasie uderzenia podobnie jak lepkość jest oporem w czasie przepływu. Nie mniej jednak takie nieklasyczne warunki ścinania płynów występują w warunkach uderzeniowych i tym bardziej uzasadnione jest wykorzystanie tego rodzaju pomiarów na materiałach protekcyjnych.

Doktorant w tej części skupił się na głównych parametrach reologicznych opisujących płyny zagęszczających ścinaniem w ujęciu klasycznym, które w ogólności są nowością nie tylko w ujęciu mechanistycznym, ale i interpretacyjnym w szczególności przy wykorzystywaniu ich do celów protekcyjnych. Porównał je z efektem rozpraszania energii kinetycznej metodą uderzeniową.

W świetle poczynionych uwag wstępnych recenzent wyraża pogląd, że zarówno temat pracy doktorskiej mgr inż. Radosława Artura Żurowskiego jak i zakres pracy należy ocenić wyjątkowo wysoko i z nadmiarem spełnia wymagania przyjęte dla rozpraw doktorskich w obszarze inżynierii chemicznej.

Merytoryczna ocena rozprawy

Tematyka pracy związana z określeniem czynników decydujących o właściwościach mechanicznych płynów dylatancyjnych jest ciągle przedmiotem zainteresowania badaczy. Pomimo znacznej liczby prac światowych na ten temat (z ostatnich 5 lat Autor wykorzystał 124 oraz jest współautorem 12 publikacji z ostatnich 2 lat), zagadnienie to nie jest do końca wyjaśnione a w szczególności dotyczącego płynów zagęszczanych ścinaniem z udziałem poli(glikoli propylenowych) i krzemionki sferycznej, które są nowością w skali światowej. Wynika to z faktu, że wiele czynników zewnętrznych i wewnętrznych wpływa na relacje krzemionka – glikol a ocena każdego z nich jest bardzo trudna.

Na szczególną uwagę zasługują wyniki dotyczące poprawy właściwości użytkowych znanych i nowych płynów protekcyjnych, bo tego oczekuje przemysł. Aby tego dokonać Autor przebadął 9 układów (faza ciągła i rozproszona) wykorzystując trzy techniki badań reologicznych oraz technikę uderzeniową rozpraszania energii kinetycznej, uwzględniających także czynniki zewnętrzne takie jak wilgotność (w 4

zakresach), temperatury (w 5 zakresach), fotostarzenia (167 godz), starzenia czasowego (w 6 zakresach). W sumie przeprowadzono kilkaset pomiarów mechanistycznych (ok. 570) nie licząc wytypowanych badań strukturalnych i chemicznych. To pozwoliło Autorowi na precyzyjną ocenę wpływu czynników wewnętrznych tj. kształtu i wielkości cząstek krzemionki, objętościowej zawartości krzemionki, budowy chemicznej cieczy dyspergującej, długości łańcucha cieczy dyspergującej oraz wpływu czynników zewnętrznych takich jak promieniowanie słoneczne, temperatura, wilgoć i efekty tzw. „starzenia się” układów, na właściwości protekcyjne i reologiczne.

Doktorant wykazał, że każdy z tych wymienionych czynników istotnie wpływa na właściwości protekcyjne płynów dylatancyjnych i zazwyczaj mają one wielkości graniczne lub optymalne. Trudno jest recenzentowi wymieniać poziom „ważności” tych czynników, bo jest to uzależnione od sposobu ewentualnego wykorzystania protekcji, ale każdy z nich wnosi nowy unikalny wkład do wiedzy na temat płynów dylatancyjnych.

Pozwoliło to Autorowi na sformułowanie wniosków, które wnoszą znamiona nowości zarówno w zakresie mechanizmów zagęszczania w czasie ścinania jak i przede wszystkim na polu użytkowym.

Co prawda autor przyznał, że na podstawie przeprowadzonych badań reologicznych w ujęciu klasycznym trudno jest jednoznacznie określić, co jest powodem różnych przebiegów krzywych lepkości w funkcji warunków środowiskowych czy ilości i rodzajów poszczególnych składników płynów dylatancyjnych. Nie mniej jednak na podstawie innych badań udało się udowodnić, że różnice wynikają z różnych mechanizmów oddziaływania; polimer-ziarno, ziarno-ziarno i polimer-polimer.

Okazuje się, że szczególną rolę w zagęszczaniu ścinaniem, (w pewnym zakresie szybkości ścinania), odrywają wiązania wodorowe, co jest absolutną nowością poznawczą w tych układach. Autor udowodnił, że ilość zrywanych wiązań wodorowych decyduje o zjawisku zagęszczania. A więc ilość grup hydrofilowych w danej objętości płynu, która wiąże się bezpośrednio ze średnią masą cząsteczkową oraz stopniem rozbudowy sieci przestrzennej determinuje swobodę przegrupowania się cząstek fazy stałej (elementów struktury płynu) pod wpływem naprężeń a to z kolei wiąże się z wartością współczynnika STF (iloraz) czy ogólnie różnicą wzrostu lepkości w czasie ścinania. Ten mechanizm został potwierdzony pomiarami oscylacyjnymi, w którym w pewnym zakresie ścinania wykazano dominację modułu sprężystości nad modułem

lepkości ($G' > G''$) oraz stopniem reorganizacji struktury wewnętrznej do stanu wyjściowego po ścinaniu.

Zjawisko rozrzedzania przy niskich szybkościach ścinania jest zapewne związane z układaniem się oligomerów wzdłuż kierunku przepływu. Przez to jest więcej przestrzeni do przemieszczania się elementów płynu i lepkość zmniejsza się. Ale jak wykazał Autor rozprawy, w przypadku krzemionki rozpyłowej nieregularny kształt aglomeratu ziarnowego utrudnia rozciąganie oligomerów i nie następuje już zmniejszanie się oporu w czasie przepływu w funkcji szybkości ścinania.

Jednak pomiary rozpraszania energii w testach uderzeniowych zwłaszcza „czystych” faz ciągłych nie potwierdzają jednoznacznie aspektów zagęszczania w porównaniu do pomiarów reologicznych w ujęciu klasycznym. Wynika to głównie z kinetyki powstających odkształceń w czasie ścinania, nieliniowości gradientu szybkości ścinania a przede wszystkim z zakresu wartości szybkości ścinania. Autor precyzyjnie określił te różnice, co jest niewątpliwie wartością dodaną do wiedzy na temat płynów protekcyjnych. W tym przypadku prawdopodobnie większy wpływ ma oddziaływanie ziarno-ziarno (lub elementów płynu związanych z ziarnem) skojarzony z tzw. zjawiskiem Farrisa wynikającego z mechaniki płynów. Innymi słowy w czasie zagęszczania ścinaniem występuje wiele mechanizmów oddziaływania, które wzajemnie się nakładają w zależności od warunków ścinania i warunków środowiskowych. Niemniej jednak przeprowadzone przez mgr inż. Radosława Żurowskiego w szerokim zakresie prace laboratoryjne pozwalają na lepsze zrozumienie tych zagadnień.

W ogólności rozprawa doktorska jest bardzo dobrze napisana i w zasadzie nie znalazłem żadnych błędów merytorycznych ani formalnych poza jednym przypadkiem gdzie zamieniono wyraz w liczbie mnogiej na pojedynczą (str. 232). Również pod względem edytorskim jest wykonana wysmienicie. Rzadko spotyka się dysertacje, w których przy każdym podrozdziale stawia się zagadnienie do rozwiązania, wykonuje badania i porównuje się te wyniki względem uzyskanych wcześniej wyników własnych lub światowych. To jest najlepsza praca, jaką do tej pory recenzowałem.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Podsumowując mogę stwierdzić, że postawione hipotezy pracy przez Doktoranta zostały udowodnione, a wnioski wypływające z pracy prawidłowo udokumentowane.

Podkreślić należy, że Autor w sposób właściwy sformułował problem naukowy i przedstawił jego prawidłowe rozwiązanie. Przyjęty sposób postępowania wskazuje na dużą wiedzę Autora w zakresie inżynierii chemicznej i badań fizykochemicznych, które w sposób prawidłowy zastosował do rozwiązania postawionego sobie problemu.

Zdaniem recenzenta, bardzo dobra pod względem naukowym rozprawa doktorska, wnosząca nowe elementy prowadzące do wyjaśnienia skomplikowanych zagadnień dotyczących zawiesin dylatancyjnych mogła powstać pod opieką Profesora Politechniki Warszawskiej Mikołaja Szafrana wybitnego specjalisty z dziedziny technologii płynów zagęszczanych ścinaniem.

Kończąc ocenę rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Radosława Artura Żurowskiego stwierdzam, że spełnia ona warunki stawiane przez ustawę rozprawom doktorskim *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. ze zm.*, i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynierii Chemicznej Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Ponadto mając na uwadze bardzo szeroki program badawczy oraz prace w skali laboratoryjnej, które można bezpośrednio wdrożyć do produkcji a także wyjątkowo duży dorobek publikacyjny(21) i patentowy (11+1) proponuję wyróżnienie pracy doktorskiej. Rzadko się zdarza aby badania poznawcze były tak zaprogramowane żeby miały bezpośrednio znaczenie użytkowe. Niezależnie od powyższego chciałem jeszcze raz podkreślić, że 32% wszystkich światowych publikacji z ostatnich 2 lat (37) w przedmiocie rozprawy jest dziełem doktoranta.

Prof. hak