

Rzeszów, dn. 24.08.2022

Dr hab. inż. Marek Potoczek, prof. uczelni  
Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Rzeszowska  
Al. Powstańców Warszawy 12  
35-959 Rzeszów

## RECENZJA

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

Recenzję sporządzono na podstawie pisma Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej, prof. dr hab. inż. Tomasza Sosnowskiego z dn. 5 lipca 2022 r.

#### Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Radosława Żurowskiego, która była realizowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Promotorem rozprawy doktorskiej jest: prof. dr hab. inż. Mikołaj Szafran, a promotorem pomocniczym dr inż. Paweł Falkowski. Rozprawa liczy 273 strony, w tym 94 rysunki i 16 tabel. Liczba cytowanych pozycji bibliograficznych wynosi 242.

#### 1. Wybór tematu i określenie problematyki badawczej

Szybki rozwój techniki i przemysłu stawia nowe i coraz trudniejsze wymagania przed naukowcami oraz inżynierami. Właściwości większości materiałów muszą być przez nich stale udoskonalane. Wprowadzenie modyfikacji powoduje powstanie nowych rozwiązań, zarówno konstrukcyjnych, jak i użytkowych. Przykładem takiego innowacyjnego materiału są układy na bazie cieczy zagęszczanych ścinaniem (ang. STF – *shear thickening fluids*). Układy te, będące materiałem kompozytowym typu ceramika-polimer, wykazują nagły wzrost lepkości przy wzroście naprężeń ścinających. Cechę tę można wykorzystać między innymi do

ochrony ciała człowieka – przy produkcji ciekłych pancerzy dla przedstawicieli służb mundurowych lub ochraniaczy dla sportowców.

Mimo braku uniwersalnego mechanizmu zagęszczania ścinaniem i istnienia bardzo wielu parametrów wpływających na właściwości reologiczne cieczy zagęszczanych ścinaniem badania prowadzone w wielu ośrodkach naukowych na świecie, w tym w Katedrze Technologii Chemicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej pokazują jak szerokie jest ich zastosowanie. Przykładem obecnych zastosowań układów cieczy zagęszczanych ścinaniem są elementy amortyzatorów używane w przemyśle samochodowym. Ciecze zagęszczane ścinaniem znajdują również zastosowanie w impregnacji włókien p-aramidowych, takich jak np. Kevlar®, Twaron® czy Nomex®, z których wykonuje się kuloodporne kamizelki. Dodatek cieczy zagęszczanych ścinaniem zmniejsza masę i grubość kamizelek, dzięki czemu są one lżejsze i mniej sztywne, a tym samym wygodniejsze w użytkowaniu. Elastyczność zapewnia również możliwość pokrycia większej powierzchni ciała, w tym ruchomych łączy kończyn. Jednym z ciekawszych zastosowań cieczy zagęszczanych ścinaniem jest ich wykorzystanie w przemyśle sportowym i rehabilitacyjnym. Zastosowanie tego typu kompozytów na skalę przemysłową wymaga nie tylko znajomości czynników wewnętrznych takich jak: budowa chemiczna i masa molowa fazy ciągłej, a także kształt, wielkość, twardość i chropowatość powierzchni cząstek fazy stałej oraz ich udział objętościowy ale także czynników zewnętrznych do których zalicza się temperaturę, wilgotność i promieniowanie słoneczne. O ile w literaturze można znaleźć doniesienia na temat wpływu czynników wewnętrznych na właściwości kompozytów STF to brakuje informacji na temat wpływu czynników zewnętrznych. Tematyka cieczy zagęszczanych ścinaniem jest od wielu lat rozwijana w zespole Prof. Mikołaja Szafrana. Dotyczy ona projektowania, wytwarzania i zastosowania tego typu materiałów w wielu gałęziach współczesnej techniki. W tym właśnie obszarze wpisuje się recenzowana rozprawa, w której Doktorant podjął się trudnego tematu nad opracowaniem materiałów kompozytowych o zdolności do rozpraszania energii kinetycznej. Ze względu na wagę omawianego zagadnienia, wybór tematu opiniowanej rozprawy doktorskiej należy więc uznać za w pełni prawidłowy. W opinii recenzenta tematyka niniejszej pracy nie tylko, że jest wciąż aktualna lecz niezmiernie ważna z uwagi na potencjał aplikacyjny cieczy zagęszczanych ścinaniem i jednocześnie wpisuje się w nurt interdyscyplinarnych badań z zakresu inżynierii chemicznej i inżynierii materiałowej realizowanej w Katedrze Technologii Chemicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Przedłożona do recenzji praca doktorska została przygotowana pod merytoryczną opieką naukową prof. dr hab. inż. Mikołaja Szafrana jako

promotora oraz dr inż. Pawła Falkowskiego jako promotora pomocniczego. Postawiona w rozprawie doktorskiej teza jest właściwie sformułowana i słusznie zakłada, że 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. Cele badań opiniowanej rozprawy doktorskiej obejmowały:

- głębsze zrozumienie zależności pomiędzy składem płynów zagęszczanych ścinaniem i ich właściwościami reologicznymi a rzeczywistą zdolnością tych materiałów do rozpraszania energii kinetycznej,
- opracowanie, stabilnych w czasie płynów zagęszczanych ścinaniem, charakteryzujących się zwiększoną zdolnością do rozpraszania energii kinetycznej,
- zdefiniowanie wpływu najważniejszych czynników zewnętrznych takich jak temperatura, wilgoć oraz ekspozycja na promieniowanie słoneczne na właściwości opracowanych płynów zagęszczanych ścinaniem,
- weryfikacja użyteczności stanowiska do przeprowadzenia testów rozpraszania energii kinetycznej w układzie pomiarowym pręt-kielich, przeznaczonych do badania materiałów płynnych.

W mojej ocenie przyjęte przez Doktoranta główne założenia pracy były w pełni słuszne, zaś podstawowy cel i teza został sformułowany prawidłowo. Przedstawiona do recenzji praca doktorska jest napisana w języku polskim i ma typowy układ rozdziałów, na który składają się: część literaturowa i jej podsumowanie, cel, teza i zakres pracy, a ponadto część doświadczalna oraz podsumowanie i wnioski. Zdaniem recenzenta problematyka badawcza pracy jest niezwykle ważna ze względu na poruszone w niej nowe aspekty poznawcze i aplikacyjne.

## **2. Ocena merytoryczna rozprawy**

Rozprawa tradycyjnie podzielona została na część literaturową oraz część eksperymentalną. Udział części eksperymentalnej stanowi około 70% rozprawy. Część literaturowa poprzedzona jest streszczeniem w języku polskim i angielskim, wstępem po którym mgr inż. Radosław Artur Żurowski przedstawia stan wiedzy i dokonuje jego podsumowania, z którego wynika cel i teza pracy.

W części eksperymentalnej Doktorant szczegółowo opisał materiały i zastosowaną metodykę badań oraz wyniki badań własnych wraz z ich dyskusją, podsumowaniem i wnioskami. Spis literatury zawiera 242 pozycje literaturowe, z których dużą część stanowi literatura związana z szeroko rozumianą tematyką płynów zagęszczanych ścinaniem. Zdecydowaną większość stanowią najnowsze anglojęzyczne pozycje literaturowe związane z przedmiotem rozprawy, co świadczy o aktualności podjętej tematyki w skali światowej.

Na początku części literaturowej Autor przedstawił reologiczną klasyfikację płynów, z uwzględnieniem charakterystyki każdego z rodzajów. Opisano teorie, wyjaśniające zjawisko zagęszczania ścinaniem: teorię Reynoldsa, przemianę porządek - nieporządek, teorię flokulacji oraz teorię tworzenia się klastrów. W kolejnych podrozdziałach Doktorant opisał techniki pomiarowe stosowane przy ocenie właściwości reologicznych płynów zagęszczanych ścinaniem, a następnie czynniki wpływające na właściwości reologiczne płynów zagęszczanych ścinaniem. Następnie Pan mgr inż. Radosław Artur Żurowski opisał stabilność w czasie płynów zagęszczanych ścinaniem oraz potencjał aplikacyjny płynów zagęszczanych ścinaniem. Pod koniec części literaturowej Doktorant dokonał krytycznego podsumowania stanu wiedzy, z którego wynika cel i teza pracy. Oceniając całokształt części literaturowej rozprawy z całym przekonaniem stwierdzam, że dobór materiału w tej części pracy został przeprowadzony właściwie, a sposób jej przedstawienia oceniam jako klarowny i jasny. Opracowanie literaturowe zawiera najistotniejsze informacje, które pozwalają umieścić tematykę pracy na tle aktualnego stanu wiedzy. Stwierdzam, że część literaturowa jest napisana w sposób wzorcowy. Omawia ona wszystkie tematy istotne dla pracy w odpowiednich proporcjach.

Część doświadczalna rozprawy zawiera bardzo obszerne wyniki badań własnych Autora nad opracowaniem materiałów kompozytowych o zdolności do rozpraszania energii kinetycznej. Część doświadczalną Autor rozpoczął od opisu składników materiałowych użytych do wytworzenia materiałów do rozpraszania energii kinetycznej oraz charakterystyki metod badawczych wykorzystywanych w trakcie realizacji pracy. Wybór metod badawczych był dokonany w sposób adekwatny do założonych celów pracy. I tak do badań fazy stałej kompozytów Autor wyselekcjonował pięć rodzajów proszków krzemionkowych, różniących się między sobą morfologią cząstek oraz sposobem otrzymywania. W celu scharakteryzowania tych materiałów Doktorant wyznaczył ich gęstość rzeczywistą, gęstość nasypową, powierzchnię właściwą, ilość zanieczyszczeń i morfologię cząstek. Jako fazę

ciągłą Doktorant wytypował poli(glikol etylenowy) o średniej masie molowej  $400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  oraz poli(glikole propylenowe) o średniej masie molowej wynoszącej 425, 1000, 2000 i  $2700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Charakteryzacji cieczy dyspergującej Doktorant dokonał przez wyznaczenie ich lepkości, zawartości wody oraz rozkładu masy cząsteczkowej i stopnia dyspersyjności. Następnie opisał metodykę badań przy zastosowanie szeregu technik badawczych. Na podkreślenie zasługuje zastosowanie po raz pierwszy urządzenia do przeprowadzenia testów rozpraszania energii kinetycznej w układzie pomiarowym typu pręt-kielich. W tej części pracy znalazł się wyczerpujący opis metod eksperymentalnych, z których Doktorant korzystał realizując swoją pracę doktorską. W sposób prawidłowy dokonany został także dobór ilustracji i wzorów fizycznych odnoszących się do poszczególnych technik badawczych.

Kolejny rozdział „Wyniki i dyskusja wyników badań” podzielony jest na trzy obszerne podrozdziały, w których Autor wyczerpująco odpowiedział na bardzo słusznie sformułowane w rozprawie problemy przy projektowaniu, badaniu właściwości i aplikacji cieczy zagęszczanych ścinaniem:

- a) wpływ wybranych parametrów zastosowanych surowców na właściwości reologiczne i ochronne płynów zagęszczanych ścinaniem,
- b) stabilność właściwości reologicznych płynów zagęszczanych ścinaniem,
- c) wpływ czynników zewnętrznych na właściwości reologiczne płynów zagęszczanych ścinaniem.

Autor słusznie dobrał wybrane parametry zastosowanych surowców na właściwości reologiczne i ochronne płynów zagęszczanych ścinaniem. Były to: kształt i wielkość cząstek krzemionki, budowa chemiczna cieczy dyspergującej, masa molowa cieczy dyspergującej, udział objętościowy cząstek fazy stałej w kompozycie i wpływ energii kinetycznej uderzenia na właściwości ochronne płynów zagęszczanych ścinaniem. Realizując zaplanowane i dobrze przemyślane procedury Doktorant wykazał, że kształt cząstki istotnie wpływa na właściwości reologiczne płynów zagęszczanych ścinaniem i na tej podstawie wytypował proszki do dalszych badań, a także wykazał że zastosowanie krzemionki o sferycznym kształcie ułatwia reorganizację cieczy po ścinaniu, a także przyczynia się do tworzenia silnych wewnętrznych sieci wiązań w płynach zagęszczanych ścinaniem. Do oceny testów rozpraszania energii kinetycznej Autor zastosował unikatowy system pomiarowy typu pręt-kielich pozwalający mierzyć odpowiedź płynów bez ich enkapsulacji w osłonie polimerowej. Przeprowadzone badania pozwoliły także stwierdzić, że płyny zagęszczane ścinaniem zawierające krzemionkę sferyczną o najmniejszym rozmiarze cząstek charakteryzują się zdecydowanie większym

efektem zagęszczania ścinaniem oraz nieporównywalnie większą zdolnością do rozpraszania energii kinetycznej.

W kolejnym kroku Doktorant skupił się na określeniu stabilności parametrów reologicznych opracowanych płynów zagęszczanych ścinaniem w czasie 24 miesięcy od ich wytworzenia, co dotąd nie było opisywane w literaturze naukowej. Na podstawie wyników, z przeprowadzonych w sposób cykliczny pomiarów reologicznych Autor wykazał, że odpowiedni dobór surowców pozwala na uzyskanie płynów zagęszczanych ścinaniem o niemal niezmiennych właściwościach reologicznych w okresie 2 lat. W dalszej części pracy Autor wykazał, że najlepszymi parametrami użytkowymi charakteryzowały się płyny zagęszczane ścinaniem zawierające sferyczną nanokrzemionkę, o średniej wielkości cząstek około 120 nm, zdyspergowaną w poli(glikolu propylenowym) o średniej masie molowej wynoszącej  $425 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  oraz  $2700 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dokumentacja z tych badań została przedstawiona w pracy w sposób prawidłowy, co dobrze świadczy o opanowaniu warsztatu naukowego przez Doktoranta.

W kolejnych trzech ostatnich podrozdziałach „Wyników i dyskusji badań wyników” Autor zbadał wpływ czynników zewnętrznych na właściwości reologiczne i ochronne płynów zagęszczanych ścinaniem, a były to: temperatura, zawartość wody i fotostarzenie. Oceniając wpływ temperatury w zakresie  $5 - 65^{\circ}\text{C}$ , Doktorant stwierdził, że wzrost temperatury powoduje obniżenie efektu zagęszczania ścinaniem, a także słusznie wykazał, że zagadnienie to jest bardzo złożone i wzrost temperatury nie zawsze wiąże się z obniżaniem właściwości ochronnych płynów, a rzeczywista zdolność ochronna płynów STF zależy przede wszystkim od grubości zastosowanej warstwy materiału oraz energii kinetycznej uderzenia. Autor wykazał, że wpływ wody która uległa sorpcji z atmosfery jest jednoznacznie negatywny, przy czym płyny, w których fazę ciągłą stanowi poli(glikol propylenowy) o większej masie molowej są na obecność tego czynnika bardziej odporne. W ostatniej części pracy doświadczalnej Autor zbadał wpływ promieniowania słonecznego na właściwości użytkowe płynów zagęszczanych ścinaniem, który ocenił jako jednoznacznie negatywny, a metodami spektroskopowymi potwierdził degradację fazy ciągłej STF podczas procesu fotostarzenia, co powodowało znaczną utratę masy i przejście ze stanu płynnego w żel lub ciało stałe. Należy podkreślić, że brak jest w literaturze naukowej jakichkolwiek informacji, aby takie badania były wcześniej prowadzone.

Po obszernym, bo liczącym 10 stron, podsumowaniu wyników badań Doktorant sformułował wnioski. Zdaniem Recenzenta są one sformułowane prawidłowo. Wyniki zawarte w rozprawie są dobrze opracowane i udokumentowane, zawierają szereg

interesujących i ważnych informacji, zarówno z naukowego, jak i technologiczno-aplikacyjnego punktu widzenia. Oceniając część doświadczalną rozprawy z całym przekonaniem stwierdzam, że wykonane zostały badania, które pozwalają na wyciągnięcie głównych i bardzo dobrze udokumentowanych wniosków. Wszystkie eksperymenty zostały przeprowadzone bardzo starannie i prawidłowo, a interpretacja wyników nie budzi żadnych wątpliwości recenzenta. Obszerny materiał eksperymentalny, uzyskany w toku badań, poddany został przez Autora merytorycznej analizie, zaś wnioski świadczą o wysokim poziomie Jego dojrzałości badawczej i przenikliwości analitycznej. Zawarte we wstępie tezy badawcze zostały zweryfikowane poprawnie, a sposób opracowania wyników wskazuje na dużą wiedzę Autora w zakresie tematyki, jaką poruszył w swoim doktoracie. Zatem z pracy doktorskiej wyłania się obraz młodego naukowca posiadającego niemałe doświadczenie badawcze, posługującego się w sposób biegły nowoczesnymi technikami do wytwarzania i charakteryzowania materiałów kompozytowych do rozpraszania energii kinetycznej. Jego rozwój naukowy znajduje potwierdzenie w wielu publikacjach i udziale w konferencjach naukowych, a także, co jest bardzo ważne z aplikacyjnego punktu widzenia – w wielu patentach.

### **3. Główne osiągnięcia recenzowanej rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Radosława Artura Żurowskiego:**

- 3.1. Przede wszystkim aplikacyjny charakter pracy, którego efektem jest komercjalizacja polskiej technologii płynów zagęszczanych ścinaniem w przedsiębiorstwie Smart Fluid SA.
- 3.2. Opracowanie możliwie prostych, przyjaznych technologicznie i stabilnych w czasie płynów zagęszczanych ścinaniem, charakteryzujących się bardzo dobrymi właściwościami użytkowymi, w tym dużą zdolnością do rozpraszania energii kinetycznej.
- 3.3. Znaczący dorobek publikacyjny i patentowy wyników zawartych w rozprawie doktorskiej.
- 3.4. Zbadanie i wyjaśnienie wpływu najważniejszych czynników zewnętrznych, głównie zaadsorbowanej wody i wpływu promieniowania słonecznego, które dotychczas nie były opisywane w literaturze, na właściwości użytkowe płynów zagęszczanych ścinaniem.
- 3.5. Zrealizowanie trudnego, czasochłonnego i interdyscyplinarnego celu pracy.

#### **4. Uwagi i pytania do Doktoranta**

4.1. Fotografia na rys. 36, str. 104 powinna mieć lepszą jakość.

4.2. Czy będzie konstruowane urządzenie do pomiarów rozpraszania energii w płynach enkapsulowanych pozwalające na przeprowadzenie pomiarów przy energii uderzenia do 150 J. Porównanie wyników z płynów „czystych” i płynów enkapsulowanych miałyby duże znaczenie aplikacyjne.

4.3. Czy będzie badany wpływ temperatury na właściwości płynów zagęszczanych ścinaniem w zakresie temperatury poniżej 5°C?

Powyższe uwagi lub pytania mają charakter polemiczny i nie wpływają na wysoką ocenę pracy.

#### **5. Wniosek końcowy**

Recenzent pragnie z naciskiem podkreślić, że bardzo wysoko ocenia omawianą rozprawę doktorską. Wykazano bowiem, że możliwe jest wytworzenie dwuskładnikowych, przyjaznych technologicznie i stabilnych w czasie układów zagęszczanych ścinaniem, charakteryzujących się doskonałymi właściwościami użytkowymi, w tym dużą zdolnością do rozpraszania energii kinetycznej. W związku z tym przedstawione wyniki mają ogromny potencjał aplikacyjny. Zawierają także cenne informacje naukowe. Reasumując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa Pana mgr inż. Radosława Artura Żurowskiego pt.: „Materiały kompozytowe o zdolności do rozpraszania energii kinetycznej” spełnia wszystkie warunki stawiane przez art.13-ty ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dziennik Ustaw z dn. 14.03.2003 wraz z późniejszymi zmianami) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. - Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669, z późn. zm.), wnoszę więc do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pana mgr inż. Radosława Artura Żurowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

#### **Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie pracy:**

W ocenie recenzenta praca doktorska Pana mgr inż. Radosława Artura Żurowskiego prezentuje bardzo wysoki poziom merytoryczny, a przedstawione wyniki badań niosą w sobie ogromny potencjał aplikacyjny, co zostało wykazane na etapie komercjalizacji w



przedsiębiorstwie Smart Fluid SA. Na podkreślenie zasługuje także strona metodologiczna pracy, albowiem w trakcie jej realizacji dołożono wszelkich starań, aby uzyskać najwyższej jakości wyniki eksperymentalne, mając między innymi na uwadze wysoką dokładność i powtarzalność pomiarów. Ponadto Doktorant jest współautorem **21** publikacji naukowych z których **19** zostało opublikowanych w czasopismach ujętych w Journal Citation Reports o łącznym współczynniku oddziaływania **IF=59,288**. Jest to bardzo imponujący wskaźnik bibliometryczny. Do tego dochodzi współautorstwo **11** patentów i **1** zgłoszenia patentowego. Mając to na uwadze, wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o wyróżnienie pracy.

