

## STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

# Płyny zagęszczane ścinaniem i ich immobilizacja w matrycach polimerowych

**mgr inż. Marcin Kaczorowski**

Rozprawa doktorska zatytułowana „Płyny zagęszczane ścinaniem i ich immobilizacja w matrycach polimerowych” dotyczy trzech wątków badawczych:

- zastosowania glikoli oligo(oksypropylenowych) i oligo(oksybutylenowych) o gwiaździstej architekturze makrocząsteczki i różnych masach molowych jako fazy ciągłej płynów zagęszczanych ścinaniem;
- zastosowania dioctanów glikoli oligo(oksypropylenowych) o różnych masach molowych jako modyfikatorów właściwości reologicznych płynów zagęszczanych ścinaniem;
- opracowania nowej metody immobilizacji płynów zagęszczanych ścinaniem, polegającej na inicjowanej termicznie polimeryzacji dodanego do nich monomeru sieciującego prowadzącej do otrzymania organożelu.

Pierwszą część pracy stanowi przegląd literaturowy, który podzielono na trzy rozdziały dotyczące podstaw reologii, płynów zagęszczanych ścinaniem oraz polimerów o dendrytycznej architekturze makrocząsteczki. Płyny zagęszczane ścinaniem (ang. *shear thickening fluid*, STF), należące do grupy płynów nienewtonowskich, charakteryzują się tym, że pod wpływem przyłożonego do nich naprężenia ścinającego zachodzi wzrost ich lepkości. Niektóre z STF wykazują nieciągły wzrost lepkości, tzn. jest on skokowy i następuje po osiągnięciu krytycznej szybkości ścinania. Najczęściej spotykane płyny zagęszczane ścinaniem składają się z glikolu oligo(oksyetylenowego) (PEG) lub oligo(oksypropylenowego) (PPG) o budowie liniowej i rozproszonej w nim krzemionki. Otrzymywanie płynów zagęszczanych ścinaniem polega na mieszaniu tych dwóch składników (oraz ewentualnych dodatków), co jednak nie jest prostym procesem ze względu na występujące podczas mieszania zagęszczanie ścinaniem. Konieczne jest zastosowanie

odpowiednich warunków procesu, tj. podwyższonej temperatury, stopniowego dodawania fazy stałej czy użycia ultradźwięków pozwalających na rozbitcie powstających aglomeratów krzemionki. Ważnym parametrem reologicznym jest skok lepkości, czyli różnica wartości lepkości przed i po wystąpieniu zagęszczania ścinaniem. Im skok lepkości większy, tym silniejszy efekt zagęszczania ścinaniem. Skok lepkości najczęściej zwiększa się poprzez zwiększenie stężenia fazy stałej, co podnosi gęstość STF, jak również może wydłużać czas potrzebny na jego otrzymanie. Na właściwości reologiczne płynów zagęszczanych ścinaniem wpływ mają również parametry związane z fazą ciągłą, czyli rodzaj i masa molowa glikolu oligo(oksyalkilenowego) oraz rodzaj grup końcowych. Wiadomo również, że za stabilność zawiesin krzemionki odpowiedzialne są wiązania wodorowe tworzące się między końcowymi grupami hydroksylowymi cząsteczek fazy ciągłej oraz silanolowymi grupami z powierzchni krzemionki. Zaadsorbowana na powierzchni cząstek fazy stałej warstwa cząsteczek glikolu oligo(oksyalkilenowego) pełni rolę stabilizującą i zapobiega żelowaniu układu. Jeżeli zastosuje się oligomer z końcowymi grupami metoksyłowymi (niezdolnymi do tworzenia silnych wiązań wodorowych), otrzymane zawiesiny stają się niestabilne i są rozrzedzane ścinaniem. Na tej podstawie można przypuszczać, że zastosowanie jako fazy ciągłej STF glikoli oligo(oksyalkilenowych) o dendrytycznej budowie cząsteczki może wpływać na właściwości reologiczne. Po pierwsze, polimery o budowie dendrytycznej charakteryzują się mniejszą lepkością niż ich liniowe analogi ze względu na mniejszą średnicę kłębka polimerowego. Po drugie, posiadają one więcej grup końcowych, przez co mogą wytworzyć więcej oddziaływań między sobą oraz z powierzchnią krzemionki. Do tej pory wpływ architektury łańcucha na właściwości reologiczne STF nie został dokładnie zbadany. Nie ma też w literaturze żadnych doniesień o płynach zagęszczanych ścinaniem opartych na glikolach oligo(oksybutylenowych). Mogą one stanowić dobrą alternatywę dla powszechnie używanych PEG i PPG ze względu na większą hydrofobowość. Większa hydrofobowość jest związana z mniejszą skłonnością do chłonięcia z otoczenia wody, która powoduje zmniejszenie skoku lepkości. Nie zbadano również, jak dotąd, zastosowania diestrow glikoli oligo(oksyalkilenowych) jako modyfikatorów STF. Grupy estrowe z tego typu związków są w stanie oddziaływać za pośrednictwem wiązań wodorowych z powierzchnią krzemionki oraz cząsteczkami niemodyfikowanego glikolu oligo(oksyalkilenowego), co może wpłynąć na właściwości reologiczne zawiesiny. Ważnym problemem badawczym jest również immobilizacja płynów zagęszczanych ścinaniem. STF płyną pod wpływem grawitacji, co prowadzi do ich akumulacji w dolnych częściach zawierających je wyrobów lub ich wypływu w przypadku przebicia. Stosowane najczęściej metody immobilizacji, takie jak

nasączenie pianek lub tkanin oraz napełnianie cienkościennych pojemników, nie zawsze zabezpieczają przed tymi zjawiskami, a zatem istnieje konieczność poszukiwania skuteczniejszych metod.

Pierwszy rozdział części badawczej poświęcony jest zastosowaniu glikoli oligo(oksypropylenowych) i oligo(oksybutylenowych) o gwiazdzistej architekturze makrocząsteczki jako fazy ciągłej zawiesin zawierających 20%<sub>wag.</sub> krzemionki. W ramach badań przeprowadzono syntezy oligomerów liniowych oraz oligomerów gwiazdzistych o różnej liczbie ramion (od 3 do 15) i różnych masach molowych (400-4000 g/mol). Jako rdzenie oligomerów gwiazdzistych stosowano trimetylolopropan, di(trimetylolopropan) oraz silnie rozgałęziony oligoglicydol. Produkty scharakteryzowano za pomocą spektroskopii NMR oraz spektrometrii mas MALDI-ToF. Otrzymane oligomery zastosowano do otrzymania zawiesin krzemionki. Przeprowadzono pomiary reologiczne zawiesin, otrzymując ich krzywe lepkości (lepkość w funkcji szybkości ścinania). Badania wykazały, że zastosowanie gwiazdzistych oligomerów pozwala na otrzymanie STF o znacznie większym skoku lepkości niż STF oparte na liniowych analogach. W przypadku zawiesin na bazie gwiazdzistych oligoglikoli z makrordzeniem oligoglicydylowym uzyskano skoki lepkości nawet ponad 30-krotnie większe niż w przypadku zawiesin na bazie ich liniowych odpowiedników. Stwierdzono również, że zawiesiny na bazie glikoli oligo(oksybutylenowych) mają podobne do zawiesin opartych na PPG właściwości reologiczne, zatem mogą być stosowane jako ich zamienniki np. w materiałach narażonych na kontakt z wilgocią.

Drugi wątek badawczy dotyczył zastosowania dioctanów glikoli oligo(oksypropylenowych) jako modyfikatorów płynów zagęszczanych ścinaniem. Zsyntezowano dioctany o trzech średnich masach molowych: ok. 510, 1080 i 2080 g/mol. Produkty scharakteryzowano stosując spektroskopię NMR, spektrometrię mas MALDI-ToF oraz spektroskopię FTIR. Otrzymane związki zastosowano jako modyfikatory właściwości reologicznych zawiesin krzemionki w glikolu oligo(oksypropylenowym) o masie molowej 425 g/mol. Przeprowadzone badania reologiczne wykazały, że w zależności od masy molowej stosowanego dioctanu, różny jego dodatek wzmacnia właściwości zagęszczania ścinaniem (tzn. następuje wzrost skoku lepkości), ale dla wszystkich modyfikatorów 1% dodatek zwiększał wartość skoku lepkości o ok. 100%. Największy wzrost skoku lepkości zaobserwowano dla płynu zagęszczanego ścinaniem z 15% dodatkiem dioctanu glikolu oligo(oksypropylenowego) o masie molowej 2080 g/mol, co jest zapewne związane z nakładaniem się dwóch efektów: wpływu końcowych grup karbonylowych oraz długiego

łańcucha polimerowego. Wartość skoku lepkości takiej modyfikowanej zawiesiny wzrosła o ponad 400% w stosunku do zawiesiny niemodyfikowanej. Zbyt duża zawartość modyfikatorów (zależnie od masy molowej modyfikatora  $\geq 20$  lub  $\geq 30\%$ ) prowadziła do otrzymania zawiesin rozrzedzanych ścinaniem. Bazując na tej obserwacji oraz przeprowadzonej z użyciem spektroskopii FTIR analizie siły wiązań wodorowych między składnikami zawiesin stwierdzono, że za stabilizowanie zawiesiny krzemionki odpowiedzialne są głównie cząsteczki niemodyfikowanego PPG, które są w stanie tworzyć najsilniejsze wiązania wodorowe. Z badań wynika, że efekt zagęszczania ścinaniem można wzmocnić poprzez osłabienie oddziaływań pomiędzy fazą ciekłą a fazą stałą (dodając dioctany PPG, tworzące słabe oddziaływania), ale tylko do pewnego progu, po przekroczeniu którego zawiesina staje się niestabilna. Podsumowując, otrzymane modyfikatory są proste w syntezie, a ich niewielki dodatek (nawet rzędu 1%) istotnie zwiększa skok lepkości.

Trzeci rozdział części badawczej poświęcono badaniom nad immobilizacją płynów zagęszczanych ścinaniem opartych na glikolu oligo(oksypropylenowym) o masie molowej 400 g/mol zawierających 20%<sub>wag.</sub> krzemionki i 1-20%<sub>wag.</sub> monomeru – diakrylanu glikolu oligo(oksypropylenowego). Metoda polegała na dozowaniu mieszaniny do rozgrzanego oleju silikonowego, w wyniku czego tworzyły się krople płynu zagęszczanego ścinaniem zawieszony w oleju. W podwyższonej temperaturze zawarty w kroplach inicjator rozpoczynał polimeryzację, co prowadziło do sieciowania diakrylanu. Utworzona sieć polimerowa immobilizowała płyn zagęszczany ścinaniem w postaci cząstek organożelu o wymiarach 0,5-2,5 mm. Otrzymane cząstki charakteryzują się dużą stabilnością, nie wykazują skłonności do rozpyływania się lub aglomeracji i są łatwe do przygotowania. Próbkę organożelu poddano badaniom oscylacyjnym. Na podstawie otrzymanych zależności  $G'$  i  $G''$  (moduły zachowawczy i stratności) od odkształcenia i częstości kątowej stwierdzono, że po przyłożeniu naprężenia do próbki zachodzi przebudowa jej wewnętrznej struktury, która jest prawdopodobnie związana z wystąpieniem zagęszczania ścinaniem. Zależność  $G'$  oraz  $G''$  od odkształcenia jest różna dla samego elastomeru PUR i kompozytów elastomer PUR:organożel, co wskazuje na odmienną reakcję tych materiałów na przyłożone naprężenie. Otrzymane cząstki organożelu użyto jako fazę rozproszoną kompozytów o osnowie elastomeru poliuretanowego. Przygotowano kompozyty o zawartości organożelu od 25 do 50%<sub>wag.</sub> i zbadano ich zdolność do absorpcji siły uderzenia. Zarejestrowana przez przyrząd pomiarowy siła uderzenia przenoszona na sensometr była nawet o ponad 40% mniejsza dla kompozytu elastomer PUR:organożel niż dla czystego elastomeru poliuretanowego. Podsumowując, przeprowadzone badania wykazały, że opracowana metoda pozwala na

skuteczne immobilizowanie płynu zagęszczonego ścinaniem przy zachowaniu jego zdolności do rozpraszania siły uderzenia. Otrzymany organożel zawierający STF jest trwały i można go w łatwy sposób zastosować jako składnik kompozytu o osnowie z elastomeru poliuretanowego.

**Słowa kluczowe:** płyny zagęszczane ścinaniem; gwiaździste polietery; kompozyty; modyfikatory właściwości reologicznych; absorpcja siły uderzenia