

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Badania procesów fizykochemicznych zachodzących w płynach zagęszczanych ścinaniem stosowanych w materiałach do absorpcji energii

Płyny zagęszczane ścinaniem (ang. *shear thickening fluid*, STF), zwyczajowo nazywane również dylatancyjnymi, są przykładem inteligentnego materiału zmieniającego swoje właściwości w zależności od bodźca zewnętrznego. Charakteryzuje je gwałtowny wzrost lepkości po przekroczeniu granicznej szybkości ścinania i jej powrót do wartości początkowej po ustaniu działania naprężenia. Wykorzystanie tego zjawiska zapewnia ogromny potencjał aplikacyjny, ale stwarza również szereg problemów w procesie ich otrzymywania. Wzrost wartości lepkości w trakcie homogenizacji komponentów STF powoduje trudności w uzyskaniu jednorodnej zawiesiny. Z drugiej strony zwiększenie lepkości takiego układu na skutek ingerencji mechanicznej np. uderzenia można wykorzystać w opracowywaniu struktur o zdolności do absorpcji energii. Zastosowanie STF do wytwarzania np. ochraniaczy sportowych gwarantuje wysoki poziom ochrony, ale również zapewnia jego użytkownikowi duży komfort z uwagi na elastyczność takiego materiału i stosunkowo niedużą grubość.

Chcąc z sukcesem opracować i wdrożyć produkty na bazie płynów dylatancyjnych niezbędne jest zrozumienie wszystkich prawidłowości związanych z otrzymywaniem, modyfikowaniem, konfekcjonowaniem, przechowywaniem i obróbką STF. Z tego powodu, celem niniejszej pracy doktorskiej były badania procesów fizykochemicznych zachodzących w płynach zagęszczanych ścinaniem stosowanych w materiałach do absorpcji energii.

Badania rozpoczęto od wyboru płynu referencyjnego spełniającego dwa założenia. Po pierwsze powinien charakteryzować się wyraźnym skokiem dylatancyjnym, ale jednocześnie stosunkowo małą lepkością przy niskich szybkościach ścinania umożliwiającą wykonanie szeregu badań. Drugim wymogiem była jak największa wartość absorpcji energii. W tym celu przygotowano i zbadano zawiesiny oparte o 3 rodzaje krzemionki o różnej wielkości cząstek,

którą wprowadzano do glikoli oligo(oksypropylenowych) różniących się masą molową. Na podstawie wyników badań absorpcji uderzenia wybrano płyn modelowy na bazie krzemionki o średnim rozmiarze cząstek 100 nm i glikolu oligo(oksypropylenowym) o ciężarze cząsteczkowym 1000 w stosunku objętościowym 1:1. Następnie tak wyselekcjonowany układ referencyjny poddano licznym badaniom i modyfikacjom jego składu.

W pierwszej kolejności, stosując metodę szerokopasmowej spektroskopii impedancyjnej sprawdzono jaki wpływ na dynamikę molekularną oligomerowej osnowy ma obecność krzemionki. Badania te wykazały, iż tlenek krzemu powoduje blokowanie ruchów łańcuchów oligomerowych rozdzielając ruchy translacyjne od oscylacyjnych, co może tłumaczyć występowanie zjawiska zagęszczania ścinaniem na skutek naprężenia.

Następnie przeprowadzono analizę termogravimetryczną sprzężoną ze spektrometrią mas. Badanie to pozwoliło określić warunki brzegowe otrzymywania i pracy z zawiesiną referencyjną. Okazało się, że gwałtowny rozpad termiczny mieszaniny złożonej z glikolu oligo(oksypropylenowego) o masie molowej 1000 g/mol i krzemionki o średnim rozmiarze cząstek wynoszącym 100 nm następuje w temperaturze powyżej 200 °C.

Analiza procesu destabilizacji wykazała, że zawiesina referencyjna nie wykazuje tendencji do aglomeracji. Można ją określić jako stabilną przez minimum 7 miesięcy.

Przeprowadzono także pomiary z wykorzystaniem reometru rotacyjnego. Określono charakterystykę reologiczną w oparciu o badanie lepkości w funkcji szybkości ścinania w zakresie temperatury 0 °C – 90 °C, tzw. test pełzania i powrotu, test interwałowy oraz pomiary oscylacyjne. Na tej podstawie stwierdzono, iż zawiesina referencyjna miała charakter nienewtonowski zagęszczany ścinaniem, a jej efekt dylatacyjny o wartości 1 255 Pa·s zaczynał się przy szybkości ścinania wynoszącej około 10 s⁻¹. Dodatkowo płyn ten charakteryzował się małą lepkością przy niskich szybkościach ścinania (około 35 Pa·s), co umożliwia stosunkowo łatwe jej zastosowanie w praktyce. Zaobserwowano także, że efekt zagęszczania ścinaniem maleje wraz ze wzrostem temperatury i zanika w temperaturze powyżej 70 °C. Badania oscylacyjne i test pełzania wykazały, że zawiesina referencyjna

wykazuje przewagę cech lepkich nad sprężystymi oraz szybki powrót do stanu początkowego po ustaniu przyłożonego do niej naprężenia.

Osobny rozdział poświęcono opisowi wpływu obecności innych proszków ceramicznych tj. Al_2O_3 , ZrO_2 , ZnO i CaCO_3 na właściwości reologiczne referencyjnego STF. Sprawdzono również czy możliwe jest otrzymanie płynu zagęszczanego ścinaniem bez udziału SiO_2 . Jak pokazały badania istnieje szereg czynników wpływających na właściwości reologiczne zawiesin. Wśród nich można wyróżnić wielkość i kształt cząstek proszku, zawartość fazy stałej czy budowę osnowy oligomerowej. Otrzymanie STF na bazie „czystego” Al_2O_3 , ZrO_2 , ZnO lub CaCO_3 było praktycznie niemożliwe. Udało się to tylko w kilku przypadkach, a efekt zagęszczania ścinaniem w porównaniu do skoku dylatancyjnego mieszaniny modelowej był niewielki. Ponadto próbki te charakteryzujące się zjawiskiem zagęszczania ścinaniem sedymentowały lub miały bardzo dużą lepkość początkową, co ogranicza ich zastosowanie w praktyce.

Przeprowadzone badania jednoznacznie wykazały, iż podwyższona temperatura osłabia efekt zagęszczania ścinaniem STF. W pracy zawarto wyniki badań nad ograniczeniem tego zjawiska. Zaproponowano zastosowanie grafitu ekspandowanego jako materiału o dużym współczynniku przewodzenia ciepła. Jak się okazało użycie grafitu spowodowało nie tylko wzrost przewodnictwa cieplnego, ograniczenie negatywnego wpływu temperatury na właściwości reologiczne, ale również zwiększenie stopnia absorpcji energii wraz ze wzrostem temperatury od 25 °C do 50 °C.

Słowa kluczowe: płyny zagęszczane ścinaniem, reologia, absorpcja energii, materiały kompozytowe