

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Karola Krzysztofa Zalewskiego zatytułowanej:
**„Kompozycje wybuchowe z lepiszczami polimerowymi utwardzanymi chemicznie –
modyfikacja oddziaływań międzyfazowych oraz badanie właściwości”**

Podstawa wykonania recenzji

Podstawa prawna: zgodna ze stanem prawnym, określonym w art. 13 ust. 1 Ustawy z dn. 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (t. J. Dz. U. z 2017 r., poz. 1789 z późn. zm).

Recenzja została sporządzona na zlecenie Dziekana Wydziału Nowych Technologii i Chemii, Wojskowej Akademii Technicznej prof. dr hab. inż. Krzysztofa Czupryńskiego z dn. 22 marca 2024 r.

Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Karola Krzysztofa Zalewskiego, która była realizowana na Wydziale Nowych Technologii i Chemii, Wojskowej Akademii Technicznej. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Waldemar Trzciniński, a promotorem pomocniczym dr inż. Zbigniew Chyłek.

Wybór tematu i określenie problematyki badawczej

Amunicja o zmniejszonej wrażliwości na przypadkową detonację (amunicja niewrażliwa, IM) stała się głównym przedmiotem zainteresowania przy opracowywaniu nowych materiałów wybuchowych. Kwestie bezpieczeństwa związane z przechowywaniem, obsługą i transportem broni doprowadziły do wprowadzenia materiałów wybuchowych wiązanych polimerami (PBX), w których składniki wybuchowe są połączone ze sobą polimerowym spoiwem, tworząc elastyczną kompozycję, która jest mniej podatna na wstrząsy i inne bodźce. Rodzaj spoiwa i skład PBX determinują właściwości produktu wybuchowego. Ważne jest, aby system był zoptymalizowany tak, aby zapewnić maksymalną wydajność, przy jednoczesnym zachowaniu odpowiedniej wrażliwości, a co za tym idzie bezpieczeństwa.

Systemy spoiw zostały pierwotnie opracowane do stosowania z paliwami raketowymi i opierały się na szeregu polimerów, w tym polisiarczkach, polistyrenach, żywicach epoksydowych i poliuretanach. Późniejszy transfer tej technologii do zastosowań wybuchowych w postaci materiałów wybuchowych wiązanych polimerami zakończył się sukcesem. Najpopularniejsze systemy spoiw w obecnych PBX-ach są na bazie poliuretanu i zawierają plastyfikatory i inne związki, które zmieniają przetwarzalność, właściwości mechaniczne i stabilność chemiczną.

Tematyka amunicji o zmniejszonej wrażliwości na przypadkową detonację jest od wielu lat rozwijana na Wydziale Nowych Technologii i Chemii, Wojskowej Akademii Technicznej w zespole prof. Waldemara Trzcinińskiego. Dotyczy ona wytwarzania i zastosowania tego typu materiałów w wielu wyrobach wojskowych. W tym właśnie obszarze wpisuje się recenzowana rozprawa, w której Doktorant podjął się trudnego tematu otrzymania nowej kompozycji PBX. Celem pracy doktorskiej było opracowanie i wytworzenie przeznaczonych do elaboracji metodą odlewania kompozycji PBX, w tym małowrażliwej kompozycji ze sferoidalnym NTO,

zawierających łatwo dostępne i tanie związki wiążące z grupy niejonowych surfaktantów, których parametry użytkowe byłyby porównywalne z parametrami odlewanych kompozycji wybuchowych obecnie stosowanych w polskim przemyśle zbrojeniowym.

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 materiałów wybuchowych wiązanych polimerami (PBX).

W mojej ocenie przyjęte przez Doktoranta główne założenia pracy były w pełni słuszne, zaś podstawowy cel i teza został sformułowany prawidłowo. Zdaniem recenzenta problematyka badawcza pracy jest niezwykle ważna ze względu na poruszone w niej nowe aspekty poznawcze i aplikacyjne.

Struktura i strona edytorska rozprawy

Pod względem formalnym praca ma klasyczny układ treści. Rozprawa doktorska zawiera stronę tytułową z wszystkimi istotnymi danymi, streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz skrótów i symboli użytych w pracy, spis treści, część literaturową, tezę i cele pracy, badania własne i dyskusję wyników zawierającą również część eksperymentalną, podsumowanie razem z wnioskami oraz bibliografię.

Rozprawa doktorska liczy 137 stron, zawiera 83 rysunki i 74 tabele, które są udokumentowaniem przeprowadzonych badań. Cytowana literatura obejmuje 124 pozycje właściwie dobrane i związane z tematyką rozprawy. Struktura pracy jest przejrzysta i spójna, dobrze koreluje z koncepcją i zakresem wykonywanych badań. Pod względem edytorskim, stwierdzam, że praca została napisana poprawnie. Pojawiają się rzadko błędy edytorskie, których nawet nie wymieniam i które nie umniejszają wartości pracy. Podsumowując, zaprezentowana struktura pracy w pełni odpowiada oczekiwaniom stawianym rozprawom doktorskim.

Ocena merytoryczna pracy

Tytuł rozprawy odpowiada zaprezentowanym wynikom badań. W części literaturowej w pierwszym rozdziale Doktorant omówił kompozycje wybuchowe z lepiszczem polimerowym utwardzonym chemicznie. Przedstawił zarys historyczny rozwoju kompozycji PBX, podział i charakterystykę kompozycji PBX pod kątem postaci użytkowej i wynikającego z tego sposobu elaboracji. Doktorant w rozdziale tym skupił się na składnikach, ich roli w kompozycji PBX oraz wymaganiom im stawianym. Porównał obecnie stosowane składniki z alternatywnymi będącymi aktualnie na etapie badań. Zostały omówione kruszące materiały wybuchowe, polimery, plastyfikatory, związki utwardzające i sieciujące, katalizatory, paliwa metaliczne, utleniacze, przeciwutleniacze oraz związki zwilżające i wiążące. W dalszej części tego rozdziału Doktorant przedstawił przegląd opisywanych w literaturze kompozycji wybuchowych z lepiszczem polibutadienowym i polisiloksanowym.

W drugim rozdziale części literaturowej Doktorant opisał mechanizm działania związków wiążących na granicy faz krystalicznego materiału wybuchowego i lepiszcza polimerowego. Zwraca w nim uwagę, że fundamentalnym czynnikiem decydującym o skuteczności substancji mającej pełnić rolę związku wiążącego jest jego budowa chemiczna. Podstawowym czynnikiem, który należy wziąć pod uwagę przy doborze związku wiążącego jest jego polarność, która powinna być tak dobrana, aby związek ten nie był zbyt dobrze rozpuszczalny w lepiszczu, ponieważ prowadzi to do zmniejszonej adsorpcji na kryształach. Związek wiążący musi także posiadać w swojej strukturze reaktywne grupy funkcyjne, które pośrednio lub bezpośrednio uczestniczą w procesie utwardzania. Doktorant stwierdza, że popularnym rozwiązaniem jest wykorzystanie związków zawierających grupy hydroksylowe, które podobnie jak grupy hydroksylowe w HTPB reagują z grupami izocyjanianowymi, co prowadzi

do powstania grup uretanowych. Dodaje także, że decydujący wpływ na skuteczność adsorpcji związku wiążącego na kryształach ma powstawanie wiązań wodorowych oraz oddziaływania dipol-dipol. W dalszej części tego rozdziału autor przedstawił metody stosowane do oceny skuteczności środków wiążących. Przedstawił opisane w literaturze przykłady badań oddziaływań międzyfazowych w kompozycjach wybuchowych i paliwach raketowych za pomocą rejestrowania zmian w widmie IR. Doktorant wymienia także inne metody takie jak: badanie wpływu obecności związku wiążącego na właściwości mechaniczne próbki, techniki mikroskopowe takie jak SEM (scanning electron microscopy), spektroskopia NMR (nuclear magnetic resonance) oraz XPS (X-ray photoelectron spectroscopy).

Oceniając całość kształtu 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.

Kolejna część pracy to teza i cele pracy. Doktorant sformułował następującą tezę: możliwe jest opracowanie i wytworzenie przeznaczonych do elaboracji metodą odlewania kompozycji PBX, w tym małowrażliwej kompozycji ze sferoidalnym NTO, zawierających łatwo dostępne i tanie związki wiążące z grupy niejonowych surfaktantów, których parametry użytkowe będą porównywalne z parametrami odlewanych kompozycji wybuchowych obecnie stosowanych w polskim przemyśle zbrojeniowym.

Aby udowodnić powyższą tezę Doktorant sformułował następujące cele pracy:

- wytypowanie i optymalizacja procesu utwardzania polimerowego lepiszcza przeznaczonego do zastosowania w kompozycjach PBX,
- dobór związku wiążącego o najlepszych zdolnościach wiążących w układach zawierających wytypowane wcześniej lepiszcze oraz krystaliczny materiał wybuchowy,
- optymalizacja składów kompozycji PBX z wykorzystaniem programu do obliczeń termodynamicznych,
- wytworzenie niewielkich ilości wybranych kompozycji PBX na potrzeby badań wrażliwości na bodźce mechaniczne,
- wytworzenie wybranych kompozycji PBX w skali wielkolaboratoryjnej z wykorzystaniem mieszalnika planetarnego na potrzeby badań parametrów detonacyjnych oraz badań wrażliwości w większej skali.

Kolejne rozdziały zawierają opisy przeprowadzonych badań własnych i dyskusję uzyskanych wyników. Pierwszy rozdział w tej części rozprawy zatytułowany jest „Optymalizacja procesu utwardzania lepiszczy polimerowych”. Celem przeprowadzonych badań miało być określenie wpływu różnych czynników na proces utwardzania zaproponowanych układów polimerowych, które mogłyby pełnić rolę lepiszczy w kompozycjach wybuchowych PBX. Badania przeprowadzono na układach polibutadienowych i układach polisiloksanowych. W tym etapie badano wpływ temperatury na lepkość dynamiczną, wpływ ilości dodatku katalizatora na kinetykę procesu utwardzania za pomocą różnych związków utwardzających oraz wpływ wypełniacza wysokoenergetycznego na reakcję utwardzania.

Zbadano zależność temperaturową stałych szybkości reakcji utwardzania HTPB oraz wyznaczono stałe charakterystyczne dla badanego procesu tj. stałe szybkości reakcji, energię aktywacji oraz termodynamiczne funkcje stanu: entalpię, entropię oraz entalpię swobodną aktywacji. **W tym miejscu rodzi się pytanie czy uzyskane powyższe wielkości pomocne były przy realizacji dalszych etapów pracy, czy były wykorzystane, a jeżeli tak to w jaki sposób?**

Doktorant wykluczył z dalszych badań oddziaływań międzyfazowych w kompozycjach wybuchowych, próbki zawierające HTPDMS utwardzane za pomocą TEOS, ponieważ

wykazywały się trudniejszą do kontroli reakcją utwardzania wymagającą stosowania dużej ilości dodatku katalizatora oraz z powodu niskiej lepkości początkowej lepiszcza co powodowało zjawisko sedymentacji stałego wypełniacza. **Dlaczego, wobec tego nie zmniejszono ilości lepiszcza w stosunku do RDX co wyeliminowałoby sedymentację wypełniacza i wpłynęłoby na podwyższenie parametrów wybuchowych otrzymanego PBX?**

Uzyskane wyniki umożliwiły Doktorantowi wytypowanie optymalnych składów lepiszcza i warunków utwardzania, które wykorzystał w badaniach oddziaływań międzyfazowych w małej skali oraz do wytworzenia kompozycji PBX w skali wielkolaboratoryjnej.

Drugi rozdział badań własnych zatytułowany „Badania oddziaływań międzyfazowych w kompozycjach wybuchowych” poświęcony został badaniom, które miały na celu określenie możliwości zastosowania dostępnych komercyjnie surfaktantów jako związków wiążących w kompozycjach PBX. Były one kontynuacją badań rozpoczętych w pierwszym rozdziale poświęconych optymalizacji procesu utwardzania lepiszczy polimerowych. Składy badanych próbek zostały rozszerzone o dodatek związków wiążących w celu poprawy oddziaływań międzyfazowych. Doktorant badał wpływ obecności różnych związków, o potwierdzonej lub zakładanej aktywności wiążącej, na proces utwardzania lepiszcza. Jako związek odniesienia w badaniach wybrał DHE, którego stosowanie w kompozycjach wybuchowych potwierdzają dane literaturowe. W badaniach Doktorant zastosował wiskozymetr rotacyjny z płaszczem grzewczym. Na początku Doktorant sprawdził działanie DHE dodając do próbek kompozycji PBX różne ilości środka wiążącego. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdził, że zauważone przesunięcia krzywych lepkości w stronę większych wartości w miarę zwiększenia zawartości DHE oraz zmianie RDX na drobniejsze kryształy świadczy o dobrych właściwościach wiążących DHE.

Znając wpływ związku wiążącego o potwierdzonej skuteczności na proces utwardzania HTPB z RDX analogiczne badania Doktorant przeprowadził dla próbek zawierających dodatek innych związków mogących wpływać na oddziaływania międzyfazowe ((Tetronic 90R4, Rokwin 80, Rokafenol N3, Rokamin SR5). Zauważył występujące podobnie jak dla analogicznych próbek z DHE przesunięcie krzywej lepkości w stronę większych wartości dla Rokaminu SR5 oraz Rokafenolu N3 ale efekt ten był słabszy.

W kolejnych badaniach Doktorant próbował określić jakościowo i ilościowo wpływ dodatku związków wiążących na pasma charakterystyczne w widmie FTIR ATR krystalicznego RDX. Zarówno w przypadku analizy widm próbek z DHE jak i z wybranymi surfaktantami Doktorant nie zauważył wpływu tych związków na widmo FTIR oraz stwierdził, że na podstawie wyników dekonwolucji widm nie da się wysunąć jednoznacznych wniosków co do wpływu związków wiążących na kształt i położenie pasm absorpcji grup nitrowych RDX.

O wpływie środków wiążących przede wszystkim mówią nam właściwości mechaniczne otrzymywanych kompozycji. Dlaczego Doktorant nie przeprowadził takich badań np. na maszynie wytrzymałościowej lub nie poddał analizie DMA próbek wytworzonych kompozycji?

W toku dalszych badań opisanych w kolejnym rozdziale Doktorant podjął kilka prób zastosowania dostępnych komercyjnie układów polisiloksanowych utwardzanych chemicznie w kompozycjach wybuchowych przeznaczonych do różnych zastosowań. Doktorant otrzymał i oceniał właściwości i przydatność następujących wyrobów: kompozycje wybuchowe w formie granulatu do prasowania, kompozycje termobaryczne i pancerze reaktywne z proszkiem wolframu. W wyniku przeprowadzonych badań Doktorant ocenił, że w przypadku kompozycji wybuchowej w formie granulatu do prasowania zawierającej silikon dentystyczny obecność lepiszcza polisiloksanowego przełożyła się na niską jakość ładunków prasowanych oraz niższą gęstość w porównaniu do analogicznej kompozycji z fluoropolimerem. W przypadku badań kompozycji termobarycznych jak i kompozycji z proszkiem wolframu obecność silikonu

przełożyła się na niekorzystne właściwości reologiczne co znacznie utrudniło proces ich elaboracji i zwiększyło szansę na wystąpienie defektów obniżających gęstość ładunków. Stwierdził także, że dodatkowo, generowana w czasie detonacji krzemionka ma niekorzystny wpływ na parametry detonacyjne takie jak prędkość detonacji i charakterystyki fali podmuchowej.

Kolejny rozdział badań własnych zatytułowany „Badania właściwości kompozycji wybuchowych z HTPB” poświęcony został badaniom, które miały na celu określenie właściwości wytworzonych w skali wielkolaboratoryjnej kompozycji wybuchowych zawierających lepsze polimerowe z HTPB o składzie wytypowanym w toku wcześniejszych badań. W pierwszej kolejności dokonano optymalizacji składu kompozycji w skali laboratoryjnej takich jak: proporcje frakcji wysokoenergetycznego wypełniacza, ilość lepszca, zawartości plastyfikatora w lepszczu oraz ilość stosowanego związku wiążącego pod kątem gęstości, twardości i właściwości reologicznych. Następnie badania rozszerzono o obliczenia teoretyczne z wykorzystaniem programu CHEETAH. Dla wybranej kompozycji uwzględniając różną zawartość RDX oraz gęstość kompozycji Doktorant dokonał ilościowej analizy następujących parametrów: ciśnienia detonacji p_{CJ} , prędkości detonacji D , energii detonacji E_0 i temperatury detonacji T_{CJ} . W końcu Doktorant przystąpił do wytworzenia i zbadania właściwości kompozycji wybuchowych w skali wielkolaboratoryjnej. Na potrzeby badań wytworzył i określił właściwości trzech kompozycji wybuchowych z lepszczem bazującym na HTPB zawierających krystaliczny RDX, krystaliczny HMX oraz mieszaninę krystalicznego HMX ze sferoidalnym NTO. W toku prowadzonych prac Doktorant zbadał następujące właściwości otrzymanych kompozycji: twardość, gęstość, wrażliwość na bodźce mechaniczne, prędkość detonacji, ciśnienie detonacji, wrażliwość na falę uderzeniową (test szczelinowy) oraz określił m. in. parametry równania JWL dla produktów detonacji i energię Gurneya na podstawie testu cylindrycznego. Ponadto dla kompozycji z NTO określił wrażliwość na szybkie ogrzewanie, odpowiedź na trafienie strumieniem kumulacyjnym oraz przeprowadził test na przejście palenia w detonację. Najlepszymi właściwościami reologicznymi w czasie elaboracji charakteryzowała się kompozycja HMX/HTPB. **Doktorant nie wyjaśnił przyczyny tak różnego zachowania się RDX, HMX czy mieszaniny NTO/HMX w wytwarzanej kompozycji PBX.** Doktorant zaobserwował także wydzielanie się pęcherzyków gazu i wyparcie części masy z form w przypadku kompozycji z NTO/HMX. Doktorant stwierdza, że w celu zagwarantowania równomiernego i wystarczającego utwardzenia ładunków konieczne jest odpowiednio długie mieszanie masy po dodaniu IPDI, a także dostosowanie udziału IPDI w składzie mieszaniny kompensujące straty związku utwardzającego spowodowane mieszaniem pod obniżonym ciśnieniem. **Na jakiej podstawie jest to twierdzenie. Układ HTPB/IPDI używa się także do otrzymywania heterogenicznych paliw raketowych, gdzie utwardzanie prowadzi się w podobnych warunkach i nie ma żadnych wzmianek o tym, że IPDI odparowuje podczas mieszania i trzeba stosować jego nadmiar.** W tym miejscu nasuwa się jeszcze kilka pytań, których odpowiedzi oczekiwałbym od Doktoranta. **Dlaczego nie przeprowadzono badań kompatybilności składników kompozycji przed przystąpieniem do ich mieszania w skali wielkolaboratoryjnej? Dlaczego badano układ, w którym składniki są niekompatybilne? Czy przed mieszaniem kompozycji wszystkie składniki były dokładnie suszone? Czy otrzymane kompozycje PBX i ich właściwości są powtarzalne?**

Na zakończenie rozprawy, 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 technologiczno-aplikacyjnego jak i z naukowego punktu widzenia. Oceniając część doświadczalną rozprawy z całym przekonaniem stwierdzam, że wykonane zostały badania, które pozwalają na wyciągnięcie głównych i dobrze udokumentowanych

wniosków. Wszystkie eksperymenty zostały przeprowadzone bardzo starannie i prawidłowo, a interpretacja wyników nie budzi wątpliwości recenzenta. Zawarte we wstępie tezy badawcze zostały zweryfikowane poprawnie, a sposób opracowania wyników wskazuje na dużą wiedzę Doktoranta w zakresie tematyki, jaką poruszył w swoim doktoracie.

Uwagi i pytania do Doktoranta

Poza komentarzami, które zamieściłem w tekście (powyżej) mam jeszcze kilka pytań do których proszę się odnieść podczas publicznej obrony:

- Jak można byłoby usprawnić proces technologiczny wytwarzania kompozycji PBX?
- W jaki sposób poradzić sobie z niekompatybilnością NTO z IPDI?
- Dlaczego wybrano do badań kompozycji PBX lepsze polisiloksanowe, skoro wiadomo, że jednym z produktów rozkładu wybuchowego będzie krzemionka, która obniży parametry wybuchowe kompozycji?

Wniosek końcowy

Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Karola Zalewskiego zawiera obszerny materiał eksperymentalny. Stwierdzam, że przyjęty w pracy cel został osiągnięty i potwierdzony uzyskanymi wynikami. Końcowe wnioski trafnie opisują i podsumowują przeprowadzone prace. Doktorant uzyskał wyniki o znaczeniu poznawczym, które w mojej ocenie posiadają potencjał aplikacyjny. Doktorant wykazał się umiejętnością samodzielnego prowadzenia badań naukowych, eksperymentalnych i aplikacyjnych oraz korzystania z nowoczesnych narzędzi i metod badawczych, niezbędnych w zakończonej sukcesem realizacji doktoratu.

Reasumując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa mgr inż. Karola Zalewskiego pt.: „Kompozycje wybuchowe z lepiszczami polimerowymi utwardzanymi chemicznie – modyfikacja oddziaływań międzyfazowych oraz badanie właściwości” 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. 187 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dn. 20 lipca 2018 r. (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.), wnoszę więc do Rady Naukowej Wydziału Nowych Technologii i Chemii, Wojskowej Akademii Technicznej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Karola Zalewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

P. Melunowski