

Gliwice, dn. 21.05.2024 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej pt. *„Kompozycje wybuchowe z lepiszczami polimerowymi utwardzanymi chemicznie – modyfikacja oddziaływań międzyfazowych oraz badanie właściwości”* autorstwa mgr inż. Karola Krzysztofa Zalewskiego przygotowanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Waldemara A. Trzcńskiego promotora pomocniczego dr inż. Zbigniew Chyłek

Plastyczne materiały wybuchowe (PMW) są szeroko stosowane w różnych gałęziach przemysłu, m.in. do intensyfikacji wydobywania ropy naftowej i gazu w paliwowych generatorach ciśnienia, perfogeneratorach, produkcji elastycznych ładunków kumulacyjnych czy też do platerowania, umacniania i tłoczenia metali. Jednocześnie, istniejące formułacje PMW cechują się niekorzystnymi parametrami bezpieczeństwa, suboptymalnymi właściwościami mechanicznymi lub ograniczoną stabilnością tych właściwości w czasie. Przedstawiona do recenzji Praca została ukierunkowana na opracowanie technologii wytwarzania nowoczesnych wybuchowych kompozycji polimerowych nadających się do przetwarzania metodą odlewania w eleboracji w korpusach, głowicach ładunków; prasowania i wytwarzania panczerzy reaktywnych. Dodatkowo Autor podjął się zbadania zjawisk występujących na granicy faz MW-lepiszcze. Tego typu badania poszerzają wiedzę na temat wytwarzania kompozycji polimerowych w układach dwufazowych ciało stałe/ciało stałe, pozostając w zakresie badań podstawowych. W przyszłości rezultaty takich badań mogą być wykorzystane w badaniach stosowanych. W świetle przedstawionych informacji, wybór tematyki badawczej recenzowanej pracy wydaje się być jak najbardziej uzasadniony

Strona redakcyjna/ skład tekstu

Rozprawa doktorska, przygotowana w języku polskim, składa się z siedmiu rozdziałów poprzedzonych streszczeniem (w wersji polskiej i angielskiej), obejmujących stronę merytoryczną tj. *wstęp, część literaturowa, teza i cele pracy* i eksperymentalną (*optymalizacja procesu utwardzania, badania właściwości kompozycji wybuchowych, podsumowanie i wnioski*) oraz spisu literatury stanowiącego uzupełnienie treści. Każdy rozdział jest zakończony krótkim podsumowaniem. Całkowita objętość pracy liczy 137 stron, z których 131 stanowi część merytoryczna. Proporcja omówienia literatury do części eksperymentalnej pracy jest w ocenie recenzenta nieprawidłowy.

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

ul. Strzody 7, pok. 167, 44-100 Gliwice
+48 32 237 18 35
agnieszka.stolarczyk@polsl.pl

NIP 631 020 07 36
ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056





Przegląd literatury zajmuje jedynie 22 strony i jest pobieżnym omówieniem bardzo szerokiej tematyki badawczej podjętej przez Autora. W bibliografii przedstawiono 124, w większości aktualnych, pozycji literaturowych. W dysertacji brakuje sekcji dorobek naukowy, w której Autor przedstawiłby prace, w których jest współautorem. Rozprawa nie zawiera spisu rysunków i tabel. Zamieszczony na początku pracy wykaz skrótów i symboli jest kompletny i nie zawiera błędów.

Strona edytorska samego składu tekstu jest akceptowalna. W tekście znajdują się liczne sieroty i wdowy, można również odnaleźć drobne błędy stylistyczne i braki w interpunkcji. Rysunki przedstawione w dysertacji są w większości wysokiej jakości i są właściwie dobrane do omawianych zagadnień. W pracy zamieszczono wiele zdjęć, które w niektórych przypadkach czytelniej zastąpiłyby schematy, szczególnie w przypadku np. zastosowanej aparatury (rysunek 58). Autor nie numeruje także rysunków panelowych. W przypadku rys 53 i 54 panele są pomyłone. Rysunki 60 i 61 (termogram DSC/TG) można było przedstawić w lepszej jakości.

Ocena merytoryczna rozprawy

Stronę merytoryczną rozprawy oceniam dobrze. W podsumowaniu części literaturowej Autor formułuje hipotezę - „ *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.*”, którą mylnie określa tezą badawczą. Tezy się dowodzi a hipotezy zostają uzasadnione na podstawie proponowanej teorii i przeprowadzonych badań. Nie mam uwag do postawionych celów. Każdy z postawionych celów został sformułowany jednoznacznie i każdy z nich ma znaczenie teoretyczne i praktyczne. Realizacja tak przedstawieniowego planu badań pozwoliła zweryfikować postawioną hipotezę badawczą

Przedstawiony przegląd literatury jest napisany w przystępnym sposób i przybliża wyzwania naukowe oraz możliwości aplikacyjne kompozycji wybuchowych typu PBX. Kolejne podrozdziały Autor poświęca omówieniu poszczególnych składników tych kompozycji. W rozdziale 1.1.4 Autor posługuje się nieistniejącym w chemii polimerów pojęciem związku utwardzające. Prawidłowym określeniem są związki sieciujące. Również mylnie zostało zdefiniowane w pracy pojęcie utwardzania. Utwardzanie jest zjawiskiem ogólnym i może mieć ono charakter czysto fizyczny np. wybuchowe utwardzanie metali, hartowanie stali, czy odparowanie rozpuszczalnika. W przypadku opisywanych układów mamy do czynienia z sieciowaniem. Może ono polegać na: 1) reakcji polimeryzacji cząsteczek, które zawierają więcej niż 2 reaktywne grupy funkcyjne; 2) reakcji niewielkich wielofunkcyjnych cząsteczek prowadzącej do wytworzenia usieciowanych polimerów o dużej gęstości, 3) łączeniu się liniowych nieusieciowanych makrocząsteczek poprzez poprzeczne mostki (wulkanizacja). W całej pracy Autor błędnie stosuje zamiennie pojęcie utwardzanie i sieciowanie. W rozdziale 2 zostały bardzo pobieżnie omówione mechanizmy oddziaływania materiałów wybuchowych- lepiszcze.

Część rozprawy dotyczącą metodologii badań Autor rozpoczyna od badań optymalizacyjnych nad sieciowaniem lepiszcza polimerowego - polibutadienu zakończonego grupami hydroksylowymi o



wysokiej zawartości grup 1,2-winylowych, który utwardzano z wykorzystaniem dwufunkcyjnych izocyjanianów w obecności cynoorganicznego katalizatora oraz lepiszcza silokasnowego

polidimetylosiloksanu zakończonego grupami hydroksylowymi. Lepiszczce to sieciowano z wykorzystaniem czterofunkcyjnego etoksylsilanu w obecności cynoorganicznego katalizatora. Badania zostały przeprowadzone kompleksowo. Zbadano szereg czynników mający istotne technologiczne znaczenie w procesie sieciowania. Ten rozdział pracy oceniam wysoko. Jedyna nasuwająca się uwaga dotyczy braku informacji o powtarzalności uzyskanych wyników takich jak ilości uśrednianych pomiarów oraz wyznaczenia błędów pomiarowych. Zakończenie rozdziału stanowi podsumowanie, na podstawie którego Autor wytypował optymalny skład kompozycji do dalszych badań tj. próbkę 3a- HTPB utwardzane jest za pomocą IPDI w obecności 0,05% masowych DBTDL oraz wykluczono lepiszcze siloksanowe z dalszych badań.

W kolejnym rozdziale Autor przedstawia wyniki badań oddziaływania lepiszcze-polimer. W tym punkcie zbadano wpływ dostępnych handlowo związków sieciujących na kinetykę sieciowania HTPB co pozwoliło w toku prac wyłonić optymalnego środka sieciującego. W dalszym etapie pracy Autor podjął się przeanalizowania oddziaływania RDX z DHA metodą spektroskopii w podczerwieni. Wybór techniki pomiarowej jest słuszny natomiast mam duże zastrzeżenia do wykonanych analiz IR oraz ich dekonwolucji. Pomiary zostały wykonane przy użyciu „stolikowego” spektrometru przeznaczonego do rutynowych pomiarów pozwalających na identyfikację próbki. Aparat ten wyposażony jest w standardowy detektor IR DLA TGS. Rozdzielczość zastosowanego spektrometru to $\pm 0,8 \text{ cm}^{-1}$ więc przedstawianie widm z dokładnością do $0,01 \text{ cm}^{-1}$ oraz dekonwolucja pików o wyliczonych maksimach $517,22$ i $517,31 \text{ cm}^{-1}$ jest nieprawidłowe ze względu na możliwości pomiarowe zastosowanej aparatury. Dodatkowo Autor do badań zastosował technikę ATR, która jest metodą powierzchniową a postulowane wiązania wodorowe występujące na granicy ziarna RDX/DHA będzie automatycznie funkcją grubości pokrycia RDX. W tym wypadku lepszą techniką mogła okazać się tradycyjna spektroskopia transmisyjna na aparacie z detekcją DLA LN MCT.

Zaskoczeniem dla recenzenta jest rozdział 6 pracy, w którym Autor podjął się wykorzystania wykluczonych na podstawie rozdziału 1 polisiloksanów w kompozycjach wybuchowych. W tym rozdziale Autor wykonał i przetestował kompozycje w postaci granulatów do prasowania, kompozycje termobaryczne oraz kompozycje do wytwarzania panczerzy reaktywnych. W każdym z przypadków dodatek silikonu okazał się niekorzystny. Zastanawiające jest dlaczego Autor kontynuował badania skoro siloksany zostały zasadnie wykluczone z dalszych badań w poprzednich etapach badań.

W rozdziale 7 przedstawiono badania dotyczące optymalizacji składu kompozycji HTB. Autor zbadał wpływ lepiszcza plastyfikatora i zawartości RDX. Dla zoptymalizowanej kompozycji K9 zawierającej 85% bimodalnego RDX (proporcje frakcji 7:3) i 15% lepiszcza bazującego na HTPB utwardzanego IPDI, 3,75% plastyfikatora oraz 0,23% związku wiążącego w postaci DHE, przeprowadzono obliczenia teoretyczne parametrów detonacji. Dodatkowo wytworzono szereg kompozycji RDX/HTPB, HMX/HTPB i NTO/HMX/HTPB, dla których zbadano kompleksowo własności wybuchowe i określono parametry bezpieczeństwa.

Mnogosc wykorzystywanych technik pomiarowych świadczy o wszechstronnych umiejętnościach Doktoranta, zarówno w zakresie doboru odpowiednich narzędzi jak i umiejętności korzystania z nich,



szczególnie w badaniu parametrów materiałów wybuchowych. W mojej ocenie przeprowadzone prace badawcze mogą być interesujące, szczególnie w przypadku praktycznego wykorzystania opracowanych kompozycji. Myślę, że Autor mógł pokusić się o bardziej szczegółowe i szersze przedstawienie wniosków płynących ze zrealizowanych badań.

Warto w tym miejscu zaznaczyć, że rezultaty badań przeprowadzonych w ramach realizacji ocenianej rozprawy doktorskiej przedstawione zostały w 5 publikacjach w czasopismach z listy JCR. Mgr inż. Karol Zalewski jest ponadto współautorem 8 wystąpień konferencyjnych (referatów, komunikatów i posterów), realizował pięć grantów uczelnianych i odbył szereg praktyk, w tym zagraniczną na Uniwersytecie Pardubickim. Jego indeks Hirsha wg bazy Scopus wynosi 3 co jest dobrym osiągnięciem na tym etapie kariery naukowej. Liczba cytowań z kolei (53) świadczy o tym, że badania prowadzone przez doktoranta dotyczą istotnych osiągnięć w dziedzinie nauki chemicznej.

Podsumowanie

W opiniowanej rozprawie mgr inż. Karol Zalewski pokazał umiejętność formułowania hipotez badawczych oraz warsztat badawczy prowadzący do rozwiązań stawianych problemów. Na podkreślenie zasługuje nakład pracy Doktoranta związany z realizacją eksperymentów.

Mając na uwadze powyższe, stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia brzegowe warunki określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. z 2023 r. poz.742 z późn. zm.) i na tej podstawie wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wojskowej Akademii Technicznej o przyjęcie rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Karola Krzysztofa Zalewskiego i dopuszczenie go do publicznej obrony.