

POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ BUDOWY MASZYN I ZARZĄDZANIA

Załącznik 1

**Autoreferat do wniosku o nadanie stopnia naukowego
doktora habilitowanego**

Dr inż. Karol BULA

POZNAŃ 2015

I. Imię i nazwisko

Karol Bula

II. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

Stopień magistra inżyniera:

Data: 03.07.1998 r.

Kierunek: Inżynieria Materiałowa, Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania

Tytuł pracy magisterskiej: „Kompozyty poli(siaczku fenylenu) wytwarzane w technologii wysokich ciśnień”

Promotor: dr hab. Jan Jurga

Stopień doktora nauk technicznych:

Data: 24.10.2003 r.

Tytuł rozprawy doktorskiej: „Struktura i właściwości nanokompozytowych układów termoplastycznych poliestrów z amorficzną krzemionką”

Promotor: dr hab. Jan Jurga, prof. nadzw.

Recenzent: dr hab. inż. Tomasz Sterzyński, prof. nadzw.

Recenzent: dr hab. inż. Marek Kozłowski

III. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Po ukończeniu studiów w 1998 r. rozpocząłem dzienne stacjonarne studia doktoranckie na Wydziale Budowy Maszyn i Zarządzania Politechniki Poznańskiej. W 2001 roku zostałem zatrudniony na okres 1 roku na etat asystenta, po okresie wstępnym, zatrudnienie na tym stanowisku przedłużono. W 2004 roku rozpocząłem pracę na stanowisku adiunkta w Instytucie Technologii Materiałów.

Historia zatrudnienia:

10.10.1998 – 30.09.2001 doktorant studiów dziennych

01.10.2001 – 30.09.2002 asystent na rok

01.10.2001 – 28.02.2004 asystent

01.03.2004 – obecnie adiunkt

IV. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

IV A. Osiągnięcie naukowe do postępowania habilitacyjnego stanowi cykl: 17 artykułów oraz jedno zgłoszenie patentowe dotyczące zagadnienia:

Przetwórstwo i modyfikacja kompozytów polimerowych z napełniaczem dyspersyjnym tlenkowym i hybrydowym

IV.B. Spis jednotematycznych publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe zgłoszone jako podstawa do przewodu habilitacyjnego

B1. **Bula K. (40%)**, Jesionowski T., **Krysztafkiewicz A.**, Janik J., 2007, The effect of filler surface modification and processing conditions on distribution behaviour of silica nanofillers in polyesters, *Colloid and Polym Sci*, vol. 285, s. 1267-1273, **lista A 27 pkt., IF 1,62**

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, w tym koncepcji sposobu trawienia kompozytów plazmą niskotemperaturową, przeprowadziłem badania przetwórcze, opracowałem wyniki i przeprowadziłem ich dyskusję, sformułowałem wnioski, zredagowałem tekst.

B2. Jesionowski T., **Krysztafkiewicz A.**, Żurawska J., **Bula K. (35%)**, 2009, Novel precipitated silicas: an active filler of synthetic rubber, *Journal of Material Sci.*, vol. 44, s.759-769, **lista A 27 pkt., IF 1,471**

Mój udział polegał na współpracowaniu koncepcji badań, wykonałem etapy wytwarzania i charakterystyki mechaniczno-reologicznej wulkanizatów, przeprowadziłem dyskusję wyników, formułowałem część wniosków, współredagowałem tekst.

B3. Ciesielczyk F., **Krysztafkiewicz A.**, **Bula K. (40%)**, Jesionowski T., 2010, Evaluation of Synthetic Magnesium Silicate as a New Polymer Filler, *Composite Interfaces*, vol. 17, s. 481–494, **lista A 27 pkt., IF 0,573**

Mój udział polegał na współpracowaniu koncepcji badań, wykonałem etapy wytwarzania i charakterystyki właściwości wulkanizatów, przeprowadziłem dyskusję wyników, formułowałem część wniosków, współredagowałem tekst.

B4. **Bula K. (80%)**, Jesionowski T., 2010, Effect of Polyethylene Functionalization on Mechanical Properties and Morphology of PE/SiO₂ Composite, *Composite Interfaces*, vol.17, s. 603–614, **lista A 27 pkt., IF 0,573**

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonałem etapy wytwarzania i charakterystyki mechanicznej kompozytów, wykonałem i przeprowadziłem analizę wyników badań kalorymetrycznych, przeprowadziłem dyskusję wyników, formułowałem część wniosków, zredagowałem tekst.

B5. Janik J., Piesowicz E., Roślaniec Z., Jesionowski T., **Bula K. (25%)**, 2011, Kompozyty polimerowe PET/SiO₂ otrzymane metodą polimeryzacji in situ i metodą mieszania w stopie, *Przemysł Chemiczny*, nr 10, s. 1931-1935, **lista A 20 pkt., IF 0,414**

Mój udział polegał na zaproponowaniu koncepcji badań dotyczących kompozytów otrzymanych metodą wytlaczania, przeprowadzeniu dyskusji wyników, weryfikowałem materiały źródłowe.

B6. Nowacka M., Modrzejewska-Sikorska A., Chrzanowski L., Ambrożewicz D., Rozmanowski T., Myszką K., Czaczyk K., **Bula K. (20%)**, Jesionowski T., 2012, Electrokinetic and bioactive properties of CuOxSiO₂ oxide composites, *Bioelectrochemistry*, vol. 87, s. 50-57, **lista A 32 pkt., IF 3,947**

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań materiałowych, charakterystyki mechanicznej kompozytów, wykonałem i przeprowadziłem analizę wyników badań odporności termicznej, przeprowadziłem dyskusję wyników, formułowałem część wniosków, współredagowałem tekst.

B7. Pilarska. A., Paukszta D., **Bula K. (15%)**, Mazur M., Jesionowski T., 2012, Physico-chemical and usable properties of magnesium hydroxide obtained by conversion of various precursors with ammonium hydroxide, *Przemysł Chemiczny*, vol. 91, s. 1400-1406, **lista A 15 pkt., IF 0,344**

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań materiałowych i palnościowych, wykonałem kompozyty, dokonałem charakterystyki mechanicznej, wykonałem badania palnościowe, przeprowadziłem dyskusję wyników, formułowałem część wniosków, współredagowałem tekst.

B8. **Bula K. (45%)**, Ciesielczyk F., Maciejewski H., 2013, Krzemian magnezu modyfikowany silanowymi środkami pro adhezyjnymi jako napełniacz polipropylenu. Wytwarzanie i charakterystyka kompozytów, *Przemysł Chemiczny*, vol. 92, s. 1000-1005, **lista A 15 pkt., IF 0,367**

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wytwarzania i badań materiałowych kompozytów, weryfikowałem dane źródłowe, opracowałem wyniki i przeprowadziłem ich dyskusję, formułowałem wnioski, zredagowałem tekst.

B9. **Bula K. (45%)**, Klapiszewski Ł., Jesionowski T., 2015, A novel functional silica/lignin hybrid material as a potential bio-based polypropylene filler, *Polymer Composites*, published online wileyonlinelibrary.com, vol. 36, s. 913-922, **lista A 30 pkt., IF 1,535**

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji wytwarzania kompozytów z napełniaczem hybrydowym, badań materiałowych, dokonałem charakterystyki mechanicznej, przeprowadziłem dyskusję wyników, formułowałem część wniosków, współredagowałem tekst.

B10. Pilarska A., **Bula K. (25%)**, Myszką K., Rozmanowski T., Szwarz-Rzepka K., Pilarski K., Chrzanowski Ł., Czaczyk K., Jesionowski T., 2015, Functional polypropylene composites filled with ultra-fine magnesium hydroxide, *Open Chem.*, vol. 13, s. 161–171, **IF 1,329, ISSN 2391-5420**

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań materiałowych i palnościowych, wykonałem kompozyty, dokonałem charakterystyki mechanicznej, wykonałem badania palnościowe, przeprowadziłem dyskusję wyników, formułowałem część wniosków, współredagowałem tekst.

B11. **Bula K. (80%)**, Ciesielczyk F., 2012, Polipropylen o obniżonej palności, rozdział w monografii pod redakcją B. Jurkowskiego, H. Rydarowskiego: Materiały polimerowe o obniżonej palności Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – Państwowego Instytutu Badawczego, Radom, s. 299-311

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań materiałowych i palnościowych, wykonałem kompozyty, dokonałem charakterystyki mechanicznej, wykonałem badania palnościowe, przeprowadziłem dyskusję wyników, formułowałem wnioski, zredagowałem tekst.

B12. P-398559, Jurkowski B., **Bula K. (85%)**, 2012, Sposób wytwarzania kompozytów izotaktycznego polipropylenu o obniżonej palności, Zgłoszenie patentowe

Mój udział polegał na zweryfikowaniu aktualnego stanu wiedzy w obszarze zgłoszenia, opracowałem koncepcję dot. sposobu wprowadzenia modyfikatorów do materiału polimerowego, wykonałem badania materiałowe i palnościowe, zaproponowałem zastrzeżenie, współredagowałem tekst zgłoszenia.

B13. Krysztafkiewicz A., Grodzka J., **Bula K. (40%)**, Jesionowski T., 2004, Wpływ napełniaczy węglanowo-krzemianowych na właściwości fizykomechaniczne wulkanizatów, *Elastomery*, vol. 5, s. 21-26, **lista B 4 pkt.**

Mój udział polegał na współpracowaniu koncepcji pracy, wykonałem etapy wytwarzania i charakterystyki mechaniczno-reologicznej wulkanizatów, przeprowadziłem dyskusję wyników, formułowałem część wniosków, współredagowałem tekst.

B14. **Bula K. (70%)**, Borysiak S., Jesionowski T., 2006, Rola dyspersyjnych krzemionek w kształtowaniu struktur nadcząsteczkowych termoplastów krystalizujących, *Czasopismo Techniczne 6-M/2006*, zeszyt 6, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, s. 77-80, **lista B 5 pkt.**

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wytwarzania i badań materiałowych kompozytów, wykonałem badania kalorymetryczne, opracowałem wyniki i przeprowadziłem ich dyskusję, formułowałem wnioski, zredagowałem tekst.

B15. **Bula K. (90%)**, Jesionowski T., 2007, Popioły lotne jako wypełniacze materiałów polimerowych, *Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej, Budowa Maszyn i Zarządzanie Produkcją*, nr 4, s. 43-47, **lista B 4 pkt.**

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji aplikacji popiołów lotnych, dotyczył etapu selekcji, frakcjonowania popiołów, wytwarzania i badań materiałowych kompozytów, opracowałem wyniki i przeprowadziłem ich dyskusję, formułowałem wnioski, zredagowałem tekst.

B16. Ciesielczyk F., **Bula K. (40%)**, Krysztafkiewicz A., Jesionowski T., 2007, Ocena właściwości fizyko-mechanicznych kauczuku napełnianego syntetycznym krzemianem magnezu, *Materiały polimerowe, Pomerania-Plast*, Wydawnictwo Uczelniane ZUT w Szczecinie, s. 59-60

Mój udział polegał na współpracowaniu koncepcji badań, wykonałem etapy wytwarzania i charakterystyki właściwości wulkanizatów, przeprowadziłem dyskusję wyników, formułowałem część wniosków, współredagowałem tekst.

B17. Kłapiszewski Ł., **Bula K. (45%)**, Jesionowski T., 2013, Kompozyty polipropylenu z dodatkiem napełniaczy hybrydowych krzemionka-lignina, *Materiały polimerowe, Pomerania-Plast*, pod red. T. Spychaj, E. Wiśniewska, Wydawnictwo Uczelniane ZUT w Szczecinie, s. 217-218

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji wytwarzania kompozytów z napełniaczem hybrydowym, badań materiałowych, badań mikrokalorymetrycznych, dokonałem charakterystyki mechanicznej, przeprowadziłem dyskusję wyników, formułowałem część wniosków, współredagowałem tekst.

B18. **Bula K. (90%)**, Jesionowski T., 2009, Fly ash as a mineral filler into recycled polypropylene, *Eurofillers Polymer Blends*, Aleksandria, 21-25.06.2009, s. 48-49

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji aplikacji popiołów lotnych, dotyczył etapu selekcji i frakcjonowania popiołów, przygotowania recyklatów polipropylenu, wytwarzania i badań materiałowych kompozytów, formułowalem wnioski, zredagowałem tekst.

Tabela 1. Spis tabelaryczny artykułów pogrupowanych wg liczby porządkowej B1-B18

Nr	Publikacja	IF rok wydania	Punktacja MNiSzW
B1	Bula K. (40%) , Jesionowski T., Krysztafkiewicz A. , Janik J., 2007, The effect of filler surface modification and processing conditions on distribution behaviour of silica nanofillers in polyesters”, <i>Colloid and Polym Sci</i> , vol. 285, s. 1267-1273	1,62	A 27
B2	Jesionowski T., Krysztafkiewicz A. , Żurawska J., Bula K. (35%) , 2009, Novel precipitated silicas: an active filler of synthetic rubber, <i>Journal of Material Sci.</i> , vol. 44, s.759-769	1,471	A 27
B3	Ciesielczyk F., Krysztafkiewicz A. , Bula K. (40%) , Jesionowski T., 2010, Evaluation of Synthetic Magnesium Silicate as a New Polymer Filler, <i>Composite Interfaces</i> , vol. 17, s. 481-494	0,573	A 27
B4	Bula K. (80%) , Jesionowski T., 2010, Effect of Polyethylene Functionalization on Mechanical Properties and Morphology of PE/SiO ₂ Composite, <i>Composite Interfaces</i> , vol.17, s. 603-614	0,573	A 27
B5	Janik J., Piesowicz E., Rosłaniec Z., Jesionowski T., Bula K. (25%) , 2011, Kompozyty polimerowe PET/SiO ₂ otrzymane metodą polimeryzacji in situ i metodą mieszania w stopie, <i>Przemysł Chemiczny</i> , nr 10, s. 1931-1935	0,414	A 20
B6	Nowacka M., Modrzejewska-Sikorska A., Chrzanowski L., Ambrożewicz D., Rozmanowski T., Myszka K., Czaczyk K., Bula K. (20%) , Jesionowski T., 2012, Electrokinetic and bioactive properties of CuOxSiO ₂ oxide composites, <i>Bioelectrochemistry</i> , vol. 87, s. 50-57	3,947	A 32
B7	Pilarska. A., Paukszta D., Bula K. (15%) , Mazur M., Jesionowski T., 2012, Physico-chemical and usable properties of magnesium hydroxide obtained by conversion of various precursors with ammonium hydroxide, <i>Przemysł Chemiczny</i> , vol. 91, s. 1400-1406	0,344	A 15
B8	Bula K. (45%) , Ciesielczyk F., Maciejewski H., 2013, Krzemian magnezu modyfikowany silanowymi środkami proadhezyjnymi jako napełniacz polipropylenu. Wytwarzanie i charakterystyka kompozytów, <i>Przemysł Chemiczny</i> , vol. 92, s. 1000-1005	0,367	A 15
B9	Bula K. (45%) , Kłapiszewski Ł., Jesionowski T., 2015, A novel functional silica/lignin hybrid material as a potential bio-based polypropylene filler, <i>Polymer Composites</i> , published online wileyonlinelibrary.com, vol. 36, s. 913-922	1,535	A 30

B10	Pilarska A., Bula K. (25%) , Myszką K., Rozmanowski T., Szwarz-Rzepka K., Pilarski K., Chrzanowski Ł., Czaczyk K., Jesionowski T., 2015, Functional polypropylene composites filled with ultra-fine magnesium hydroxide, <i>Open Chem.</i> , vol. 13, s. 161–171, ISSN 2391-5420	1,329	–
B11	Bula K. (80%) , Ciesielczyk F., 2012, Polipropylen o obniżonej palności, rozdział w monografii pod redakcją B. Jurkowskiego, H. Rydarowskiego: Materiały polimerowe o obniżonej palności Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – Państwowego Instytutu Badawczego, Radom, s. 299-311	–	–
B12	P-398559, Jurkowski B., Bula K. (85%) , 2012: Sposób wytwarzania kompozytów izotaktycznego polipropylenu o obniżonej palności, Zgłoszenie patentowe	–	–
B13	Krysztalkiewicz A., Grodzka J., Bula K. (40%) , Jesionowski T., 2004, Wpływ napętniaczy węglanowo-krzemianowych na właściwości fizykomechaniczne wulkanizatów, <i>Elastomery</i> , vol. 5, s. 21-26	–	B 4
B14	Bula K. (70%) , Borysiak S., Jesionowski T., 2006, Rola dyspersyjnych krzemionek w kształtowaniu struktur nadcząsteczkowych termoplastów krystalizujących, <i>Czasopismo Techniczne 6-M/2006</i> , zeszyt 6, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, s. 77-80	–	B 5
B15	Bula K. (90%) , Jesionowski T., 2007, Popioły lotne jako wypełniacze materiałów polimerowych, <i>Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej, Budowa Maszyn i Zarządzanie Produkcją</i> , nr 4, s. 43-47	–	B 4
B16	Ciesielczyk F., Bula K. (40%) , Krysztalkiewicz A., Jesionowski T., 2007, Ocena właściwości fizykomechanicznych kauczuku napętnianego syntetycznym krzemianem magnezu, <i>Materiały polimerowe, Pomerania-Plast</i> , Wydawnictwo Uczelniane ZUT w Szczecinie, s. 59-60	–	–
B17	Klapiszewski Ł., Bula K. (45%) , Jesionowski T., 2013, Kompozyty polipropylenu z dodatkiem napętniaczy hybrydowych krzemionka-lignina, <i>Materiały polimerowe, Pomerania-Plast</i> , pod red. T. Spychaj, E. Wiśniewska, Wydawnictwo Uczelniane ZUT w Szczecinie, s. 217-218	–	–
B18	Bula K. (90%) , Jesionowski T., 2009, Fly ash as a mineral filler into recycled polypropylene, <i>Eurofillers Polymer Blends</i> , Aleksandria, 21-25.06.2009, s. 48-49	–	–

IV.C. Omówienie celu naukowego i osiągniętych wyników prac

1. Wprowadzenie

Znanym i szeroko stosowanym sposobem zmiany właściwości materiałowych tworzyw polimerowych jest wprowadzenie do osnowy drobnodispersyjnych cząstek (ziaren) nieorganicznych napełniaczy. Kompozyty polimerowe wzmacniane cząstkami dyspersyjnymi, których średni rozmiar niezaglomerowanych ziaren napełniacza wynosi poniżej 10 μm , stanowią grupę materiałów o coraz większym znaczeniu praktycznym [1-3]. W 2011 roku światowe zużycie napełniaczy nieorganicznych w branżach związanych z tworzywami polimerowymi wyniosło 15 mln ton, planowany wzrost zużycia szacuje się na 2-3 % rocznie [4]. Największą grupę tych dodatków stanowią krzemiany: kreda, talk, kaolin, mika, bentonit, a także krzemionki (pirogenne i uwodnione) [4,5]. Rolę osnowy dla napełniaczy stanowią najczęściej polimery termoplastyczne (zadaniem napełniacza jest zwiększenie sztywności, odporności termicznej), a także chemoutwardzalne (tikotropia, obniżenie palności, zmniejszenie skurczu) [6-8]. Napełniacze drobnodispersyjne, do których zalicza się krzemiany płytkowe (talk, mika), krzemionki pirogenne i strącane, mikronizowany węgiel wapnia, mączka dolomitowa i inne. Napełniacze równomiernie rozproszone w osnowie przyczyniają się także do wydatnego zwiększenia stabilności wymiarów, barierowości, podwyższenia temperatury mięknienia, itp. Jednocześnie z uwagi na niewielkie rozmiary cząstek, szczególnie ziaren pierwotnych oraz wartości współczynnika kształtu zbliżonej do 1 (krzemionki, węgiel wapnia, tlenek cynku, ditlenek tytanu, krzemian magnezu) nie powodują anizotropii właściwości wytworu, a także niepożądaną deformacji kształtu [4,9]. Należy jednak podkreślić, że warunkiem koniecznym dla uzyskania korzystnej i wyraźnej zmiany właściwości kompozytów jest zdyspergowanie cząstek napełniacza w osnowie, w celu związania jak największej objętości polimeru w warstewkach ułożonych pomiędzy ziarnami [9-12]. Jeśli ten warunek nie zostanie spełniony, agregaty ziaren (także w postaci aglomeratów) będą stanowić defekty mikrostruktury w jednorodnym materiale osnowy termoplastycznej. Istnienie defektów obniża energię aktywacji potrzebną do zniszczenia próbki i może być przyczyną powstawania i rozwoju mikropęknięć [13-14].

Zgodnie z powyższym stwierdzeniem, jednym z **kluczowych czynników determinujących właściwości kompozytów** napełnianych cząstkami dyspersyjnymi jest **prawidłowy dobór napełniacza** charakteryzującego się stopniem rozwinięcia powierzchni właściwej, wielkością i kształtem ziaren napełniaczy, najczęściej w postaci zagregowanej. Drugim kluczowym aspektem, który warunkuje zmianę właściwości kompozytów jest **dobór metody przetwórstwa, która umożliwi skuteczną deaglomerację napełniacza** [15-17]. Niemniej ważnym zagadnieniem w przygotowaniu eksperymentu (procesu wytwarzania) jest dobór i selekcja środków służących do preparacji

powierzchni lub modyfikatorów ułatwiających rozszczępienie skupisk cząstek, jak również korygowanie ich morfologii i aktywności powierzchni. Do takich związków należą silanowe środki proadhezyjne [4-5]. Ich rolą jest zmiana charakteru powierzchni napełniaczy z hydrofilowej na liofilową.

Ograniczenie zjawiska aglomeracji proszków napełniaczy, w wyniku adsorpcji silanu na ich powierzchni jest pozytywnym i oczekiwanym wynikiem takiej modyfikacji [18]. Dyspergowanie napełniacza w osnowie polimerowej, zwłaszcza kiedy faza organiczna jest w stanie plastyczno-płynnym, prowadzić może do rozproszenia dużych skupisk cząstek pierwotnych, co ułatwi zwilżanie napełniacza przez polimer i umożliwi zachodzenie zjawisk adsorpcyjnych na granicy polimer-napełniacz. Ziarna napełniaczy zostają otoczone zagęszczoną warstwą polimeru i mogą utworzyć sieć przestrzenną wzmacniającą materiał [19]. W efekcie może to prowadzić do poprawy właściwości użytkowych kompozytów.

Stosowanie silanowych środków proadhezyjnych jest możliwe i korzystne dla układów polimer-napełniacz, zwłaszcza kiedy na powierzchni napełniacza jest dużo grup hydroksylowych (-OH) [5,20]. Takimi napełniaczami są ziarna amorficznego ditlenku krzemu (SiO_2), posiadające na swojej powierzchni pojedyncze, bliźniacze i wielokrotne grupy hydroksylowe [4,5,9,12]. Badania z wykorzystaniem metody termogravimetrii (TGA) wykazały, że na powierzchni pirogennej krzemionki niemodyfikowanej liczba grup hydroksylowych wynosi $2\text{-}3/1 \text{ nm}^2$, podczas gdy na powierzchni krzemionek strąconych z wodnych roztworów krzemianów „stężenie” izolowanych grup (-OH) wynosi $8\text{-}15/1 \text{ nm}^2$ [5,12]. Jak wykazały badania nie wszystkie silany wpływają korzystnie na procesy dekohezji zaglomerowanych ziaren napełniacza [22]. Dodatkowo stwierdzono, że zwiększenie ilości modyfikatora na powierzchni napełniacza nie zawsze prowadzi do zmniejszenia hydrofilowości, przeciwnie może wpływać na wtórną aglomerację jego ziaren [23-25].

Dodatkowo wiele miejsca w literaturze poświęca się zagadnieniom ingerencji w zmianę charakteru morfologii kompozytów, na drodze przetwórczej modyfikacji, prowadzonej z wykorzystaniem uzgadniaczy chemicznych (kompatybilizatorów) oraz związków polimerowych szczepionych grupami polarnymi. Typowym, sposobem prowadzenia eksperymentu jest stosowanie wyciączarek z układami plastyfikującymi zaopatrzonymi w elementy ścinająco-mieszające [26]. Należy podkreślić, że w trakcie etapu przetwórstwa jednocześnie zachodzą dwa istotne procesy: dyspergowanie napełniacza i jego dystrybucja, oraz oddziaływania termo-mechaniczne narzędzia na strukturę polimerów. Stąd wynika konieczność doboru warunków wyciączania oraz składu kompozytu.

Z danych literaturowych, oraz z własnych doświadczeń badawczych, wynika, że na właściwości kompozytów z napełniaczami dyspersyjnymi wpływają czynniki związane z doбором napełniacza, funkcjonalizacją jego powierzchni środkami proadhezyjnymi (na drodze utworzenia wiązań siloksanowych i przyłączenia grup funkcyjnych -winylo, -amino, -metakryloksylanowych). Także stosowanie modyfikatorów w postaci kopolimerów szczepionych polarnymi związkami, które mają zwiększyć zwilżalność ziaren napełniacza oraz prowadzenie procesu przetwórczego w stanie stopionym z wykorzystaniem układów plastyfikujących zaopatrzonych w strefy transportu, mieszania i rozcierania. Dobór sposobu mieszania decyduje, czy w jego trakcie występuje głównie mechanizm dystrybucji ziaren napełniacza w objętości osnowy, czy zachodzi także dyspergowanie napełniacza, co jest najbardziej korzystne [27]. W trakcie badań udowodniono, że prawidłowy dobór kopolimerów szczepionych bezwodnikiem, wprowadza zwielokrotniony efekt modyfikacji właściwości mechanicznych w porównaniu z użyciem silanów [28]. Zatem zachodzi uzasadnione pytanie, czy prowadzenie modyfikacji dwukierunkowej jest słuszne i jeśli tak, to dla jakiego składu kompozytu i jakiego sposobu mieszania w stanie plastyczno-płynnym.

Dotychczasowe zainteresowania naukowe autora koncentrowały się na wykorzystaniu napełniaczy tlenkowych, głównie w aspekcie zmiany właściwości mechanicznych oraz termomechanicznych kompozytów opartych na poliestrach termoplastycznych [22,29]. Jako napełniacze wykorzystano głównie amorficzne krzemionki charakteryzujące się znacznym rozwinięciem powierzchni właściwej (do 300 m²/g), co umożliwiało potencjalnie wytworzenie dużej powierzchni oddziaływań z osnową, a tym samym do adsorpcji makrocząsteczek polimeru. Literatura zagadnienia podaje, że w odniesieniu do osnowy termoplastycznej, tylko napełniacze o dużym rozwinięciu powierzchni (ponad 20 m²/g) umożliwiają korzystną zmianę właściwości mechanicznych [30,31].

Jednak rozwój metod doskonalenia syntezy napełniaczy drobnodispersyjnych, w tym szczególnie napełniaczy dualnych, skłonił mnie do rozszerzenia spektrum modyfikacji materiałów polimerowych o **nowe tlenkowe napełniacze hybrydowe**. Do takich napełniaczy należy syntezowany krzemian magnezu (MgO×SiO₂), charakteryzujący się dużym rozwinięciem powierzchni właściwej (ok. 500 m²/g), dualny napełniacz krzemian miedzi (CuO×SiO₂) oraz hybrydowe napełniacze organiczno–nieorganiczne (lignina-krzemionka), jak również mikronizowany tlenek cynku (ZnO). Rozszerzony nurt badań nowych kompozytów stanowi podstawę do sformułowania celu naukowego dotyczącego perspektyw nowego kierunku rozwoju materiałów kompozytowych, w tym szczególnie sposobu modyfikacji i określenia warunków przetwarzania.

2. Cel naukowy

Głównym celem naukowym jednotematycznego zbioru publikacji była analiza wpływu czynników przetwórczo-materiałowych w procesie wytwarzania kompozytów polimerowych, dotycząca szeregu aspektów dezintegracji napełniaczy dyspersyjnych niemodyfikowanych i funkcjonalizowanych.

Celem jaki postawiono do realizacji w eksperymencie było wskazanie, które z wyszczególnionych kryteriów doboru napełniaczy, modyfikatorów powierzchni oraz sposobów przetwarzania są kluczowe w konstytuowaniu się mikrostruktury i właściwości inżynierskich kompozytów polimerowych.

Szczegółowy opis osiągnięć dotyczący jednotematycznego cyklu publikacji, które w sposób komplementarny odpowiadają na przedłożony cel naukowy składa się z dwóch członów. Pierwszy człon uwzględnia ocenę wpływu prowadzonego procesu przetwórczego wyłaczania w aspekcie oceny czynników przetwórczo - materiałowych, drugi zastosowania dodatkowych promotorów adhezji oraz wprowadzanie uzgadniacza chemicznego, jak również wybranych odmian napełniaczy hybrydowych.

Pierwszy etap badań dotyczył próby opisu wpływu stosowanych układów uplastyczniających na mikrostrukturę i właściwości kompozytów termoplastycznych, a w szczególności ocenę mikroskopową ziaren napełniaczy po procesie przetwarzania. Charakter właściwości granulometrycznych ziaren napełniacza przed etapem przetwórstwa jest zdefiniowany przez rozkład wielkości cząstek (*PSD – particle size distribution*) oraz średnią średnicę cząstek (*mean particle diameter*). Drugorzędną cechą napełniacza jest rozwinięcie powierzchni właściwej. Dodatkowo należy odpowiedzieć na pytanie, co decyduje o procesie dystrybucji cząstek napełniaczy w osnowie (dystrybucja - przypadkowe rozmieszczenie w objętości osnowy) oraz o zjawisku dyspergowania, (destrukcji agregatów i rozproszeniu izolowanych ziaren napełniacza w osnowie), podczas procesu przetwórstwa.

W drugim etapie przeprowadzono dyskusję obecności silanowych środków proadhezyjnych w odniesieniu do mikrostruktury i właściwości kompozytów termoplastycznych. Istotne stało się pytanie, czy zastosowanie silanu jest zawsze korzystne w aspekcie właściwości granulometrycznych napełniaczy, czy jego rola polega głównie na zwiększeniu zwilżalności i powinowactwa chemicznego na styku dwóch faz organiczno-nieorganicznej. Interesujące jest zatem, czy „silanizacja” powierzchni napełniaczy tlenkowych i jej często niepożądany efekt granulometryczny (wtórna agregacja ziaren w obecności silanu) może być częściowo zniwelowany w trakcie procesu przetwórczego. Agregacja dwóch lub większej liczby sąsiadujących ziaren napełniacza jest powodowana głównie poprzez siły van der Waalsa. Głównym zadaniem procesu przetwórczego jest niwelowanie sił spójności pomiędzy

ziarnami poprzez wywołanie na ich styku naprężenia ścinającego, prowadzącego do obniżenia siły wzajemnej adhezji sąsiednich ziaren napełniacza tlenkowego.

Dodatkowo uwzględniono w opisie rolę napełniacza i prowadzonego procesu przetwarzania w obecności uzgadniacza (kopolimeru szczepionego bezwodnikiem maleinowym), którego zadaniem będzie zwiększenie napięcia powierzchniowego stopionego polimeru. Zadaniem badawczym będzie sprawdzenie, czy uzgadniacz jest niezbędnym składnikiem kompozytu z udziałem napełniaczy tlenkowych oraz czy jego koncentracja jest wystarczająca.

Nurtem uzupełniającym przedstawionych powyżej głównych zadań będzie próba oceny możliwości wpływania na selektywne właściwości kompozytów (palność, pasywność mikologiczną) poprzez wprowadzenie funkcyjnych napełniaczy tlenkowych- dualnych (hybrydowych), także w odniesieniu do modyfikacji i prowadzonego procesu przetwórczego. Powyższy kompleks prac eksperymentalnych i ich analiza pozwolą na szerokie ujęcie wielokryterialnych aspektów procesu przygotowania, prowadzenia przetwórstwa i oceny właściwości kompozytów, wspartej analizą mikrostruktury.

3. Najważniejsze osiągnięcia naukowe poruszane w pracach stanowiących jednotematyczne ujęcie problematyki dotyczącej aspektów przetwórstwa kompozytów, funkcjonalizacji napełniaczy tlenkowych i zastosowania układów hybrydowych jako aktywnych napełniaczy polimerów

Badania efektów modyfikacji przetwórczej

Poniżej omówiono rolę procesu przetwarzania, a także obecności uzgadniacza w składzie kompozytu i udziału tych czynników w kształtowaniu mikrostruktury i wybranych właściwości kompozytów termoplastycznych.

Podjęty cel naukowy realizowano w pierwszym etapie badań w oparciu o dobór napełniaczy oraz sposób przetwarzania kompozytów. W etapie tym jako osnowę wykorzystano liniowe poliestry termoplastyczne poli(tereftalanu etylenu) (PET) i poli(tereftalanu butylenu) (PBT) oraz homopolimery polipropylenu (PP). W celu ograniczenia wpływu dodatków nukleujących, środków poślizgowych na uzyskane wyniki, do badań wytypowałem niemodyfikowane gatunki surowców polimerowych (szczególnie w przypadku polipropylenu). W badaniach wykorzystano drobnodispersyjne krzemionki formowane w środowisku emulsyjnym, charakteryzujące się sferycznym kształtem cząstek. Krzemionki te posiadające ściśle zdefiniowany charakter morfologiczny i dyspersyjny poddano modyfikacji powierzchni wybranymi silanami. Do wytworzenia kompozytów i uzyskania materiałów porównawczych do oceny wpływu technologii na morfologię i właściwości kompozytów, wykorzystano wyciarki o zróżnicowanych parametrach układów plastyfikacji opisane poniżej [B1]:

- wyciączarka jednoślismakowa (ślismak jednozwojowy uniwersalny trójstrefowy bez odgazowania, typowy do przetwórstwa poliolefin oraz plastyfikowanego PVC), parametry zasadnicze układu plastyfikującego: średnica ślimaka 32 mm, długość 28D (28 krotność średnicy ślimaka);
- wyciączarka dwuślismakowa współbieżna (ślismaki dwuzwojowe z odgazowaniem swobodnym), parametry zasadnicze układu plastyfikującego: średnica ślimaka 32 mm, długość 30D;
- wyciączarka dwuślismakowa współbieżna (ślismaki dwuzwojowe z odgazowaniem próżniowym), parametry zasadnicze układu plastyfikującego: średnica ślimaka 20 mm, długość 40D;
- wyciączarka dwuślismakowa współbieżna (ślismaki dwuzwojowe z odgazowaniem swobodnym), parametry zasadnicze układu plastyfikującego: średnica ślimaka 16 mm, długość 40D.

Kompozyty przetwarzano w zakresie temperatury cylindra, która wynosiła 235-275 °C oraz 220-260 °C, odpowiednio dla kompozytów PET/SiO₂ i PBT/SiO₂ oraz 165-210 °C dla kompozytów PP/SiO₂. Stosowane prędkości obrotów ślimaków zawierały się pomiędzy 80 – 300 obr/min i były każdorazowo dostosowane do możliwości odbioru wyciączyny przez układ odciągający, oraz do wydajności granuladora nożowego. Wyselekcjonowaną część krzemionki poddano modyfikacji powierzchni z użyciem środków proadhezyjnych: N-2-(aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksylsilanu oraz 3-metakryloksypropylotrimetoksylsilanem w ilości 3 cz. wag. na 100 cz. wag. SiO₂.

W trakcie analizy przeprowadzonych badań, opisanych w pracy [B1] skupiono się na porównaniu wyników eksperymentów w celu wykorzystania układu jedno- i dwuślismakowego do przygotowania kompozytów. Analizę oparto na obserwacji morfologii powierzchni przetomów kompozytów, które poddano działaniu plazmy niskotemperaturowej. W trakcie wyładowania plazmy możliwa była obróbka powierzchni polimeru w warstwie wierzchniej, jednocześnie bez ingerencji w postać napełniacza. Warto podkreślić, że ta metodologia nie jest spotykana w literaturze krajowej i tylko z nielicznymi wyjątkami w literaturze światowej [32-34]. Zdecydowana większość autorów opiera się na wnioskowaniu o morfologii kompozytów w oparciu o kruche przetomy, jak również trawienie silnymi związkami utleniającymi [35]. Trawienie powierzchni przetomów kompozytu plazmą pozwoliło ujawnić i precyzyjnie zdefiniować rozmieszczenie cząstek napełniacza na przekroju osnowy, co umożliwiło autorowi na jednoznaczną ocenę morfologii kompozytów oraz doprowadzić do wnioskowania o wpływie sposobu przetwarzania na właściwości kompozytów. Jednym z ważnych wniosków na tym etapie badań było potwierdzenie, że po procesie wyciączania kompozytu z niemodyfikowaną krzemionką w układzie jednoślismakowym obecne są frakcje odpowiadające cząstkom pierwotnym i aglomeratom ziaren SiO₂ w osnowie polimerowej, co niewątpliwie dowodzi, że został zachowany bimodalny rozkład uziarnienia. Dowodzi to jednoznacznie, że parametry granulometryczne krzemionki niemodyfikowanej nie zmieniają się w trakcie mieszania w maszynie jednoślismakowej, co jest zjawiskiem niekorzystnym z punktu widzenia końcowych właściwości

kompozytów. Odmienne rezultaty uzyskano dla kompozytu napełnianego krzemionką modyfikowaną aminosilanem. Agregaty krzemionki modyfikowanej o wielkości 1247 nm – 1603 nm ujawnione w trakcie badania dynamicznego rozpraszania światła uległy całkowitej destrukcji w trakcie przetwórstwa [B1]. Wniosek ten potwierdza słuszność zabiegu modyfikacji powierzchni krzemionki za pomocą aminosilanu.

Prowadzone równoległe eksperymenty z wykorzystaniem układów wytłaczarskich dwuślimakowych potwierdziły równomierne rozprowadzenie niemodyfikowanego napełniacza w polimerach. Obserwacja morfologii kompozytów (z wykorzystaniem trawienia plazmą niskotemperaturową ich powierzchni) dowiodła, że duża liczba ziaren SiO_2 jest odseparowana od siebie i nie tworzy skupisk. Świadczy to o zdyspergowaniu i skutecznej destrukcji aglomeratów niemodyfikowanego napełniacza w trakcie przetwórstwa. Podjęte badania dowiodły, że zwiększenie stopnia napełnienia osnowy cząstkami SiO_2 zaledwie o 4% wag. powoduje, że ziarna niemodyfikowanego SiO_2 nie tworzą izolowanych wtrąceń fazy nieorganicznej w osnowie, natomiast obecne są wtórne agregaty napełniacza. Osnowa polimerowa przy takim stopniu napełnienia nie posiada dobrego kontaktu z każdą cząstką zatopioną w niej, stąd prawdopodobnie duża koncentracja ziaren SiO_2 będzie skutkowałą kruchością materiału.

Dalej prowadzono badania z wykorzystaniem modyfikowanych krzemionek. Z przeprowadzonych eksperymentów wynika, że korzystnym modyfikatorem powierzchni krzemionki okazał się silanowy środek o nazwie N-2-(aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksylsilan (A1120), którego obecność na powierzchni krzemionki nie powodowała tendencji do tworzenia aglomeratów wtórnych napełniacza. Jednak prowadzone ze współudziałem autora prace dowiodły, że wybrane silanowe związki proadhezyjne, a także zwiększanie koncentracji silanu na powierzchni napełniacza, często dają przeciwny od oczekiwanego efekt wtórnej aglomeryzacji [B1]. **Otrzymane przeze mnie wyniki jednoznacznie definiują konieczność modyfikacji napełniaczy tlenkowych z dużą ilością grup silanolowych, jeśli etap przetwarzania będzie prowadzony z wykorzystaniem wytłaczarki jednoślimakowej.**

Wytłaczarki jednoślimakowe znajdują się często na wyposażeniu zakładów produkcyjnych, stąd prezentowany wniosek ma charakter ściśle użytkowy.

Zaproponowane przeze mnie badania, także z wykorzystaniem plazmy jako czynnika trawiącego, dowiodły, że w badanych układach z wykorzystaniem wymienionych wytłaczarek dwuślimakowych, nie jest konieczne modyfikowanie ziaren napełniacza, co także przedstawiono w późniejszych badaniach na innych krzemionkach [B5]. Stwierdzenie to jest jednoznacznie korzystne z punktu widzenia obniżenia kosztów wytwarzania, poprzez zaniechanie modyfikacji oraz użycia drogich

silanów. Na bazie dotychczasowych eksperymentów postawiono równie ważny postulat o charakterze praktycznym: w kompozytach z napełniaczami w skali mikro, nawet dla niewielkiego stopnia napełnienia (poniżej 10% wag.) istnieje graniczny stopień napełnienia, który decyduje o zjawisku separacja – agregacja w kompozytach i prowadzi do niekorzystnej skokowej zmiany właściwości materiałowych [B1,B5].

Udowodniono, że wykorzystanie wyciączarki dwuślimakowej współbieżnej (o parametrach 32/30, L/D = 30) daje korzystniejsze rezultaty w aspekcie właściwości mechanicznych, w porównaniu z procesem otrzymywania kompozytów metodą *in-situ* w procesie syntezy PET w reaktorze polikondensacyjnym. Dodatkowo badania dowiodły, że graniczny stopień napełnienia kompozytów w testowanym układzie PET/SiO₂ zawiera się pomiędzy 1% i 3 % wag. napełnienia (stosowane kryterium to: maksymalne naprężenia rozciągające, wydłużenie przy zerwaniu oraz udarność bez karbu). Bardzo dobre zdyspergowanie napełniacza potwierdzono również na obrazach morfologii przełomów [B5].

Na podstawie powyższego rozważania sformułowano wniosek o charakterze aplikacyjnym mówiący o tym, że napełniacze ziarniste należące do grupy napełniaczy tlenkowych, w tym szczególnie SiO₂ o dużej koncentracji grup silanolowych, wymagają modyfikacji powierzchni z użyciem korzystnie aminosilanu w ilości 3 cz. wag. na 100 cz. wag. substratu tlenkowego, przy czym możliwe jest przetwórstwo z udziałem tych napełniaczy metodą wyciączania jednoślimakowego. Udowodniono również, że nie jest konieczna modyfikacja powierzchni jeśli napełniacze tlenkowe przetwarzają się w układach dwuślimakowych, szczególnie o charakterystyce opisanej w publikacjach.

Badania pozwoliły na sformułowanie częściowej odpowiedzi na postawioną tezę:

- w układach jednoślimakowych zachodzi głównie dystrybucja krzemionki, do jej dyspergowania konieczna jest modyfikacja powierzchni,
- w układach dwuślimakowych dominuje efekt dyspergowania ziaren napełniaczy, który może zostać ograniczony po przekroczeniu progowego stężenia napełniacza.

Przy wykorzystaniu opisanych powyżej układów uplastyczniających możliwe jest uzyskanie korzystnej morfologii napełniacza i mikrostruktury kompozytu i promuje uzyskanie dodatkowego efektu wzmocnienia oraz nowych właściwości, które będą przedmiotem kontynuacji prac badawczych przedstawionych w dalszej części opracowania.

Nowy nurt badawczy podjęty przez autora dotyczył wykorzystania tlenkowych napełniaczy odpadowych w postaci selekcionowanych popiołów lotnych wprowadzanych do polietylenu małej gęstości (PE-LD) Malen E FGX 18-D003, a także do polipropylenu (PP) Malen J-400 [B15, B18]. Kompozyty przygotowywano z wykorzystaniem wyciączarki jednoślimakowej (ślimak jednozwojowy uniwersalny trójstrefowy bez odgazowania), parametry zasadnicze układu plastyfikującego: średnica ślimaka 32 mm, długość 28D. Napełnianie tworzyw termoplastycznych popiołami lotnymi wpływa na

obniżenie ceny jednostkowej wyrobu, a także na poprawę selektywnych właściwości (obniżenie skurczu, chłonności wody, podwyższenie temperatury mięknienia) [36-37]. Celem moich badań w tym zakresie była próba sprawdzenia, czy wypełniacz pozyskany z popiołów lotnych pochodzących z Elektrowni „Adamów”, może zostać racjonalnie wykorzystany do napełniania polietylenu małej gęstości (PE-LD). Polimer ten jest stosowany na skalę wielkotonażową (największe zużycie spośród produkowanych tworzyw sztucznych), wyroby wtryskowe charakteryzują się dużą udarnością. Wykorzystanie popiołów jako wypełniacza w znacznym stopniu mogłoby się przyczynić do obniżenia kosztów materiałowych, a także spowoduje wydłużenie okresu eksploatacji składowiska popiołów zlokalizowanego przy elektrowni.

Ważnym aspektem prowadzonego eksperymentu było poddanie popiołów wstępnemu frakcjonowaniu z wykorzystaniem sit wibracyjnych, wyselekcjonowano cząstki o wielkości $<58\mu\text{m}$, co stanowiło 60% ogólnej masy surowca odpadowego. Obiektem badań były wiósełka wtryskowe o udziale frakcjonowanych popiołów lotnych w zakresie od 5 do 50% wag. W pracach nie stosowano pokrycia popiołów silanem z uwagi na charakter napełniacza (nieaktywny) i założenie, że jest to napełniacz odpadowy, a więc tani. Wyniki badań pokazały, że skurcz wtórny badanych kompozytów zmniejsza się istotnie w funkcji rosnącego udziału wypełniacza. Najkorzystniejszym kompleksem właściwości mechanicznych cechowały się kompozyty o zawartości 30% wag. popiołów lotnych. Próbki o udziale od 5% do 30% wag. wypełniacza nie pękały w próbie udarności z karbem dla kompozytów na bazie PE-LD. Natomiast kompozyty z polipropylenem uzyskiwały najbardziej korzystny zespół właściwości dla zawartości 30% wag. w osnowie, przy czym udarność wg. Charpy'ego wynosiła 30 kJ/m^2 , co jest wartością wysoką dla kompozytów napełnianych napełniaczem odpadowym. Głównym osiągnięciem badań jakie przedstawiono powyżej było potwierdzenie tezy o możliwości wykorzystania popiołów lotnych jako obiecującego wypełniacza, zwłaszcza dla kompozytów polietylenu małej gęstości. Zatem przy akceptowalnych parametrach mechanicznych i przetwórczych, można do 30% masy polimeru zastąpić odpadem jakim jest selekcjonowany popiół lotny.

W kolejnym etapie prac nad konstytuowaniem właściwości kompozytów termoplastycznych przeprowadziłem badania wpływu obecności kompatybilizatora na właściwości kompozytów na bazie polietylenu dużej gęstości (PE-HD), napełnionego krzemionką amorficzną. Przedstawiłem model mechanizmu immobilizacji grup hydroksylowych obecnych na powierzchni krzemionki z użyciem polarnych grup bezwodnika maleinowego (PE-*graft*-MAH) [B4]. Dla skonfrontowania skuteczności hydrofobizacji krzemionki bezwodnikiem nie prowadzono modyfikacji krzemionki. Eksperyment przeprowadzono z wykorzystaniem wyciączarki dwuślimakowej współbieżnej (ślimaki dwuzwojowe z odgazowaniem próżniowym), parametry zasadnicze układu plastyfikującego: średnica ślimaka

20 mm, długość 40D. Zastosowany napełniacz dyspersyjny – strącana z układów emulsyjnych amorficzna krzemionka charakteryzowała się bimodalnym rozkładem wielkości cząstek w zakresie 277 nm - 432 nm, ziaren pierwotnych oraz agregatów o wielkości cząstek w zakresie 2213 nm – 2763 nm. Uzyskane wyniki badań potwierdziły, że wprowadzenie jedynie modyfikatora w postaci polietylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym w ilości 2% wag. (zawartość bezwodnika wynosiła 0,85% wag.) prowadzi do wyraźnej poprawy właściwości mechanicznych, w tym szczególnie modułu Younga (zwiększenie o ponad 20% jego wartości w obecności 2% napełniacza i bezwodnika maleinowego, w odniesieniu do marginalnego wzrostu, tylko o 5%, dla kompozytu bez udziału uzgadniacza o charakterze silnie polarnym), w odniesieniu do kompozytów z niemodyfikowaną krzemionką (udział krzemionki 2, 4, 6% wag.). Zaproponowany sposób immobilizacji grup silanolowych doprowadził prawdopodobnie do zmniejszenia tendencji do formowania agregatów ziaren krzemionki, w efekcie zwiększony stopień dyspersji napełniacza w osnowie umożliwił uzyskanie efektu perkolacji struktur napełniacza przez łańcuchy polimeru w stanie stopionym i zwiększenie oddziaływań van der Waalsa pomiędzy składnikami (fazami) kompozytu.

Opisany powyżej mechanizm znalazł potwierdzenie w obserwacjach mikrostruktury, dokonanych po trawieniu plazmą, które dowiodły jednoznacznie, że nastąpił podział agregatów na ziarna pierwotne (niezagregowane) [B4]. Dodatkowo efekt przetwórczo-adhezyjnej modyfikacji udowodniono w oparciu o wyniki pomiaru wydłużenia względnego przy zerwaniu ϵ_B , którego wartość nie zmalała istotnie po przekroczeniu napełnienia 2% wag. dla kompozytów z uzgadniaczem (wartość ϵ_B dla nienapełnionego polietylenu wyniosła 230%, podczas gdy dla napełnienia 6% wag. SiO_2 , z udziałem PE-*graft*-MAH wyniosła 152%, natomiast dla kompozytów PE-HD/ SiO_2 już tylko 63%).

Powyższe obserwacje świadczą o wyraźnym ograniczeniu efektu karbu wywołanego obecnością agregatów napełniacza. Pomiędzy ziarnami krzemionki w agregacie istnieją jedynie siły wiązań wodorowych [3], które ulegają destrukcji wtedy, jeśli agregat utworzony z ziaren napełniacza uczestniczy w przenoszeniu obciążenia i stanowi centraiskoenergetycznych pęknięć i rozwoju pęknięcia od agregatu do agregatu. W efekcie wywołuje to przyspieszone pęknięcie i obniżenie wydłużenia przy zerwaniu oraz innych właściwości mechanicznych. W pracy udowodniono, że zastosowanie napełniaczy dyspersyjnych nie musi wiązać się z kosztowną modyfikacją chemiczną jego powierzchni. Efekt dezintegracji agregatów można osiągnąć na drodze modyfikacji przetwórczo-chemicznej z udziałem kompatybilizatorów, które w postaci granulatu są technologicznie akceptowalne dla przetwórstwa. Dowiedziono skuteczności takiej modyfikacji w przypadku kompozytów PE-HD/ SiO_2 , co potwierdziły wyniki badań właściwości mechanicznych oraz obserwacja mikrostruktury. Zaproponowany model oddziaływania grup polarnych bezwodnika

maleinowego z grupami hydroksylowymi zlokalizowanymi na powierzchni krzemionki, wydaje się słuszny w aspekcie uzyskanych bardzo pozytywnych efektów takiej modyfikacji (efekt morfologii oraz właściwości mechanicznych). Zatem na bazie przeprowadzonych eksperymentów można uogólnić, że istnieje możliwość zastosowania kompozytów PE-HD/PE-*graft*-MAH/SiO₂ na elementy budowy maszyn (np., łożyska ślizgowe, bieżnie łożysk liniowych, rolki systemu transportowego o korzystnym stosunku sztywność – zdolność do odkształcenia). Dodatkowo, retencja spadku wydłużenia dla wyżej napełnionych kompozytów PE-HD z krzemionką może być także przypisana obniżeniu stopnia krystaliczności osnowy i objętościowego zwiększenia ruchliwej fazy amorficznej, co prawdopodobnie także przyczynia się do zmiany charakteru odkształcenia w trakcie jednoosiowego rozciągania [B14].

Uniepalnianie materiałów polimerowych

Bardzo przyszłościowym zagadnieniem, zwłaszcza o charakterze wysoce aplikacyjnym jest podjęcie przez mnie badań w kierunku zastosowania napełniaczy tlenkowych jako efektywnych związków ograniczających palność materiałów polimerowych, szczególnie skojarzonych z uniepalniaczami bezhalogenowymi. Głównym celem prowadzonych w tym kierunku badań było uzyskanie skokowego ograniczenia palności w obecności marginalnego udziału napełniaczy tlenkowych oraz bezhalogenowych uniepalniacza, na drodze nowych formułacji kompozytów, jak również zdefiniowania warunków przetwarzania. Wiadomym jest, że materiały polimerowe należą do związków wielkocząsteczkowych charakteryzujących się podatnością na palenie się w płomieniu, a także podtrzymywaniem palenia poza płomieniem. Ta właściwość dotyczy szczególnie najliczniejszej grupy tworzyw wielkocząsteczkowych, mianowicie grupy poliolefin.

Postawionym zadaniem do realizacji było wytypowanie napełniaczy dyspersyjnych oraz uniepalniacza bezhalogenowego i stworzenie konkurencyjnej kompozycji o obniżonej palności na bazie polipropylenu Moplen HP 500 J (BasellOrlen). W badaniach wykorzystałem pięć napełniaczy, z grupy glinokrzemianów warstwowych (montmorylonit-MMT), ditlenek krzemu, różniących się właściwościami i morfologią. Nowatorskim krokiem było wykorzystanie nanometrycznego strącanego wodorotlenku magnezu (wielkość ziaren 21 nm-106 nm) oraz współstrącanego krzemianu magnezu modyfikowanego N-2-(aminoetylo)3-aminopropylotrimetoksylanem. Napełniacz modyfikowany silanem charakteryzował się wielkością cząstek w zakresie od 300 nm do 440 nm. Powierzchnia właściwa (BET) krzemianu modyfikowanego wynosiła 330 m²/g, średnia średnica porów: 7 nm. Dla porównania efektów modyfikacji zastosowano napełniacze komercyjne, takie jak: modyfikowany czwartorzędowymi solami amoniowymi montmorylonit MMT Cloisite 30B oraz krzemionka pirogenna Aerosil A300. We wszystkich kompozytach zastosowano także kompatybilizator PP-*graft*-MAH (polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym) oraz dwa typy uniepalniacza fosforowego – polifosforan amonu AP 422 oraz AP 423. Kompozyty sporządzono z wykorzystaniem wyciarki

dwuślimakowej współbieżnej (średnica ślimaka 16 mm, długość 40D) dla konfiguracji ślimaków zaopatrzonej w 3 segmenty rozciągające o łącznej długości 120 mm [B7, B10, B11, B12].

Zastosowanie strącanego nanometrycznego wodorotlenku magnezu w ilości 50% wag. wyraźnie ograniczyło liniową szybkość palenia się kompozytów nie zawierających dodatku uniepalniacza amoniowego z wartości 24,3 mm/min do 14,8 mm/min. Zanotowano także 3,5-krotny wzrost wartości modułu Younga, który należy przypisać obecności w osnowie nanometrycznych ziaren napełniacza. Podobnie korzystne efekty zmniejszenia szybkości palenia zostały uzyskane poprzez wprowadzenie unimodalnego wodorotlenku magnezu $Mg(OH)_2$ o wielkości cząstek w zakresie 164 nm – 459 nm, wprowadzonego w ilości 10 i 30 % wag. w obecności uzgadniacza PP-*graft*-MAH [B10]. Badania morfologii dowiodły o słuszności zastosowania uzgadniacza, jeśli udział napełniacza zwiększy się powyżej 10 % wag. Poprawienie dyspersji napełniacza przełożyło się na zwiększenie modułu Younga prawie o 100% w obecności uzgadniacza, czego nie uzyskano przy udziale samego napełniacza. Efekt ten można powiązać z immobilizacją łańcuchów polimerowych na rozwiniętej powierzchni napełniacza mikronizowanego. Addytywnym efektem takiej modyfikacji było również największe ograniczenie szybkości palenia się kompozytów polipropylenu z udziałem 30% wag. $Mg(OH)_2$ oraz PP-*graft*-MAH. W efekcie ograniczono szybkość palenia się o 42%, jak również znacząco wyeliminowano efekt kapania w trakcie palenia się. Można więc podsumować, że przy skojarzeniu mikronizowanego napełniacza, wytypowaniu warunków przetwarzania oraz odpowiedniej ilości uzgadniacza można otrzymać kompozyt inżynierski charakteryzujący się akceptowalnymi właściwościami mechanicznymi z wyraźnie zwiększoną sztywnością oraz redukcją efektów palenia się oraz kapania [B7]. Również zastosowanie po raz pierwszy układów tlenkowych, opartych na współstrąconym krzemianie magnezu, który wprowadzono w ilości 4% wag. wspólnie z uniepalniaczem amoniowym 20% wag. (AP 422) ujawniło wyjątkowo korzystny kompleks właściwości mechanicznych i palnościowych. Kompozyt wykazuje najniższą liniową szybkość palenia się i marginalną skłonność do kapania płomieniowego. Działanie takie należy przypisać bardzo dużej powierzchni właściwej tego napełniacza, która umożliwiła immobilizację łańcuchów polimeru, na jego powierzchni przy założeniu zdyspergowania ziaren do postaci izolowanych cząstek [B11].

W tym etapie badań dowiodłem, że dodatek 4% wag. glinokrzemianu warstwowego (bez udziału uniepalniacza bezhalogenowego) całkowicie zahamował proces kapania produktów destrukcji polimeru (żadna z próbek w teście UL 94 HB nie kapała i pokrywała się szczelną warstwą koksu) [B11]. Zwieńczeniem oryginalnych osiągnięć w zakresie technologiczno-materiałowych aspektów uniepalniania polipropylenu jest zgłoszenie patentowe przedstawiające sposób wytwarzania izotaktycznego polipropylenu o obniżonej palności [B12], który dotyczy sposobu mieszania składników kompozytu w stanie stopionym. Zaproponowano rozwiązanie oryginalne poprzez

dwuetapowe mieszanie składników z wykorzystaniem wtryskarki zaopatrzonej w mieszalnik statyczny typu Sulzer Chemtech. Efektem jaki uzyskałem było wytworzenie kompozytów o ograniczonej ilości dodatków, które wykazywały ponad 50 % zmniejszenie szybkości palenia się w teście UL94 HB. Efekt ten uzyskano dzięki dyspergowaniu napełniacza nieorganicznego – krzemianu magnezu w wytłaczarce dwuślimakowej oraz wprowadzeniu adduktu uniepalniającego na etapie wtryskiwania, co prawdopodobnie wyeliminowało jego częściową degradację, objawiającą się wcześniej efektem zmydlenia powierzchni wyrobów, znanym w literaturze jako częściowa degradacja polifosforanu amoniowego (uniepalniacza bezhalogenowego). Przedstawiony w zgłoszeniu patentowym sposób przetwarzania kompozytu wyeliminował efekt zmydlenia, umożliwił skuteczne rozprowadzenie uniepalniacza w osnowie przy wykorzystaniu specyficznego elementu mieszającego, czyli nakładki mieszającej Sulzer Chemtech, montowanej przed zaworem zwrotnym ślimaka wtryskarki, a także umożliwił uzyskanie skokowego obniżenia szybkości palenia się bez wyraźnego pogorszenia właściwości materiałowych i przetwórczych [B11,B12].

W celu rozszerzenia spektrum właściwości układów polimer-napełniacz tlenkowy wykorzystano drobnodispersyjne układy tlenkowe: współstrącony krzemian magnezu-krzemionka oraz mikronizowany tlenek cynku. Dodatkowo jako nowatorski wykorzystano napełniacz hybrydowy SiO_2 /lignina. Zastosowanie krzemionki miało na celu zmodyfikowanie morfologii napełniacza ligninowego oraz umożliwienie przetwórstwa marginalizując efekt degradacji termomechanicznej organicznego napełniacza [B6, B8, B9, B17].

Głównym założeniem badawczym podjętym w badaniach kompozytów z napełniaczem hybrydowym było uzyskanie potwierdzenia możliwości zmiany selektywnych właściwości kompozytów poprzez korygowanie morfologii i właściwości adduktów typu $\text{SiO}_2 \times \text{funkcyjny tlenek}$. Rozpoznanie literatury nie potwierdziło „aktywności badawczej” innych ośrodków dotyczącej specyficznych układów kompozytowych opartych na napełniaczach *rdzeń krzemionkowy x funkcyjny tlenek*.

Ważnym dopełnieniem badań nad wykorzystaniem napełniaczy hybrydowych (dualnych) w procesach przetwórstwa materiałów polimerowych była przeprowadzona analiza wpływu modyfikatorów chemicznych na właściwości granulometryczne syntetycznych układów tlenkowych MgOxSiO_2 w aspekcie aktywnych napełniaczy polimerów [B8]. Do modyfikacji wykorzystano m.in. nie stosowane dotychczas dwa silany: 3-(2,2,3,3,4,4,5,5)-oktafluoropentoksypropenotrietoksylian, syntezowany zgodnie z wcześniej opracowaną metodyką; U-222 oktylotrietoksylian, a także stosowany już U-511 3-metakrylopropylotrimetoksylian, UniSil w Tarnowie.

Kluczowym argumentem przemawiającym za podjęciem tego nurtu badawczego było skojarzenie hybrydowego układu tlenkowego $MgOxSiO_2$ cechującego się wyjątkowo rozbudowaną powierzchnią właściwą jako nośnika (adsorbera) silanów w aspekcie hydrofobizacji jego powierzchni i docelowej aplikacji do silnie hydrofobowej osnowy polimerowej (polipropylen). Dlatego w pierwszym etapie badań najważniejszym kryterium weryfikacji podatności była zmiana powierzchni właściwej, która pozostaje w ścisłej relacji z możliwością adsorpcji makrocząsteczek polimeru na powierzchni w stanie stopionym. Zweryfikowano następnie wyniki analizy w oparciu o badania dynamicznego rozpraszania światła (DLS – *Dynamic Light Scattering*), dokonano porównania podstawowych właściwości mechanicznych oraz przeprowadzono dyskusję o udziale masowym promotora adhezji zaadsorbowanego na powierzchni napełniacza. Jedną z tez przedstawioną do zweryfikowania w eksperymencie, było dowiedzenie, który z modyfikatorów po zaadsorbowaniu nie doprowadzi do wtórnej aglomeracji. Dodatkowo postawiono cel, który traktował o eksperymentalnym sprawdzeniu, jaki udział modyfikatora na powierzchni napełniacza dualnego prowadzi do korzystnej zmiany właściwości mechanicznych, co nie było podnoszone wcześniej w badaniach autora. Jest to aspekt niezwykle praktyczny w odniesieniu do użycia tych środków na skalę techniczną. Udział silanu zaproponowano w ilościach 3, 5 i 10 cz. wag. w przeliczeniu na SiO_2 zawarty w próbce strąconego układu tlenkowego $MgOxSiO_2$. Na podstawie analizy wyników, uzyskanych podczas badania właściwości adsorpcyjnych syntetycznych układów tlenkowych $MgOxSiO_2$, stwierdzono, że rodzaj i ilość użytego modyfikatora w największym stopniu wpływają na wartość powierzchni właściwej badanych układów $MgOxSiO_2$. W przypadku wszystkich próbek uzyskanych w procesie modyfikacji, wartość omawianego parametru maleje wraz ze wzrostem ilości zastosowanego silanowego czynnika sprzęgającego. W wyniku modyfikacji przy użyciu 10 cz. wag. oktylotrietoksylanu oraz 3-metakrylopropylo-trimetoksylanu uzyskano próbki, których wielkość powierzchni właściwej (A_{BET}) wynosi odpowiednio $331 \text{ m}^2/\text{g}$ i $328 \text{ m}^2/\text{g}$, czyli nieznacznie mniej w porównaniu z próbką niemodyfikowaną ($A_{BET} = 410 \text{ m}^2/\text{g}$ dla $MgOxSiO_2$).

Dokonana analiza właściwości mechanicznych dowiodła, że dla oktylotrietoksylanu oraz oktafluoropentoksypropenotrietoksylanu, zwiększenie udziału modyfikatora do 10 części wagowych nie przynosi skokowego zwiększenia wytrzymałości w porównaniu z mniejszymi zawartościami silanów, w przeciwieństwie do zastosowania 3-metakryloksypropylotritoksylanu [B8].

W odniesieniu do polipropylenu, wszystkie badane kompozyty wykazują znacznie mniejsze odkształcenie, co jest spowodowane wprowadzeniem napełniacza proszkowego o rozmiarach w zakresie mikrometrów (mikrokompozyt). Nieciągłości w osnowie o takich wymiarach powodują lokalne zaburzenie mikrostruktury i stanowią mikro karby, które w trakcie rozciągania próbki nie umożliwiają utworzenia „stabilnego przewężenia” (w miejscu odcinka pomiarowego) i uzyskiwania

dużych wartości odkształcenia. Jednak należy zaznaczyć, że tak duże odkształcenia (powyżej 50%) nie występują w trakcie użytkowania wyrobów o przeznaczeniu konstrukcyjnym, wyjątkiem są folie. Dlatego minimalna wartość odkształcenia dla kompozytów z 3-metakryloksypropylotritoksylanem, wynosząca 31%, nie dyskwalifikuje tych kompozytów jako materiałów konstrukcyjnych, proponowanych na konstrukcje mniej odpowiedzialne lub obudowy. Uzyskana wyższa granica plastyczności dla większości kompozytów jest korzystna z uwagi na fakt, że użytkownik wyrobów z tworzyw polimerowych zawsze obciąża je siłami, które wywołują obciążenia mniejsze lub równe granicy plastyczności. Obciążanie wyrobów powyżej granicy plastyczności powodowałoby trwałą zmianę wymiarów i kształtu, a przez to obniżenie funkcjonalności wyrobu.

Z tego punktu widzenia nowe materiały kompozytowe posiadają korzystne właściwości w odniesieniu do polipropylenu Moplen HP 500N. Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie oraz umownej granicy plastyczności dowiodły, że stosowanie 3-metakrylopropylotrimetoksylanu jest najbardziej korzystne spośród testowanych modyfikatorów adhezji. Także badanie udarności, pomimo rozrzutu wyników daje podstawy do twierdzenia, że ten modyfikator nie powoduje pogorszenia udarności. Wyniki podstawowych badań mechanicznych kompozytów dowiodły, że modyfikacja krzemianu magnezu ilością 3 części wagowych silanów jest korzystna z punktu widzenia ekonomicznego, jak i otrzymanych rezultatów. Najbardziej korzystnym, rozpatrując zespół właściwości mechanicznych kompozytów, okazał się 3-metakryloksypropylotritoksylan, także w odniesieniu do modułu sprężystości Younga. Wyniki badań mechanicznych kompozytów dowiodły, że modyfikacja krzemianu magnezu 3 częściami wagowymi silanów jest jednoznacznie korzystna z punktu widzenia otrzymanych rezultatów. Sprawdzone, że naniesienie 5 oraz 10 części wagowych silanów nie przynosi skokowej poprawy właściwości, dla kilku badanych serii zauważono wyraźne obniżenie udarności oraz odkształcenia przy zerwaniu.

Konstituowanie właściwości antybakteryjnych kompozytów chemoutwardzalnych

W trakcie rozwoju i wprowadzania nowych formułacji układów hybrydowych do materiałów polimerowych, podjętym przez autora kierunkiem modyfikacji i jednocześnie oryginalnym zadaniem badawczym, było sprawdzenie układu hybrydowego CuOxSiO_2 w aspekcie właściwości antybakteryjnych oraz właściwości mechanicznych żywic poliestrowych wykorzystywanych do produkcji laminatów konstrukcyjnych. Czynnikiem stymulującym badania w tym nurcie była możliwość modyfikacji powierzchni napełniacza hybrydowego o właściwościach antybakteryjnych (CuO) i możliwość immobilizacji grup funkcyjnych silanów na powierzchni komponentu krzemionkowego SiO_2 (tylko krzemionka jest zdolna poprzez obecność grup -OH na przekształcenie w grupy siloksanowe i jednoczesne dołączenie polarnych grup funkcyjnych) [B6].

Ważne jest także, że poliestrowe żywice nienasycone są nadal największą grupą ciekłych żywic wykorzystywanych w warstwowych kompozytach konstrukcyjnych w budowie maszyn (przemysł samochodowy, kolejnictwo, budowa samolotów i łodzi, elektrotechnika). Jednym z głównych zadań jakie postawiono było określenie, czy modyfikacja napełniacza jest korzystana z punktu widzenia jego granulometrii oraz właściwości kompozytu, a także jaki udział napełniacza daje najbardziej korzystny kompleks właściwości antybakteryjnych i mechanicznych.

Zastosowano modyfikator 3-glycidoxypropylotrimetoksylan (A-187) i wykazano, że najkorzystniej zmniejsza on wielkość agregatów napełniacza w ilości 10 cz. wag. na 100 cz. wag SiO_2 . Najbardziej korzystny kompleks właściwości uzyskano dla napełniacza wprowadzanego do żywicy poliestrowej o nazwie Palatal. Stwierdzono jednoczesny wyraźny wzrost o ponad 50% sztywności oraz wytrzymałości na zginanie, a także o ponad 50°C poprawę odporności termicznej, rozumianej jako temperatura mięknięcia Vicata. Jednoznacznie dowodzi to o trafności wyboru osnowy i kierunku modyfikacji.

Badania odporności antybakteryjnej prowadzone poprzez szczepienie bakterii z rodziny *Pseudomonasaeruginosa*, jako markera tworzenia narostów mikroorganizmów (*biofilm-forming microorganism*) dowiodły, że bez udziału napełniacza hybrydowego po 24h działania mikroorganizmów tworzą one mikrokolonie. Wprowadzenie układu hybrydowego CuOxSiO_2 nawet w najmniejszej ilości 2 cz. wag., z udziałem modyfikatora chemicznego ograniczyło udział bakterii do ilości 0-5 pojedynczych bakterii w polu widzenia mikroskopu fluorescencyjnego (taki wynik uzyskano jedynie dla żywicy Palatal).

Ważnym i twórczym wkładem autora do zagadnienia stosowania napełniaczy dualnych (hybrydowych) było eksperymentalne sprawdzenie, że aktywność antybakteryjną ujawniono dla ściśle zdefiniowanej ilości napełniacza oraz zastosowanego silanu na jego powierzchni. Zbyt duża ilość silanów spowodowała prawdopodobnie pogorszenie dyspersji napełniacza oraz możliwość degradacji niezaadsorbowanego chemicznie silanu w temperaturze utwardzania żywicy, która może wynosić nawet do 180°C .

Jednocześnie uzyskany korzystny zespół właściwości bakteriobójczych i właściwości mechanicznych pozwala wnioskować, że przygotowano obiecujący materiał konstrukcyjny do zastosowania na osnowę kompozytów pracujących w warunkach zwiększonego obciążenia termicznego, np. sprzęt sportowy, zbiorniki i cysterny do przechowywania pasteryzowanych środków spożywczych, obudowy rekuperatorów, kanały i kierownice powietrza w nawiewach, itp.

Kompozyty z napełniaczami hybrydowymi (dualnymi)

Zastosowanie napełniaczy organicznych (lignocelulozowych) w przetwórstwie tworzyw polimerowych bardzo często ograniczone jest stabilnością termiczną wynikającą z obciążenia termomechanicznego w układach plastyfikacji maszyn przetwórczych. Dlatego kontynuując zainteresowania układami napełniaczy dualnych celowe wydaje się również kojarzenie napełniaczy organicznych lignocelulozowych z dyspersyjnymi napełniaczami tlenkowymi dla uzyskania addytywnego efektu rozumianego jako poprawę stabilności termicznej i poszerzenia „okna przetwórczego” kompozytów termoplastycznych.

Ten cel postawiłem w pracy dotyczącej możliwości napełnienia polipropylenu mechanicznie syntezowanym napełniaczem SiO₂-lignina [B17]. Krzemionkę AEROSIL 200 (Evonik Industries AG) połączono w sposób mechaniczny z ligniną Krafta (Sigma-Aldrich). Do otrzymania napełniacza SiO₂-lignina wykorzystano 20 cz. wag. ligniny w przeliczeniu na 100 cz. wag. krzemionki. W celu połączenia wspomnianych dwóch substratów wykorzystano proces mechanicznego rozdrobnienia wejściowych proszków z jednoczesnym ich wymieszaniem, stosując odśrodkowy młyn kulowy.

Analiza termograwimetryczna potwierdziła, że uzyskano pożądane dla napełniacza hybrydowego wyraźne ograniczenie ubytku masy w zakresie temperatury przetwarzania kompozytów. Wytworzono kompozyty z zastosowaniem uzgadniacza w postaci polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym (Fusabond 353), o zawartości bezwodnika 0,5% wag. Rezultaty otrzymane w próbie statycznego rozciągania wskazują, że wykorzystany kompozyt SiO₂-lignina nie powoduje dla zastosowanych udziałów napełniacza istotnych zmian (w tym nie powoduje pogorszenia) podstawowych właściwości mechanicznych. Stwierdzono, że wprowadzenie 2,5% wag. kompozytu spowodowało wyraźne zwiększenie odkształcenia przy zerwaniu (172±8%) w odniesieniu do polipropylenu (120±5%). Natomiast zwiększenie stopnia napełnienia powyżej 2,5% wag., skutkowało wyraźnym spadkiem odkształcenia przy zerwaniu do 36 i 30%, odpowiednio dla stężenia 5 i 7,5% wag. Należy zatem przypuszczać, że dla układu polipropylen/krzemionka-lignina istnieje wyraźne optimum stężenia napełniacza w kompozycie, powyżej którego osnowa polimerowa traci zdolność do dużych odkształceń. Wyniki badań kalorymetrycznych dowiodły, że wprowadzenie do polipropylenu układu krzemionka-lignina powyżej 5% wag, powoduje wyraźny spadek stopnia krystaliczności. Obserwacje z badań termicznych potwierdzają, że w odniesieniu do aspektów krystalizacji ze stanu stopionego istnieje także graniczny stopień napełnienia polipropylenu.

W dalszym etapie badań w zakresie tej tematyki wytworzono kompozyty na bazie homopolimeru polipropylenu z udziałem polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym z wykorzystaniem wytłaczarki dwuślimakowej [B9]. Wykorzystano krzemionkę Syloid 244 o powierzchni właściwej

262 m²/g oraz ligninę Krafta o powierzchni właściwej 1 m²/g. Hybrydowy napełniacz, o udziale 20% wag., ligniny posiadał powierzchnię właściwą wynoszącą 164 m²/g. Napełniacz dualny cechował się bimodalnym rozkładem wielkości cząstek w zakresie ziaren pierwotnych wynoszącym od 78 nm do 120 nm oraz zakresem aglomeratów wynoszącym od 1700 do 5160 nm; morfologia obrazowana elektronowym mikroskopem skaningowym (SEM) potwierdziła udział agregatów w strukturze uziarnienia napełniacza. Dowiedziono, z wykorzystaniem analizy termogravimetrycznej (TGA), że napełniacz hybrydowy wykazuje 95% ubytek masy dopiero powyżej 300°C, podczas gdy dla ligniny ten sam ubytek masy występuje już przy 150°C. Dodatkowo otrzymany kompozyt cechował się niemal dwukrotnie wyższą udarnością z karbem w odniesieniu do kompozytu polipropylen/lignina. Jak się wydaje, takie zjawisko można przypisać prawdopodobnie ograniczeniu zjawiska degradacji ligniny zaadsorbowanej na powierzchni krzemionki Syloid 244, co jest korzystnym aspektem nie dyskutowanym dotychczas w literaturze.

Zatem taki kompleks właściwości może być wykorzystany do produkcji wyrobów z popularnego polipropylenu, opierając produkcję na ogólnie wykorzystywanych maszynach przetwórczych, a także w wyciarkach z elementami ugniatającymi (pełna charakterystyka w **B9**). Dodatkowo możliwość uzyskiwania dużego odkształcenia daje realne szanse na wytwarzanie folii lub taśm z tego materiału, co potwierdziły wykonane już badania i będące przedmiotem następnych publikacji i referatu wygłoszonego na konferencji Eurofillers 2015.

Praca dowiodła także, że wytwarzając kompozyty z napełniaczami hybrydowymi należy spodziewać się również ujawnienia efektu krytycznego stopnia napełnienia, który dla badanego kompozytu wynosił pomiędzy 5 i 7,5% wag. Obserwacje kompozytu o udziale napełniacza hybrydowego 7,5% wag. dowodzą, że przekroczony został stopień napełnienia uniemożliwiający skuteczne dyspergowanie napełniacza. Taką prawidłowość wykazano wcześniej w badaniach dla skrajnie odmiennych układów [**B1**,**B5**]. Powyższe stwierdzenie uzyskało potwierdzenie w obniżeniu odkształcenia przy zerwaniu ϵ_B .

Kształtowanie cech użytkowych elastomerów wulkanizujących

Uzupełnieniem prowadzonego przeze mnie nurtu badań, skoncentrowanego wokół aspektów modyfikacji i stosowania napełniaczy tlenkowych w wybranych układach polimerowych, były doświadczenia oparte na elastomerach wulkanizujących. Efektywność modyfikacji chemicznej powierzchni napełniacza sprawdzono na bazie wielkotonażowego kauczuku syntetycznego, butadienowo-styrenowego (SBR), stosowanego powszechnie do wytwarzania mieszanek oponiarskich, pasów transmisyjnych, bieżni odpornych na ścieranie. W swoich pracach sprawdziłem nowatorskie układy krzemionkowe strącane z emulsji [23] oraz napełniacz hybrydowy, tzn. krzemian magnezu.

Modyfikacji powierzchni napełniaczy dokonano z wykorzystaniem techniki modyfikacji na mokro w reaktorze [B2], a także modyfikacji typowej wprowadzając środek powierzchniowo-czynny do ucieraka moździerzowego [B3, B13, B16]. Badania prowadziłem na standardowych wulkanizatach zawierających 50 phr (*phr-parts per hundred rubber*) napełniacza aktywnego. Badania wykazały, że zastosowana modyfikacja w procesie syntezy napełniacza przyniosła najwyższy przyrost modułów (M100, M200, M300 zgodnie z definicją normy ISO 37) oraz ważnej właściwości jaką jest rozdzierność. Te właściwości są jednymi z najbardziej istotnych dla wulkanizatów z przeznaczeniem na mieszanki oponiarskie. Dodatkowo badanie kinetyki wulkanizacji (reometr Monsanto) pozwoliło na sprawdzenie najważniejszych wskaźników przetwarzalności, które nie odbiegały od podobnych mieszanek [B2], co ma niezmiernie istotny walor aplikacyjny.

Oryginalnym osiągnięciem prowadzonych prac było wykorzystanie, po raz pierwszy do napełnienia kauczuku, aktywnego napełniacza tlenkowego w postaci syntetycznego krzemianu magnezu ($MgOxSiO_2$), którego powierzchnię zmodyfikowano silanowymi związkami proadhezyjnymi z grupy „silane coupling agents”. Zastosowano dwa silany: *N*-2-(aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksylan (A-1120) oraz 3-metakryloksy propylotrimetoksylan (A-174).

Przykładowo mieszanki te wytwarzano na walczarce laboratoryjnej (maksymalny namiar 3 kg), a następnie wulkanizowano w formie w czasie 20 min., w temperaturze 145°C. Badania dowiodły, że zastosowanie aminosilanu (A-1120) jako modyfikatora powierzchni syntetycznego krzemianu magnezu, powoduje największy wzrost wytrzymałości na zrywanie. Z kolei największym odkształceniem przy zerwaniu cechuje się kauczuk zawierający krzemian magnezu niemodyfikowany otrzymany z $MgCl_2$. Analogiczne wyniki uzyskano w teście określającym wytrzymałość na rozdzieranie. Podobnie najwyższą wartość wytrzymałości na rozdzieranie uzyskał kauczuk zawierający krzemian magnezu zmodyfikowany aminosilanem (A-1120). Dowodzi to bezspornie, że dla zastosowanego typu osnowy (kauczuku SBR), spośród zastosowanych dwóch organofunkcyjnych silanów najskuteczniejszym modyfikatorem okazał się *N*-2-(aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksylan (A-1120).

Uzyskane wyniki badań pozwalają sądzić, że istnieje realna możliwość aplikacji przetestowanego krzemianu magnezu jako efektywnego napełniacza mieszanek opartych na kauczuku butadienowo-styrenowym. Otrzymane materiały charakteryzują się bardzo wysokimi odkształceniami w standardowej próbie rozciągania, jednocześnie zachowując pozostałe parametry mechaniczne na stałym poziomie, bez pogorszenia właściwości przetwórczych (czas podwulkanizacji i czasu wulkanizacji T90).

4. Podsumowanie i wnioski

Przystępując do podsumowania przedstawionych wyników stwierdzam, że najważniejszym osiągnięciem zawartym w zbiorze publikacji i prac [B1-B18] jest dokonanie komplementarnej (wielokryterialnej) analizy kompozytów z napełniaczami tlenkowymi i na tej podstawie sformułowanie wniosków o charakterze naukowym i użytkowym:

- zweryfikowano twierdzenie, że napełniacze hydrofilowe muszą posiadać preparatykę silanową dla uzyskania odpowiedniego zdyspergowania w osnowie, badania wykazały, że w testowanych układach nie jest to wymagane; także kompozyty uzyskiwane metodą *in-situ* z udziałem krzemionki nie wydają się konkurencyjnym materiałem w odniesieniu do kompozytów uzyskanych na drodze wytlączania,
- stosowanie uzgadniacza w postaci kopolimeru szczepionego bezwodnikiem maleinowym jest zawsze korzystne z punktu widzenia dyspergowania napełniacza i korzystnej zmiany właściwości,
- kompozyty wzmacniane drobnodispersyjnymi napełniaczami wykazują we wszystkich układach graniczny stopień napełnienia, powyżej którego następuje skokowe pogorszenie się jednej lub wielu właściwości, zwłaszcza mechanicznych,
- udowodniłem, że napełniacze hybrydowe poddane modyfikacji nadają kompozytom szereg korzystnych właściwości, w tym szczególnie cenne jest to, że jeden komponent wzmacnia zarówno właściwości ograniczające palność, antibakteryjne i mechaniczne bez konieczności stosowania kompozycji wieloskładnikowych, co nadaje prowadzonym przeze mnie badaniom wyraźny walor aplikacyjny,
- wykazałem, że napełniacze hybrydowe tlenkowe są także korzystne z punktu widzenia właściwości wulkanizatów opartych na wielkotonażowym kauczuku syntetycznym SBR (butadienowo-styrenowym); z uwagi na bardzo dużą powierzchnię właściwą mogą posłużyć jako ekwiwalent aktywnej sadzy do wytwarzania gum „białych”,
- dowiodłem, że możliwe jest wykonanie kompozytów wysoko napełnionych z udziałem odpadowych popiołów lotnych pozyskiwanych z polskich zakładów energetycznych, których selekcja pozwala na wykorzystanie ok. 60% masy odpadowej do otrzymywania sztywnych kompozytów na bazie poliolefin; proces można prowadzić z wykorzystaniem typowych urządzeń przetwórczych.

Można z całą mocą stwierdzić, na podstawie przedłożonych wyników badań, że **możliwy jest dalszy rozwój kompozytów inżynierskich opartych na napełniaczach dyspersyjnych o współczynniku kształtu zbliżonym do 1**, których przetwórstwo nie wymaga tak ścisłej kontroli procesu jak w przypadku warstwowych glinokrzemianów i konieczności kontrolowanej eksfoliacji montmorylonitu oraz dyspersji nanorurek węglowych w osnowie hydrofobowej, **co przedkładam jako najbardziej obiecujący czynnik ekspansji i ponownego docenienia w przyszłości kompozytów wzmacnianych napełniaczami dyspersyjnymi, w tym szczególnie tlenkowymi i hybrydowymi.**

Obiecujące wyniki prac badawczych, które zostały oparte w części eksperymentalnej na wykorzystaniu typowych urządzeń przetwórczych oraz materiałów ogólnie dostępnych (materiały polimerowe, napelniacze, uzgadniacze, środki ograniczające palność, itp.), pozwalają wysunąć wniosek, że **napelniacze tlenkowe i hybrydowe** w procesie modyfikacji przetwórczo-materiałowej nadają kompozytom **szereg korzystnych właściwości**.

Można zatem stwierdzić, że dla wytypowanych formułacji kompozytów, **dobór czynników przetwórczo-materiałowych** prognozowany na podstawie wyników zaprezentowanych w publikacjach [B1-B18], pozwoli w przyszłości wytwórcy na uzyskanie „zdefiniowanego” materiału konstrukcyjnego.

Opublikowane wyniki badań, które stanowią jednotematyczny cykl publikacji, są wynikiem współpracy, którą inicjowałem i współorganizowałem w multidyscyplinarnych zespołach naukowych. Uważam to za szczególnie cenne i przyszłościowe i dające możliwość pozyskiwania partnerów w programach badawczych i tworzeniu konsorcjów naukowych. Opracowanie, przetwarzanie i badania kompozytów inżynierskich realizowane były przy współpracy pracowników Politechniki Poznańskiej (Instytut Technologii Materiałów, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Elektroenergetyki), Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego (Instytut Polimerów, Instytut Inżynierii Materiałowej), Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (Pracownia Chemii i Technologii Polimerów Nieorganicznych) oraz Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu (Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności, Instytut Inżynierii Rolniczej).

Literatura uzupełniająca:

1. Smits V., Chevalier P., Deheunynck D., Miller S., 2008, Reinforced Plastics, **52**, s. 37
2. Tolinski M., 2009, Additives for polyolefins, Elsevier, Oxford
3. Xantos M., 2010, Functional fillers for plastics, Wiley-VCH Verlag, Weinheim
4. Blum H.R., 2008, Functional fillers: a solution towards polymer sustainability & renewability. Proceedings of the Functional Fillers for Plastics, PIRA Intertech Corp., Atlanta
5. Wypych G., 1999, Handbook of fillers, ChemTec Publishing, Toronto-Ontario
6. Chen T.K., Tien Y.J., Wei K.H., 2000, Polymer, **41**, s.1345
7. Kacperski M., 2002, Polimery, **47**, s.801

8. Le Bras M., Wilkie A.Ch., Bourbigot S., Duquesne S., Jama Ch., 2005, Fire retardancy of polymers, new applications of mineral fillers. The Royal Society of Chemistry, England
9. Milewski J. V., Katz H.S., 1987, Handbook of Reinforcements for Plastics, Van Nostrand Reinhold, Nowy York
10. Jurkowski B., Jurkowska B., 1995, Sporządzanie kompozycji polimerowych, WNT, Warszawa
11. Reynaud E., Jouen T., Gauthier C., Vigier G., Varlet J., 2001, Polymer, **42**, s. 8759
12. Katz H.S., Milewski J. V., 1989, Handbook of Fillers for Plastics”, Van Nostrand Reinhold, Nowy York
13. Yangchuan K., Chenfen L., Zonggeng Q., 1999, J. Appl. Polym. Sci., **71**, s. 1139
14. Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M., 1999, Polymer, **40**, s. 2347
15. Rong M.Z., Zhang M., Zheng Y.X., Walter E., Friedrich K., 2001, Polymer, **42**, s. 167
16. Zhang M.Q., Rong M.Z., Zeng H.M., Schmitt S., Friedrich K., 2001 J. Appl. Polym. Sci., **80**, s. 2218
17. Wu Ch.L., Zhang M.Q., Rong M.Z., Friedrich K., 2002, Composite Sci. Technol., **62**, s. 1327
18. Jesionowski T., Ciesielczyk F., Krysztafkiewicz A., 2010, Materials Chem. Phys., **119**, s. 65
19. Armit C., Rothon R., 2001, Applied plastics engineering handbook, Elsevier
20. Krysztafkiewicz A., Rager B., Jesionowski T., 1997, J. Materials Sci., **32**, s. 1333
21. Legrand, A. P. et al., 1990, Adv. Colloid Interface Sci., **33**, s. 91
22. Jesionowski T., Bula K., Janiszewski J., Jurga J., 2003, Comp. Interfaces, **10**, s. 225
23. Jesionowski T., J. Dispersion Sci. Technol., 2001, **22**, s. 363
24. Jesionowski T., Colloids Surf. A., 2001, **190**, s. 153
25. Jesionowski T., Powder Technology, 2002, **127**, s. 56
26. Gołębiewski J., Różanski A., Gałęski A., 2006, Polimery, vol. 51, s. 374
27. Todd, D.B. 2000, Adv. Polym. Technol., **19**, s. 54
28. Mai, K., Li, Z., Qui, Y., and Zeng, H., 2001 J. Appl. Polym. Sci., **80**, s. 2617
29. Jesionowski T., Bula K., Jurga J., Krysztafkiewicz A., 2001, Colloid Polym. Sci., **279**, s. 983.
30. Rothon R.N. 1999, Mineral fillers in thermoplastics: Filler Manufacture and characterization Advances in Polymer Sci., **139**, Springer –Verlag, Heidelberg, s. 69

31. Pukánszky B., Fekete E., 1999, Adhesion and surface modification, *Advances in Polymer Sci.* **139**, Springer –Verlag, Heidelberg, s. 112
32. Janigova I., Khunova V., Kozankova J., 1999, *Polymer Testing*, **18**, s. 51
33. Khunova V., Hurst J., Janigova I., Smatko V., 1999, *Polymer Testing*, **18**, s. 501
34. Janiszewski J., 2012, *Electrical Review*, **82**, s. 320
35. Wilbrink M.W.L., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M., 2001, *Polymer*, **42**, s. 10155
36. Koszkuł J., 1998, *Polimery i kompozyty konstrukcyjne*, s.15, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa
37. Li Y., White D.J., Peyton R.L., 1998, *Res. Conservation and Recycling*, **24**, s. 87

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych po uzyskaniu stopnia doktora, osiągnięć dydaktycznych, aktywności na rzecz rozwoju uczelni, współpraca z ośrodkami przemysłowymi

5.1. Osiągnięcia naukowo-badawcze nie uwzględnione w spisie jednotematycznych publikacji w p. IVB

Równolegle do zasadniczego kierunku prac badawczych skupionych na kompozytach termoplastycznych, po obronie pracy doktorskiej zajmowałem się szeroką tematyką badania struktury i właściwości laminatów konstrukcyjnych, modyfikacji warstwy wierzchniej polimerów w procesie metalizacji fizycznej z wykorzystaniem rozpylania magnetronowego, a także procesami przetwórstwa metodą wtryskiwania zorientowanymi na właściwości wypraski wtryskowej.

W okresie po uzyskaniu stopnia doktora zainteresowałem się wykorzystaniem mało powszechnej metody metalizacji techniką rozpylania magnetronowego do modyfikacji fizycznych właściwości materiałów polimerowych. Podstawy metody i wstępne wyniki badań dotyczących metalizacji polimerów przedstawiałem w pracy [C1] a także na konferencji El-TEX w Łodzi [C2] organizowanej przez Instytut Włókiennictwa. Metoda została zaproponowana do wytwarzania ultra cienkich warstw przewodzących na tkaninach z polipropylenu, a także z poliestrów. Tematyka ta zyskała uznanie i zainteresowanie oraz była przedmiotem projektu MNiSzW Nr 3 T08A 045 30 (2006-2009) pt. Funkcjonalizacja materiałów włókienniczych nanocząstkami tlenków metali (lider – Instytut Włókiennictwa w Łodzi). Udział w projekcie realizowałem jako główny wykonawca. Moją rolą w projekcie było opracowanie warunków nanoszenia na materiały włókiennicze powłok metalicznych

oraz tlenkowych, głównie z miedzi oraz cynku na podłoża z włókniny wiskozowej igłowanej wodą, włókniny polipropylenowej typu „*spun bonded*” zgrzewanej punktowo oraz włókniny poliestrowej.

Celem poznawczym projektu, równie istotnym jak badania sposobu nanoszenia powłok na podłoża włókiennicze było poznanie zależności pomiędzy parametrami procesu rozpylania magnetronowego, a przewodnictwem oraz tłumiennością pola elektromagnetycznego naniesionych powłok. Przeprowadzone równoległe badania mikroskopowe na przekroju włókniny napylanej udowodniły, że metal pokrywa tylko kilka warstw włókien, jednostronnie do połowy wymiaru poprzecznego włókna. Maksymalna grubość naniesionej warstwy metalu mierzona na szczytach przekrojów włókien wynosiła od 60 do 200 nm. Jednocześnie nie zauważono złuszczenia się warstwy oraz usztywnienia włókien, co było jednoznacznym sukcesem badań. Najwyższą tłumienność uzyskano dla próbki włókniny z polipropylenu pokrytej warstwą miedzi, głównie w zakresie częstotliwości pola elektromagnetycznego od 10 Hz do 1 MHz. Najważniejsze wyniki prac w zakresie modyfikacji materiałów włókienniczych zostały zaprezentowane w publikacji w czasopiśmie *Fibres & Textiles* [C3]. Tematyka modyfikacji warstwy wierzchniej tkanin była dalej rozwijana poprzez metodę reaktywnego rozpylania magnetronowego jonów Zn^{2+} w atmosferze mieszaniny gazów: $Ar+O_2$. Wyniki tego etapu prac zostały przedstawione na konferencji EL-Tex w 2008 roku [C4].

Najważniejszym przesłaniem z prowadzonych badań rozpoznawczych było udowodnienie skuteczności metody rozpylania magnetronowego do zastosowań w procesie modyfikacji właściwości tłumiących pola elektromagnetyczne, w zakresie częstotliwości poniżej 1 MHz, przy zachowaniu elastyczności tkanin z powłoką metaliczną. Technika rozpylania magnetronowego może być przeniesiona ze skali laboratoryjnej do warunków przemysłowych, poprzez dobór wielkogabarytowych napylarek oraz wydajnych systemów pomp podciśnieniowych, co miało miejsce w Instytucie Włókiennictwa w Łodzi, po pionierskich badaniach wykonanych przeze mnie w laboratorium Politechniki Poznańskiej.

Kolejnym nurtem tematyki badawczej rozwijanym szczególnie w aspekcie aplikacyjnym było opracowanie i szerokie badania materiałów kompozytowych na bazie laminatów poliestrowo-szklanych oraz epoksydowo-szklanych, do zastosowań jako materiały konstrukcyjne na elementy nośne ramy wózka pojazdu szynowego. Praca została wykonana w oparciu o zlecenie skierowane z Instytutu Pojazdów Szynowych „TABOR” w Poznaniu. Zadaniem jakie podjąłem się zrealizować w zespole pracowników Zakładu Tworzyw Sztucznych była szeroka selekcja żywic poliestrowych, epoksydowych oraz napelnaczy z grupy tkanin (kierunkowych i typu *biaxial*), mat szklanych emulsyjnych z pokryciem silanowym, uwzględniająca kryterium aplikacyjne (niska lepkość), wysoka wytrzymałość właściwa, a także wytworzenie próbek o znormalizowanych wymiarach techniką umożliwiającą aplikację kompozytów chemoutwardzalnych do wykonania wózków jezdnych do

pojazdów szynowych. Na końcowym etapie należało do mnie m.in. wykonanie znormalizowanych testów dla materiałów przeznaczonych do wykorzystania w budowie modeli technologicznych, w tym ramy wózka zespołu napędowego pojazdu szynowego. Moim udziałem było także wyznaczenie zależności teoretycznej pomiędzy właściwościami zbadanych kompozytów oraz rzeczywistym udziałem poszczególnych składników, który został potwierdzony badaniami pirolizy [C5].

W procesie wytwarzania laminatów autorom zależało na uzyskaniu ograniczenia anizotropii właściwości mechanicznych płyty, stąd testowano różne warianty ułożenia arkuszy tkanin typu jednokierunkowego i tkanin dwukierunkowych o różnym module. Wykorzystano arkusze wzmocnienia dla bardzo różnych gramatur od 150 g/m² do 1000 g/m², w różnych konfiguracjach określonych diagramem arkuszy wzmacniających. Dodatkowym walorem tych badań było sprawdzenie w eksperymencie żywic konstrukcyjnych samogasnących do zastosowania w kolejnictwie.

Kompleksowe badania mechaniczne i termomechaniczne laminatów poliestrowo-szklanych z arkuszami z tkanin układanymi pod kątem 45° wykazały, że charakteryzują się one lepszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu do laminatów z włóknem szklanym układanym pod kątem 90°. Duży wpływ na właściwości dynamiczno-mechaniczne ma nie tylko ułożenie zbrojenia, ale również jego rodzaj. ozytywne wyniki badań, wykonane dla bardzo szerokiej reprezentacji konstrukcji laminatowych zostały opisane w rozdziale: Wytrzymałość płyt kompozytowych, w monografii pt. „Wytrzymałość i stateczność cienkościennych konstrukcji wagonów osobowych”, praca zbiorowa pod redakcją Krzysztofa Magnuckiego i Włodzimierza Staweckiego [C5]. Wymiernym efektem prac badawczych zespołu Zakładu Tworzyw Sztucznych było wykonanie modelu w skali 1:1 ramy wózka jednego pojazdu szynowego w Zakładzie Produkcyjnym LUDMER s.c..

Problematyka kompozytów termoplastycznych wzmacnianych napełniaczami anizotropowymi płytkowymi (montmorylonit), a także amorficzną krzemionką była tematyką projektu badawczego zgłoszonego przeze mnie do konkursu MNiSzW pod tytułem „*Badania dyspersji nanocząstek o różnej symetrii w wypraskach o zmiennej grubości w funkcji parametrów wtryskiwania i ocena właściwości nanokompozytów polimerowych*” (4439/B/T02/2009/36). Celem projektu było zbadanie i ocena wpływu warunków formowania wyprasek wtryskowych oraz wpływu zawartości napełniaczy na właściwości i strukturę nadcząsteczkową kompozytów na bazie izotaktycznego polipropylenu (PP) oraz poli(tereftalanu butylenu) (PBT). Analizie poddano wpływ dwóch napełniaczy na wybrane cechy kompozytów: napełniacza izotropowego, amorficznej krzemionki modyfikowanej aminosilanem, a także napełniacza anizotropowego – montmorylonitu, modyfikowanego czwartorzędowymi solami amoniowymi. Badania związane z przygotowaniem kompozytów o zdefiniowanym udziale i warunkach wytłaczania, z wykorzystaniem wiedzy i doświadczenia zespołu, prowadziłem

w Instytucie Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu. Zadaniem projektu było również określenie wpływu kolejnego czynnika, niezależnego od składu kompozytu, a mianowicie prędkości wtrysku na wybrane cechy kompozytów.

Celem pośrednim było znalezienie odpowiedzi czy zastosowanie dwóch skrajnych prędkości ślimaka przy wtrysku do dwóch gniazd formy wtryskowej różniących się grubością, wywoła istotne różnice właściwości będące bezpośrednim wynikiem orientacji napełniacza anizotropowego oraz udziału warstw zorientowanych na przekroju wyprasek wtryskowych. Do badań wykorzystano formę wtryskową dwugniazdową o grubości wyprasek wynoszącej 1 i 3 mm. Zastosowano skrajne prędkości wtryskiwania: 50 i 110 mm/s. Wykazano, że największe zmiany właściwości mechanicznych wykazują kompozyty z napełniaczem anizotropowym (glinokrzemian warstwowy), w porównaniu z kompozytami napełnionymi krzemionką.

Uzyskane dane materiałowe pochodzące z przeprowadzonego doświadczenia dotyczące termoplastów wzmacnianych napełniaczami anizotropowymi mogą stać się podstawą do rozważenia, czy właściwe jest wykorzystywanie do obliczeń wytrzymałości lub strzałki ugięcia, danych pochodzących z testów rozciągania, gdzie przekrój próbki odbiega od przekroju projektowanego elementu.

Najważniejsze wyniki zaprezentowano w postaci referatów na konferencjach krajowych (Kierunki rozwoju i modyfikacji tworzyw sztucznych Rydzyna 2010, Pomerania-Plast 2010) oraz konferencjach zagranicznych (PPS – Polymer Processing Society, Larnaca 2009), a także w czasopiśmie o obiegu krajowym [C6, C7].

Wyniki jakie uzyskałem w trakcie realizacji własnego projektu badawczego spowodowały, że znacznie rozszerzyłem swoje zainteresowanie problematyką dotyczącą przetwórstwa metodą wtryskiwania. Tym razem jednak nie w ujęciu konwencjonalnym, lecz w aspektach wpływu czynników związanych z budową wypraski wtryskowej, budową układu chłodzenia formy i zastosowanymi parametrami wtryskiwania na powstające deformacje wyprasek. Deformacje wyprasek „*warpage*” są przede wszystkim wynikiem złożonych zjawisk termicznych i reologicznych w procesach płynięcia i zestalania się materiałów polimerowych, których konsekwencji nie uwzględniono w procesie projektowania wyrobu (doprowadzenie tworzywa, wzmocnienia, stopniowanie grubości ściany), a także budowy formy (układ chłodzenia). Wyniki swojej pracy przedstawiłem w formie referatu na krajowej konferencji: Kierunki rozwoju i modyfikacji tworzyw sztucznych Rydzyna 2013, oraz opublikowałem w czasopiśmie o zasięgu krajowym [C8, C9]. W pracach tych przedstawiłem analizę wpływu asymetrii temperatury formy wtryskowej na odkształcenia wyprasek z polipropylenu, prostopadłościennych, o grubości 4 mm. Program badań

dotyczył wytwarzania wyprasek w formie termostatowanej, dla której sekwencyjnie zmieniano temperaturę w dwóch niezależnych obiegach chłodzących część nieruchomą i część ruchomą formy. Po odformowaniu wyprasek zauważono widoczne deformacje płaszczyzn, powierzchnia wypraski formowana po stronie części formy o niższej temperaturze uległa wygięciu w kierunku powierzchni formowanej przy ścianie o wyższej temperaturze. Odkształcenia powierzchni wyprasek wyznaczono z wykorzystaniem optycznego skanera 3D ATOS II, który z dokładnością do $\pm 0,02$ mm rejestrował położenie punktów na powierzchni wypraski i umożliwił graficzne odwzorowanie jej kształtu. Badania skanerem wykazały, że dla największej asymetrii temperatury formy $30^{\circ}\text{C}/75^{\circ}\text{C}$ odkształcenie krawędzi wypraski wynosi 2,3 mm w odniesieniu do powierzchni bazowej. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały jednoznacznie, że asymetria temperatury formy ma istotny wpływ na poziom odkształceń wypraski z polipropylenu o grubości 4 mm, nawet dla różnicy temperatury podzespołów formy wynoszącej 15°C .

W wyniku współpracy z Zakładem Metrologii Politechniki Poznańskiej podjąłem nowy kierunek oceny deformacji i kształtowania wyrobów z wykorzystaniem termografii w podczerwieni. Zastosowanie termografii w podczerwieni do tworzenia obrazów termicznych w przetwórstwie tworzyw polimerowych wydaje się szczególnie zasadne ze względu na możliwość poznania wpływu kluczowych wielkości procesu wtryskiwania, a mianowicie temperatury powierzchni metalowych elementów formujących wyrób w formie wtryskowej. Dzięki analizie termalnej narzędzia istnieje realna możliwość wykrywania węzłów cieplnych w gnieździe formy, gradientu temperatury na powierzchniach formujących, detekcji asymetrii chłodzenia układu termostatującego, a w konsekwencji wprowadzenia korekty w budowie formy wtryskowej. Dokonanie zmian w układzie chłodzenia przyczynić się może do skrócenia czasu cyklu produkcyjnego, oraz znacznej poprawy jakości wytwarzanych części, np. poprzez niwelowanie przyczyn deformacji wypraski wtryskowej.

W prowadzonych eksperymentach nie ograniczono się jedynie do jednostkowego nadzoru temperatury formy, ale prowadzono analizę procesu wtryskiwania poprzez pomiary temperatury wypraski wtryskowej i gniazda formującego w funkcji ilości cykli wtryskiwania. Celem mojej pracy na tym etapie było sprawdzenie zmian temperatury formy i wypraski wtryskowej od pierwszego cyklu wtryskiwania (nie poprzedzonych próbnym rozruchem procesu) z wykorzystaniem pomiarów bezstykowych za pomocą kamery termograficznej. Te dane powiązałem z odkształceniem wypraski, a także ze skurczem przetwórczym. Zaproponowałem określenie przyrostu temperatury w kolejnych cyklach wtryskiwania powierzchni wypraski oraz płyty formującej, a także lokalizację węzła cieplnego. Wyniki badań jakie przeprowadziłem we współpracy z pracownikami Zakładu Metrologii zostały zaprezentowane na konferencjach ogólnopolskich i spotkały się z żywym zainteresowaniem

i obszerną dyskusją (Polimery – Nauka i Przemysł Słok (2014), Manufacturing Poznań (2014). Szczegółowe wyniki zamieściłem w czasopiśmie o zasięgu krajowym [C9-C12].

Podsumowując uzupełniające kierunki mojej działalności naukowej przedstawione w publikacjach [C1 - C12], chcę podkreślić, że w tej tematyce podjąłem starania w kierunku wykorzystania wiedzy i doświadczenia dla praktycznych aplikacji wyników badań. Zdobyte doświadczenie wykorzystałem w trakcie szkoleń w zakładach produkcyjnych oraz w trakcie realizacji opracowań na zamówienie firm z branży tworzyw polimerowych.

Prace powyższe prowadziłem w multidyscyplinarnych zespołach, które stanowiły rozszerzenie zaplecza badawczego w odniesieniu do zespołów wymienionych w części IV autoreferatu, w tym szczególnie z przemysłowymi instytutami naukowymi: Instytutem Włókiennictwa w Łodzi, Instytutem Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu oraz Instytutem Pojazdów Szynowych „TABOR” w Poznaniu.

Literatura do rozdziału nr 5.1. zawarta została w **załączniku nr 6**.

5.2. Aktywny udział w międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych

W trakcie swojej działalności naukowej miałem okazję uczestniczyć w licznych konferencjach ogólnopolskich, jak i zagranicznych. Wyniki prac badawczych prezentowałem w postaci referatu na konferencjach zagranicznych, w tym dotyczących procesów przetwórstwa: Polymer Processing Society (PPS) (PPS 12, Guimaraes 2002 r.; PPS 15, Larnaca 2009 r.), a także na konferencjach omawiających materiały kompozytowe: Eurofillers Polymer Blends (Eurofillers, Alicante 2003 r., Eurofillers, Montpellier 2015 r.), oraz na konferencji NANOMATPROD Budapeszt 2005 r.

Aktywnie uczestniczyłem (referaty i komunikaty ustne) w cyklicznych konferencjach o zasięgu ogólnopolskim, w tym Materiały Polimerowe Pomerania-Plast (2001 r., 2004 r., 2010 r.), Kierunki Modyfikacji i Zastosowań Tworzyw Polimerowych, Rydzyna (2007 r., 2010 r., 2013 r.), Tworzywa Sztuczne w Budowie Maszyn, Kraków (2003 r., 2006 r., 2009 r.), El-tex, Łódź (2006 r.), Polimery – Nauka i Przemysł, Słok (2014 r.), Manufacturing, Poznań (2014 r.). Łączna liczba prezentowanych prac na konferencjach w postaci referatów i posterów wynosi 49.

Wszystkie konferencje naukowe zagraniczne i krajowe, w których zamieszczone są streszczenia prac zostały wymienione w **załączniku nr 6**.

5.3. Kierowanie krajowymi projektami badawczymi oraz udział w takich projektach

Rozwój naukowy i współpracę z krajowymi jednostkami badawczymi realizowałem także w oparciu o projekty, którymi kierowałem samodzielnie, a także jako główny wykonawca i wykonawca.

W trakcie pracy naukowej **kierowałem projektem** KBN dla Młodych pracowników nauki (2001 r.), a także projektem własnym MNiSzW (2009-2011 r.). Byłem **głównym wykonawcą** grantu promotorskiego KBN (2002 r.), a także **głównym wykonawcą** projektu kierowanego przez Przemysłowy Instytut Włókiennictwa w Łodzi MNiSzW (2006-2009 r.).

W latach 2009 – 2012 byłem wykonawcą w projekcie współfinansowanym przez Unię Europejską (POIG) „Kompozyty polimerowe o podwyższonej stabilności termicznej i obniżonej palności” UDA-POIG.01.03.01-00-044/08-00.

W roku 2011 brałem udział w projekcie POIG, działanie 1.4., który został zgłoszony przez firmę Interplastik Sp. z o.o, pt. „Nanotechnologiczna innowacja dzięki wykorzystanie rezultatów prac B+R” UDA-POIG.01.04.00-30-041/10. Charakter udziału w projekcie - opiekun zadania w zakresie badań i rozwoju materiałów opakowaniowych.

łącznie od początku zatrudnienia mnie na etacie asystenta w 2001 roku brałem udział w **10 projektach badawczych, w tym dwukrotnie jako kierownik grantu.**

Projekty badawcze wyszczególnione zostały w **załączniku nr 7.**

5.4. Wykonane ekspertyzy, opinie o innowacyjności, inne opracowania dla jednostek przemysłowych

Współpracę z ośrodkami przemysłowymi realizowałem głównie na drodze wykonania opracowań **opinii o innowacyjności technologii oraz produktów** z zakresu przetwórstwa tworzyw polimerowych (wykonałem 11 opinii), **ekspertyz badawczych zleconych** dotyczących identyfikacji i badań materiałowych (od roku 2007 kierowałem ponad 25 pracami zleconymi dla zakładów przemysłowych), **szkoleń z zakresu przetwórstwa tworzyw polimerowych** oraz wykonania **ekspertyzy sądowej.**

Szczegółowy wykaz opinii o innowacyjności, prac badawczych zleconych zamieszczono w **załączniku nr 7.**

Szkolenia dla pracowników przedsiębiorstw produkcyjnych

Tematyka zrealizowanych przeze mnie szkoleń obejmowała konstrukcję wyrobów wtryskiwanych, problematykę technologii wtryskiwania i wad wyrobów oraz nastawiania wtryskarek. Moja aktywność w tym zakresie zaznaczyła się m.in. w firmie WIX-Filtron Sp. z o.o. (Gostyń), Chemos Sp. z o.o. (Oplena), Phoenix Contact Wielkopolska Group Sp. z o.o. (Nowy Tomyśl), Samsung Electronics Poland Manufacturing Sp. z o.o. (Wronki), Soul & Mind Group Sp. z o.o. (Poznań). łącznie od 2011 roku przeprowadziłem 12 szkoleń w ośrodkach przemysłowych.

W roku 2014 brałem udział w programie szkoleniowym organizowanym przez Polskie Towarzystwo Ekonomiczne oddział w Bydgoszczy w ramach projektu finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego pt. „Bydgoski Klaster przemysłowy z innowacją za pan brat”. Przeprowadziłem szkolenie dla technologów i konstruktorów z okręgu Bydgoszczy z zakresu „Deformacja wyprasek”.

W okresie od 02.2007 – do 04.2009 byłem wykładowcą w Gnieźnieńskiej Szkole Wyższej „Milenium” na Podyplomowych Studiach Kwalifikacyjnych w Gnieźnie na kierunku Technika w szkole, realizowany przedmiot: Materiałoznawstwo i techniki wytwarzania, prowadzonym dla nauczycieli liceów profilowanych.

W roku 2011 podjąłem się roli **biegłego sądowego** i wykonania ekspertyzy sądowej na zalecenie Sądu Rejonowego (VI Wydział Gospodarczy) w Bielsku-Białej. Sąd Rejonowy zlecił wykonanie ekspertyzy śmigieł zamontowanych jako mieszadła w wydzielonej komorze fermentacyjnej. Przedmiotem ekspertyzy były badania materiałowe oraz wydanie opinii o konstrukcji i prawidłowości wykonania mieszadeł komór fermentacyjnych z kompozytów poliestrowo-szklanych. Ekspertyza po przedłożeniu dla Sądu Rejonowego była podstawą do orzeczenia w prowadzonej sprawie.

Współpraca z Centrum Innowacji, Rozwoju i Transferu Technologii Politechniki Poznańskiej zaowocowała wykonaniem na zlecenie firmy Hammer Sp. z o.o. dwóch opracowań dotyczących wdrażania innowacyjnych technologii, których jestem współtwórcą.

Wykaz prac badawczych zleconych został wyszczególniony w **załączniku nr 7**.

5.5. Działalność dydaktyczna

Pracując na etacie adiunkta obowiązki dydaktyczne realizuję na 6 kierunkach studiów (stacjonarnych i niestacjonarnych), w tym: Mechanika i Budowa Maszyn, Inżynieria Materiałowa, Inżynieria Biomedyczna, Zarządzanie i Inżynieria Produkcji, Mechatronika, Logistyka. Prowadzę samodzielne wykłady dla wymienionych kierunków studiów, w tym: Inżynieria wytwarzania, Przetwórstwo tworzyw sztucznych; Zastosowanie materiałów konstrukcyjnych; Projektowanie wyrobów⁴. z tworzyw sztucznych; Systemy przetwarzania materiałów polimerowych. Dodatkowo prowadzę wykłady współdzielone z zakresu: Automatyzacji procesów przetwarzania materiałów, Organizacja procesów przetwarzania materiałów w przemyśle, Dobór materiałów do wytwarzania wyrobów⁵. w, Nowe materiały polimerowe, Kompozyty polimerowe⁶.. Prowadzę także zajęcia projektowe, laboratoryjne stacjonarne oraz laboratoria w Zakładach Przemysłowych.

W latach 2010-2011 prowadziłem także wykłady w ramach Programu Era Inżyniera rozbudowa potencjału rozwojowego Politechniki Poznańskiej (projekt UDA–POKL–04.01.01-00-211/08-00) na kierunku Mechatronika.

W okresie od 2005 roku byłem promotorem łącznie **95 prac dyplomowych**, w tym 42 prac inżynierskich oraz 53 prac magisterskich.

Jestem także, nieprzerwanie od 2007 roku, wykładowcą na Studium Podyplomowym „Przetwórstwo tworzyw sztucznych i gumy” na Wydziale Budowy Maszyn i Zarządzania. Dodatkowo prowadzę także laboratoria na Studium Podyplomowym „Konstrukcja form wtryskowych”.

5.6. Działalność organizacyjna na rzecz rozwoju uczelni i regionu

Korzystając z możliwości promocji uczelni, nieprzerwanie od 2007 roku, czyli od pierwszej edycji, jestem współtwórcą pokazów⁷ i warsztatów „Plastik-Fantastik” w ramach Nocy Naukowców.

Miałem okazję reprezentować Politechnikę Poznańską w trakcie pokazów wystawienniczych na Targach Edukacyjnych w Poznaniu, organizowanych przez Samorząd Województwa Wielkopolskiego w latach 2009, 2012. Promocja polegała na prezentacji pokazu popularno-naukowego (2009- Pokaz tworzenia superlekkich materiałów polimerowych; 2012- Pokaz inteligentnych tworzyw sztucznych).

Od 2009 roku jestem opiekunem Międzywydziałowego Koła Naukowego „Polimery i Tworzywa Sztuczne”. W ramach aktywności Koła brałem udział w przygotowaniu pokazów w ramach Festiwalu Nauki i Sztuki na Politechnice Poznańskiej.

Promocję Politechniki Poznańskiej realizowałem również w ramach „Promocji kultury innowacji w szkołach zawodowych”, program finansowany przez Ministerstwo Gospodarki, we współpracy z Marszałkiem Województwa Wielkopolskiego, prowadzony w latach 2008-2009 r. Działalność polegała na zaprezentowaniu uczniom szkół średnich aspektów innowacyjności w trakcie wizyty w Wielkopolskich przedsiębiorstwach (Gostyń, Konin, Poznań).

Staż i szkolenia

W latach 2010 – 2013 brałem udział w 3 programach stażowych, które zainicjowane zostały w celu nawiązania współpracy naukowców z biznesem w Województwie Wielkopolskim. Do zrealizowanych programów stażowych należał program: Staż Sukcesem Naukowca, organizowany przez Poznański Akademicki Inkubator Przedsiębiorczości (PAIP), czas trwania stażu 6 m-cy. Kolejny staż zrealizowałem w ramach projektu „Naukowiec w biznesie – staże pracowników⁹ naukowych w przedsiębiorstwach”, współfinansowany w ramach środków¹⁰ EU, programu EFS, Poddziałanie 8.2.1. Wsparcie dla strefy nauki i przedsiębiorstw. Program stażowy organizowany i koordynowany był przez Urząd Miasta Poznania. Czas trwania stażu 4 miesiące.

Ostatnim, zrealizowanym w 2013 roku, był staż finansowany w ramach Priorytetu VIII Regionalne kadry dla Gospodarki, Działanie 8.2. Wsparcie dla współpracy sfery nauki i przedsiębiorstw. Czas trwania stażu 3 miesiące. Staż organizowany był przez Wojewódzki Urząd Pracy w Poznaniu, nr POKL.08.02.01-30-013/11-00.

5.7. Nagrody i wyróżnienia

Nagroda za wyróżniającą się pracę doktorską (2 miejsce) na Politechnice Poznańskiej (2004 r.).

Nagroda indywidualna JM Rektora Politechniki Poznańskiej z dnia 30 września 2004 r., za szczególne osiągnięcia w działalności badawczej w 2003 roku.

Nagroda zespołowa JM Rektora Politechniki Poznańskiej za szczególne osiągnięcia w działalności badawczej w 2004 roku.

Sumaryczny **impact factor** publikacji naukowych według bazy *Journal Citation Reports* (JCR) zgodnie z rokiem opublikowania - **12,173**.

Liczba cytowań według bazy Scopus:

- z autocytowaniami: 79

- bez autocytowań: 66

Indeks Hirsha według bazy Scopus: h= 5

Liczba cytowań według bazy Web of Science (WoS):

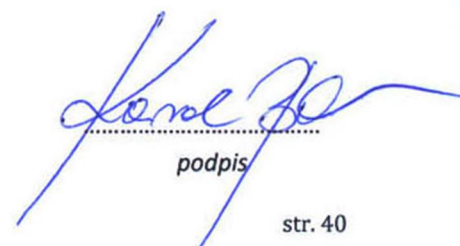
- z autocytowaniami: 71

- bez autocytowań: 66

Indeks Hirsha według bazy Web of Science (WoS): h= 4

Tabela 2. Podsumowaniem dorobku naukowego (przed i po obronie pracy doktorskiej)

Wyszczególnienie		Przed obroną pracy doktorskiej	Po obronie pracy doktorskiej	RAZEM
Prace opublikowane:				
Publikacje w czasopismach	Krajowych	1	9	10
	Posiadających indeks IF	3	11	14
Streszczenia w materiałach konferencji	Krajowych	10	12	22
	Zagranicznych	7	20	27
Rozdziały w książkach		-	2	2
RAZEM		21	54	75
Udział w pracach naukowo-badawczych współfinansowanych ze środków Unii Europejskiej (POIG), projektach KBN i MNiSzW, NCN, NCBiR				
Udział w projektach	POIG	-	2	2
	KBN/MNiSzW, NCN, NCBiR	2	6	8
RAZEM		2	8	10
Czynny udział w konferencjach	Krajowych	6	10	16
	Zagranicznych	2	5	7
RAZEM		8	15	23
Prace naukowo-badawcze stosowane, ekspertyzy				
Zgłoszenia patentowe		-	1	1
Prace naukowo- badawcze stosowane		-	2	2
Opinie dla ośrodków przemysłowych		-	11	11
RAZEM			14	14



 podpis