

ZAŁĄCZNIK NR 2

**Autoreferat przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych,
w szczególności określonych w art. 16 ust. 2 ustawy w języku
polskim**

Autoreferat

informujący o zainteresowaniach i osiągnięciach w działalności naukowo-badawczej, dydaktycznej i organizacyjnej

1. Działalność naukowo-badawcza

Dziedzinę moich zainteresowań naukowych stanowi obszar inżynierii materiałowej, jakim są wielofazowe układy polimerowe. W ramach działalności naukowo-badawczej, w całym okresie mojej pracy zawodowej, zajmowałam się problematyką związaną z otrzymaniem oraz badaniem właściwości wielofazowych układów polimerowych otrzymanych dwiema metodami: metodą polikondensacji w stanie stopionym, oraz poprzez mieszanie w stanie stopionym. Kluczowym zagadnieniem w realizowanych pracach jest znalezienie zależności między metodą otrzymywania, strukturą nadcząsteczkową oraz polarnością układów wielofazowych, oddziaływaniami interfazowymi w tych układach oraz właściwościami użytkowymi otrzymanych materiałów. Dlatego też, nanokompozyty polimerowe oparte na poliestrach termoplastycznych, kopolim(estro-eterach) termoplastycznych, poliolefinach oraz mieszaninach polimerowych, stanowią przedmiot moich zainteresowań naukowych.

Od początku pracy naukowej jestem związana z Instytutem Inżynierii Materiałowej na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (ZUT) (utworzonego 1 stycznia 2009 r. z połączenia Akademii Rolniczej i Politechniki Szczecińskiej). W tym Instytucie zrealizowałam większość prac naukowo-badawczych.

1.1. Przebieg pracy naukowo-badawczej przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

W 2004 roku ukończyłam II Liceum Ogólnokształcące im. Mieszka I w Szczecinie jako najlepszy absolwent i rozpoczęłam pięcioletnie studia (jednolite magisterskie) na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej na kierunku Ochrona Środowiska. W trakcie odbywania jednolitych studiów magisterskich rozpoczęłam drugi kierunek studiów inżynierskich na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki na ZUT w Szczecinie na kierunku Inżynieria Materiałowa. W 2009r. obroniłam pracę magisterską zatytułowaną "Ekologiczne materiały epoksydowe z udziałem nienasyconych żywicy poliestrowych i ich pochodnych", napisaną pod kierunkiem dr inż. Ryszarda Pilawki,

otrzymując tym samym tytuł magistra inżyniera. Studia ukończyłam w gronie najlepszych absolwentów ZUT w Szczecinie i po spełnieniu warunków zawartych w Zarządzeniu Nr 149 Rektora ZUT z dnia 9.10.2009r. zostałam wpisana do Złotej Księgi Absolwentów. W 2010r. ukończyłam studia inżynierskie na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki na kierunku Inżynieria Materiałowa. Pracę dyplomową inżynierską pt. „Badanie właściwości materiałów epoksydowo-winyloestrowych” realizowałam w Instytucie Inżynierii Materiałowej oraz Instytucie Polimerów pod opieką dr inż. Ryszarda Pilawki.

W 2009 roku rozpoczęłam studia III stopnia (doktoranckie) na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki. W ramach realizacji pracy doktorskiej prowadziłam badania nad otrzymaniem nowej generacji nanokompozytów polimerowych z wykorzystaniem hybrydowych nanocząstek węglowych na bazie poliestrów (PET, PTT) oraz elastomerów termoplastycznych (PTT-PTMO) metodą polimeryzacji „*in situ*”. Zakres badań obejmował syntezę polimerów i nanokompozytów, a następnie zbadanie ich morfologii, struktury i właściwości fizycznych. Niezwykła kombinacja charakterystycznych właściwości grafenu i nanorurek węglowych - duża powierzchnia właściwa, superwysoka wytrzymałość mechaniczna oraz specyficzne przewodnictwo elektronowe i termiczne, są pochodnymi ich unikatowej morfologii, które to umożliwiają otrzymanie materiałów o nowych, polepszonych właściwościach funkcjonalnych.

W pracy określiłam warunki otrzymywania nowych nanokompozytów polimerowych z dodatkiem płytek grafenowych i nanorurek węglowych oraz ich mieszanin, w których osnowę stanowiły polimery kondensacyjne. Wykorzystanie w przeprowadzonych badaniach metody syntezy *in situ* pozwoliło na uzyskanie kompozytów o wysokim stopniu homogeniczności, co jest kwestią kluczową dla dalszych zastosowań przemysłowych, natomiast analiza właściwości uzyskanych materiałów wykazała wpływ dodatku płytek grafenowych, nanorurek węglowych i mieszaniny ich obu, na ich strukturę, przemiany fizyczne, stabilność termiczna, wytrzymałość mechaniczną, przewodność elektryczną oraz właściwości barierowe (tylko dla kompozytów z udziałem płytek grafenowych).

Badania niezbędne do przygotowania rozprawy były w dużej części finansowane z dwóch projektów naukowo-badawczych: projektu badawczego własnego N N508 628040 (członek zespołu kierowanego przez prof. dr hab. inż. Zbigniewa Rosłańca), „*Hybrydowe nanokompozyty polimerowe z udziałem grafenu i nanorurek węglowych – nanostruktura, właściwości mechaniczne i elektryczne*” oraz projektu Preludium finansowanego ze środków

Narodowego Centrum Nauki (którego byłam kierownikiem) pt. „*Ocena oddziaływań na granicach faz w nanokompozytach polimerowych z udziałem nanostruktur węglowych*”. Na uwagę zasługuje fakt, że projekt został oceniony wówczas jako najlepszy w panelu ST8 Narodowego Centrum Nauki.

Obok badań związanych z tematem mojej pracy doktorskiej prowadziłam również prace związane z zagadnieniami oceny wpływu dodatku nanorurek węglowych na mechanizm sieciowania a tym samym właściwości funkcjonalne nanokompozytów polimerowych opartych na żywicach epoksydowych.

W trakcie odbywania studiów doktoranckich aktywnie uczestniczyłam w 27 krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych. Wyniki prac zaprezentowałam, jako materiały pełno tekstowe i publikacje naukowe (zał. 5, punkty 1.1, 1.2 oraz 1.5).

Podczas realizacji studiów doktoranckich odbyłam dwumiesięczny staż naukowy w Instytucie Struktury Materii w Madrycie w Hiszpanii, prowadząc badania związane ze swoimi zainteresowaniami naukowymi pod kierunkiem prof. Tiberio A. Ezquerry; dwumiesięczny staż naukowy w Instytucie Politechnicznym NYU-Poly w Nowym Jorku w USA pod kierunkiem prof. Kalle Levona oraz dwumiesięczny staż naukowy w Instytucie Naukowym Weizmana w Izraelu pod kierunkiem prof. Daniela Wagnera. Ponadto samodzielnie przygotowywałam wnioski o międzynarodowy projekt badawczy pt.: „Nanokompozyty polimerowe o małej zawartości grafenu do zastosowań elektronicznych”, który realizowano w konsorcjum naukowym składającym się z następujących jednostek: ZUT w Szczecinie (Lider, kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Z. Rosłaniec), TF Kable Sp. z o.o. (Polska), Torlen Sp. z o.o. (Polska), Gamaplast (Polska), Instytut Polimerów Słowackiej Akademii Nauk w Bratysławie (Słowacja), VÚCHT-CHEMITEX (Słowacja), Uniwersytet Anadolu w Eskishehir (Turcja), Nanotech Ltd. Sti. (Turcja). W projekcie pełniłam rolę koordynatora projektu, byłam odpowiedzialna za przygotowywanie raportów i sprawozdania końcowego itp. Ponadto realizacja projektu umożliwiła mi udział w 4 próbach technologicznych: dwóch w firmie Torlen Sp. z o.o., w wyniku których udało się wyprząść włókna PET z dodatkiem wielopłytkowego grafenu, jednej w firmie TF Kable Sp. z o.o., podczas których otrzymano półprzewodzącą mieszankę kablową na bazie PE/EVA z dodatkiem grafenów, oraz w jednej próbie technologicznej w firmie Gamaplast, podczas której przeprowadzono wtrysk z rozdmuchem puszek do napojów, w których nanopłytki grafenowe poprawiały barierowość w stosunku do dwutlenku węgla, tlenu oraz pary wodnej.

Poza pracą naukową realizowałam laboratoryjne zajęcia dydaktyczne dla studentów na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki ZUT w Szczecinie na kierunkach: Inżynieria Materiałowa, Mechatronika, Mechanika i Budowa Maszyn, Transport, na Wydziale Techniki Morskiej i Transportu ZUT w Szczecinie na kierunku Budowa Jachtów oraz na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie na kierunkach: Nanotechnologia i Technologia Chemiczna.

Pełniłam również rolę opiekuna pomocniczego prac dyplomowych magisterskich, realizowanych pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Z. Rosłańca oraz dr hab. inż. Anny Szymczyk, prof. ZUT.

Po ukończeniu studiów doktoranckich, od 1.10.2014 r. zostałam zatrudniona na stanowisku asystenta w Zakładzie Tworzyw Polimerowych Instytutu Inżynierii Materiałowej ZUT w Szczecinie.

Pracę doktorską pt.: „*Hybrydowe nanokompozyty polimerowe z udziałem nanocząstek węglowych. Synteza in situ i właściwości fizyczne*” obroniłam z wyróżnieniem 7.10.2014 r. na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki na ZUT w Szczecinie i uzyskałam stopień doktora nauk technicznych. Rozprawa doktorska została przedstawiona w języku angielskim. Promotorem pracy była dr hab. inż. Anna Szymczyk, prof. ZUT, recenzentami byli: prof. Karl Schulte (Uniwersytet Techniczny Hamburg-Harburg) oraz prof. dr hab. Jarosław Janicki (Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej (ATH)).

1.2. Przebieg pracy badawczej po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych kontynuowałam prace na stanowisku asystenta w Instytucie Inżynierii Materiałowej ZUT w Szczecinie. W grudniu 2014r. odbyłam dwutygodniowy staż naukowy na Uniwersytecie w Strasburgu, Francja, w Institute of Chemistry and Processes for Energy, Environment and Health (ICPEES). Opiekunem naukowym w trakcie odbywania stażu była dr hab. Izabela Janowska. Ponadto w roku akademickim 2014/2015 ukończyłam dwusemestralne Studium Pedagogiczne z wynikiem bardzo dobrym. Od 01.10.2015 r.- do dnia dzisiejszego pracuję na stanowisku adiunkta w Zakładzie Tworzyw Polimerowych na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki ZUT w Szczecinie.

Po obronie pracy doktorskiej tematyka moich zainteresowań nadal skierowana była na wielofazowe układy polimerowe. Jednakże moją uwagę skoncentrowałam na wpływie

oddziaływań interfazowych w układzie polimer-nanonapełniacz oraz struktury nadcząsteczkowej i polarności osnowy polimerowej w analizowanych wielofazowych układach polimerowych z dodatkiem nanocząstek węglowych i nie węglowych na właściwości fizyczne i fizyko-chemiczne materiałów. Niesłabnące zainteresowanie nanocząstkami węglowymi, takimi jak np. nanorurki węglowe, czy różnymi odmianami nanopłytek grafenowych oraz nanocząstkami niewęglowymi, jak np. krzemionka czy polisilseswioksany (POSS), pozwoliło mi na kontynuowanie prac badawczych w zespole pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Zbigniewa Rosłańca nad nanokompozytami otrzymanymi dwiema metodami: metodą „*in situ*” (podczas syntezy polimerów kondensacyjnych) oraz metodą bezpośredniego mieszania w stanie stopionym. Zespół prof. Rosłańca był twórcą koncepcji, iż możliwe jest równomierne rozdysponowanie nanocząstek węglowych w polimerach kondensacyjnych z wykorzystaniem metody polimeryzacji „*in situ*”, poprzedzonej naprzemiennym dyspergowaniem w monomerach (odpowiednich glikolach) z wykorzystaniem mieszadła wysokoobrotowego oraz mieszadła ultradźwiękowego. Doświadczenie zdobyte podczas realizacji pracy doktorskiej oraz podczas realizacji prac badawczych w ww. projektach, spowodowało, że zostałam wybrana jako jeden z głównych wykonawców (po stronie ZUT w Szczecinie) do realizacji projektu zatytułowanego „Opracowanie technologii przetworzenia odpadu foliowego PET-G z nadrukiem barwnym, jako surowca do produkcji elementów z tworzyw sztucznych” w ramach II Konkursu Programu GEKON, któremu zostały przyznane środki na finansowanie na lata 2016-2017 (GEKON2/O5/266860/24/2016 Nicrometal S.A.). Prace projektowe obejmowały opracowanie technologii odzysku tworzywa polimerowego z użytkowej folii PET-G z nadrukiem barwnym oraz wytworzenie z niej granulatu do wykorzystania w dalszej produkcji wyrobów z tworzyw polimerowych. Projekt realizowany był w ramach konsorcjum, w skład którego wchodziła Politechnika Warszawska, ZUT w Szczecinie, firma Nicrometal S.A. w Toruniu oraz Centrum Badań i Rozwoju Technologii dla Przemysłu w Warszawie. W projekcie w głównej mierze zaangażowana byłam w zadanie dotyczące modyfikacji użytkowej folii PET-G, poprzez otrzymanie reaktywnych mieszanin z poli(tetraoksymetylenem) (PTMO1000 oraz PTMO2000), polikaprolaktonem (PCL) oraz przygotowanie nanokompozytów polimerowych z dodatkiem nanocząstek węglowych. Serie reaktywnych mieszanin były przygotowywane w reaktorze polikondensacyjnym w wyniku dwustopniowego procesu: glikolizy użytkowej oczyszczonej folii PET-G (zgranulowanej i suszonej pod próżnią

(24h/60°C) przed synteza) oraz polikondensacji w obecności wybranych poliglikoli. Dodatkową modyfikacją otrzymanych materiałów było wprowadzenie nanocząstek węglowych, jak nanorurki węglowe, nanopłytki grafenowe oraz sadza. Szczegóły dotyczące nanokompozytów polimerowych na bazie użytkowej folii PET-G które zostały przeze mnie zsyntezowane i zbadane, opisałam w artykule opublikowanym w czasopiśmie *Polimery* (zał. 5, pkt. 1.1., poz. 15=H1), dwóch rozszerzonych abstraktach zamieszczonych w materiałach konferencyjnych (Proceedings of 21st International Conference on Composites Materials (ICCM-21), zał. 5, pkt.1.5, poz.31-32) oraz zostały zaprezentowane na konferencjach krajowych i międzynarodowych. W projekcie byłam również zaangażowana w prace badawcze związane z oceną właściwości recyklatu oczyszczonej, użytkowej folii PET-G, oceną wpływu udziału glikolu cykloalifatycznego na właściwości termiczne użytkowej folii PET G, analizą parametrów procesu modyfikacji oczyszczonych folii PET-G w procesie syntezy oraz analizą technologii przetwarzania oczyszczonych PET-G w aspekcie linii technologicznej konstruowanej w projekcie. W wyniku współpracy pomiędzy jednostkami zaangażowanymi w prace projektowe zostało opracowane międzynarodowe zgłoszenie patentowe pt.: *Sposób odzyskiwania polimeru z nadrukowanych folii PETG*, nr zgł. EP.14461563.0 z dn. 23.08.2014r. (zał. 5, pkt. 4.1), (obecnie przyznany patent europejski), którego jestem współautorem. Ponadto w sierpniu 2018r. odbyłam miesięczny staż naukowo-przemysłowy w firmie Nicrometal Sp. z o.o., który okazał się bezpośrednim transferem wiedzy pomiędzy nauką a przemysłem poprzez wymianę informacji i doświadczeń zawodowych z praktykami, zyskałam szerszy zasób wiedzy zwłaszcza z zakresu przetwórstwa wtryskowego tworzyw polimerowych oraz recyklatów tworzyw polimerowych, co zapewne będzie wykorzystywane w dalszych pracach naukowo-badawczych.

Praca w projekcie przyczyniła się do zdobycia doświadczenia w modyfikacji wielofazowych układów polimerowych, w wyniku czego zostałam zaangażowana jako jeden z głównych wykonawców do realizacji projektu POIR.01.01.01-00-1345/15, pt. „*Kable SN z półprzewodzącymi ekranami zawierającymi nanonapełniacze hybrydowe i technologia ich wytwarzania*”, którego kierownikiem jest prof. dr hab. inż. Jan Subocz. Projekt współfinansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju i realizowany w ramach programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 na zamówienie Fabryki Kabli ELPAR w Parczewie. Zakres moich prac w projekcie ukierunkowany był na dobór nanonapełniaczy, optymalizację składu, dobór oraz optymalizację technologii wytwarzania

nanokompozytów polimerowych oraz wytwarzania kompozytów warstwowych na osnowie polietylenu ze względu na rodzaj i ilość napelnacza hybrydowego. Badania wykonywane w projekcie umożliwią wytypowanie kompozytu charakteryzującego się najlepszym przewodnictwem elektrycznym przy możliwie jak najmniejszym udziale nanonapelnaczy hybrydowych oraz polepszonych właściwościach mechanicznych i termicznych. Kompozyty z dodatkiem węglowych nanonapelnaczy hybrydowych na osnowie polietylenowej były otrzymywane metodą mieszania w stanie stopionym na wyłaczarce laboratoryjnej. W pierwszym etapie projektu został przygotowany kompozyt o wysokim stężeniu nanonapelnaczy węglowych tzw. masterbatch, który następnie został wykorzystany do przygotowania kompozytów o niższych stężeniach nanonapelnaczy węglowych. Otrzymane kompozyty o niskich stężeniach nanonapelnaczy hybrydowych zostały poddane badaniom właściwości elektrycznych, termicznych i mechanicznych, a wyniki prac badawczych zostały opublikowane w czasopiśmie *Przemysł Chemiczny* (zał. 5, pkt. 1.1., poz. 14=H4) oraz czasopiśmie *Nanomaterials MDPI* (zał. 5, pkt. 1.1., poz. 27=H5). Badania umożliwiły wytypowanie optymalnego składu kompozytu określającego rodzaj i ilość nanonapelnaczy węglowych w osnowie polietylenu zapewniającego wysokie przewodnictwo elektryczne i charakteryzującego się najniższym kosztem. Ze względu na fakt, że próbki usieciowanego układu 'XLPE (I)-półprzewodzący ekran (E)' nałożonego na nośnik imitujący żyłę roboczą kabla zostały wykonane w technologii zbliżonej do rzeczywistych warunków produkcyjnych, przeprowadzone zostały dwie próby technologiczne wytworzenia próbek warstwowego układu 'I-E' oraz 'I-E-I' w laboratorium firmy Maillefer Extrusion Oy, w Vantaa w Finlandii w których uczestniczyłam.

Lepsze zrozumienie zjawisk zachodzących na granicy nanonapelnacz – polimer, a tym samym dokładniejszą analizę otrzymanych wyników dla nanokompozytów na bazie PE z dodatkiem nanopłytek grafenowych umożliwiły mi również prace badawcze realizowane w ramach projektu badawczego Programme de Prématuration du CNRS zatytułowanego "Concentrated aqua colloids containing highly exfoliated (few-layer) graphene and natural systems with high hydrophilic-lipophilic balance (HLB), towards advanced coatings and composites", finansowanego ze źródeł Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego we Francji, a którego kierownikiem jest dr hab. Izabela Janowska. W projekcie byłam zaangażowana w otrzymywanie nanokompozytów polimerowych na bazie wodorozcieńczalnych polimerów (głównie poli(alkoholu winylowego) (PVA)) z dodatkiem

wielopłytkowego grafenu (FLG). Prace nad optymalizacją procesu wytwarzania wielopłytkowego grafenu zaowocowały wspólną publikacją zatytułowaną „Few layer graphene from mechanical exfoliation of pencil lead and graphite disc. Structure-dependent properties”, wysłaną do Chemical Engineering Journal.

Praca w wyżej wymienionych projektach zaowocowała doświadczeniem w dalszym etapie mojej pracy naukowej. W 2017 r. zostałam zaangażowana w prace badawcze w ramach projektu zatytułowanego „Ulepszone kable ognioodporne z wykorzystaniem opracowanych innowacyjnych mieszanek bezhalogenowych wykorzystujących synergę nowoczesnych napelniaczy haloizytowych (nanorurek), glinokrzemianów warstwowych oraz wodorotlenków i tlenków metali”, którego kierownikiem jest dr inż. Jakub Siemiński, z firmy TELE-FONIKA KABLE S.A., oddział Kraków oraz w prace badawcze nad projektem „Inkubator Innowacyjności +” umowa MNISW/2017/DIR/72, finansowany z funduszy przeznaczonych na projekt nr 12 „Innowacyjne materiały kompozytowe z napełniaczem haloizytowym do wytwarzania wzmocnionych protez stomatologicznych”, we współpracy z Pomorskim Uniwersytetem Medycznym w Szczecinie.

W latach 2016 – 2017 byłam opiekunem pomocniczym Imana Taraghi, doktoranta z Uniwersytetu Semnam, Iran, który odbywał staż naukowy w Instytucie Inżynierii Materiałowej związany z realizowaną rozprawą doktorską (opiekunem naukowym był prof. dr hab. inż. Z. Rosłaniec). Zaangażowałam się wówczas w prace nad mieszaninami polimerowymi: poliwęglan (PC)/ kopolimer etylenowo-propylenowy (EPC) z dodatkiem nanocząstek węglowych (nanorurki węglowe) oraz nie węglowych (krzemionka). Jednym ze sposobów nadania polimerom nowych właściwości jest sporządzanie ich mieszanin z różnymi materiałami wielkocząsteczkowymi. Właściwości mieszanin polimerowych zależą od składu mieszaniny, sposobu jej przygotowania oraz wzajemnego oddziaływania składników. Wszystkie wymienione czynniki decydują o strukturze otrzymanej mieszaniny polimerowej. Otrzymanym mieszaninom dodatkowo nadano właściwości funkcjonalne. Wyniki badań nanokompozytów z udziałem nanorurek węglowych oraz krzemionki, w otrzymaniu których uczestniczyłam, zostały zaprezentowane w pracach opublikowanych w *Polymers for Advanced Technologies* (zał. 5, pkt.1.1, poz.11 = H6), *Composite Interfaces* (zał. 5, pkt.1.1, poz.30 = H7) oraz *Journal of Applied Polymer Science* (zał. 5, pkt.1.1, poz.21=H8), których jestem współautorką. W pracach ustalono, że nanocząstki mają tendencję do migracji i lokalizowania się w bardziej polarnej fazie, w tym przypadku PC, lub na granicy faz: PC-

EPC, co ma ogromne znaczenie w przypadku tworzenia się ścieżek perkolacji elektrycznej i termicznej bądź krętych ścieżek stanowiących barierę dla par i gazów tzw. „tortous paths”.

Zainteresowanie mieszaninami polimerowymi zaowocowało również współpracą z Instytutem Chemii Przemysłowej z Warszawy (IChP) nad możliwością otrzymywania i poprawy właściwości termicznych mieszanin na bazie poli(tlenku fenylenu) (PPO). W wyniku wspólnych prac otrzymano dwie serie mieszanin: poli(tereftalan etylenu) (PET) z PPO oraz polipropylen (PP) z PPO, które poddano szczegółowej analizie, zaś wyniki prac opublikowano w czasopiśmie: *Polimery* (zał. 5, pkt.1.1, poz.20) oraz *Polymer Bulletin* (zał. 5, pkt.1.1, poz.24).

W tym samym okresie zajmowałam się również nanokompozytami na bazie poliestrów termoplastycznych opartych częściowo na surowcach odnawialnych ((poli(tereftalan trimetylenu) (PTT) zsyntezowanych z bio-glikolu (bio-propanodiolu) otrzymanego z cukru kukurydzianego) oraz elastomerami termoplastycznymi, w których PTT stanowił segment sztywny (PTT-*blok*-PTMO) z udziałem nanocząstek różniących się kształtem (współczynnikiem kształtu). Jako nanocząstki liniowe, tzw. 1D wybrałam wielościennie nanorurki węglowe, nanorurki dwusiarczku wolframu, nanowłókna węgliką krzemu. Jako nanocząstki o budowie warstwowej, tzw. 2D wybrano: montmorylonit, tlenek grafenu oraz wielopłytkowy grafen, zaś jako tzw. struktury 3D wybrałam polisilseswioksany (POSS). POSS został mi dostarczony przez grupę prof. dr hab. Bogdana Marcińca z Wielkopolskiego Centrum Zaawansowanych Technologii z Poznania, z którą aktywnie współpracuję od 2015r. Wyniki badań nanokompozytów na osnowie PTT oraz PTT-*blok*-PTMO, które zostały przeze mnie zsyntezowane i zbadane, opisałam w pracach zamieszczonych w *Polymers for Advanced Technologies* (zał. 5, pkt.1.1, poz. 17 = H3), *Composites Science and Technology* (zał. 5, pkt.1.1, poz. 18 = H9), *Polish Journal of Chemical Technology* (zał. 5, pkt.1.1, poz. 1 = H10), *European Polymer Journal* (zał. 5, pkt.1.1, poz.6 = H11), *Polymer Bulletin* (zał. 5, pkt.1.1, poz.32 = H12), oraz w przygotowanych rozdziałach w monografiach (zał. 5, pkt. 1.3, poz. 1-4= R1-R4), których jestem autorką lub współautorką. Kolejnym etapem prac związanych z modyfikacją polimerów opartych na bazie surowców odnawialnych, było przygotowanie przeze mnie serii syntez na bazie poli(furania trimetylenu) (PTF) z dodatkiem nanopłytek grafenowych (*eXPRESS Polymer Letters*, zał. 5, pkt 1.1, poz. 28 = H2).

Wychodząc naprzeciw dużemu zainteresowaniu materiałami polimerowymi wytwarzanymi na bazie surowców odnawialnych od 2016r. realizuję prace nad syntezą

nowych kopolimerów o cechach elastomerów termoplastycznych otrzymanych metodą dwustopniowej syntezy: transestryfikacji oraz polikondensacji w stanie stopionym. Celem prowadzonych badań jest ustalenie zależności pomiędzy budową chemiczną, strukturą nadcząsteczkową oraz właściwościami mechanicznymi kopolimerów blokowych do potencjalnych zastosowań biomedycznych. W tym celu zostały przeze mnie zaprojektowane i zsyntezowane kopolimery blokowe, w których segmenty sztywne stanowiły sekwencje oparte na surowcach odnawialnych: furanian trimetylenu (PTF) oraz furanian butylenu (PBF), oraz oparte na surowcach częściowo odnawialnych: tereftalan trimetylenu (PTT) oraz tereftalanu butylenu (PBT), natomiast jako segmenty giętkie zastosowałam diole poli(kaprolaktonu) PCL o różnych masach cząsteczkowych. W ramach dotychczas prowadzonych prac wykazano, że możliwe jest otrzymanie kopolimerów blokowych o określonej budowie chemicznej odpowiednio dobierając parametry syntezy (temperaturę, czas, ciśnienie, stężenie katalizatorów) itp. Otrzymano cztery serie materiałów, 1) zsyntezowanych częściowo z surowców odnawialnych: PTT-*blok*-PCL, PBT-*blok*-PCL oraz 2) w 100% z surowców odnawialnych: PTF-*blok*-PCL, PBF-*blok*-PCL. Część materiałów została już poddana dokładnej charakterystyce (struktura nadcząsteczkowa, zdolność do krystalizacji, badania wytrzymałościowe analiza termiczna itp.) oraz zaproponowano możliwości ich komercjalizacji zarówno na rynku polskim jak i zagranicznym, czego efektem jest artykuł zatytułowany: „Synthesis, structure and physical properties of poly(trimethylene terephthalate)-block-poly(caprolactone) copolymers” zaakceptowany do druku w Journal of Applied Polymer Science (DOI:10.1002/app.47341).

1.3. Działalność naukowa związana z tematem pracy habilitacyjnej

Osiągnięciem, które stanowi podstawę złożonego wniosku habilitacyjnego określonym w 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. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311), jest **jednotematyczny cykl publikacji zatytułowany: *Synergizm oddziaływań interfazowych w odniesieniu do struktury nadcząsteczkowej wielofazowych układów polimerowych***. Stanowi go 16 prac (12 artykułów z listy JCR oraz 4 rozdziały w książkach) przedstawionych w Załączniku nr 3. Omówiłam w nich zależności pomiędzy oddziaływaniami interfazowymi polimer-nanonapełniacz, polarnością osnowy polimerowej, strukturą nadcząsteczkową otrzymaną w wyniku dodatku nanocząstek węglowych i nie

węglowych oraz charakterystykami samych nanocząstek (dyspersja, koncentracja, kształt, czystość etc.) a wybranymi właściwościami funkcjonalnymi nanokompozytów polimerowych. Mój wkład w powstanie tych publikacji określiłam jako dominujący. Oświadczenia współautorów dotyczące ich udziału w przygotowaniu wspólnych publikacji zostały zamieszczone w Załączniku nr 4.

Synergizm oddziaływań interfazowych w odniesieniu do struktury nadcząsteczkowej wielofazowych układów polimerowych

Wstęp

Wielofazowe układy polimerowe, w tym zwłaszcza układy semikrystaliczne, kopoliestry, nanokompozyty i bio-nanokompozyty stanowią od kilku lat są przedmiotem moich badań naukowych. Celem prowadzonych przeze mnie badań jest charakterystyka struktury, a następnie powiązanie cech strukturalnych z właściwościami materiałów. Inspiracją do podjęcia się tej tematyki było niesłabnące zainteresowanie licznych grup badawczych a także rynku przetwórstwa tworzyw polimerowych wynikające z unikatowych właściwości tychże materiałów. Główny obszar moich zainteresowań naukowych stanowiły materiały kompozytowe, które można definiować, jako materiały składające się z co najmniej dwóch faz, gdzie w wyniku zachodzącego efektu synergistycznego dochodzi do powstania materiału o właściwościach innych niż właściwości poszczególnych składników. To właśnie istniejące oddziaływania pomiędzy osnową polimerową oraz nanonapełniaczem na poziomie cząsteczkowym świadczą o atrakcyjności nanokompozytów polimerowych.

Właściwości nanokompozytów polimerowych determinowane są przez szereg czynników: koncentracji oraz rozdysponowania nanocząstek w osnowie polimerowej, zwanej dyspersją, kształtu (współczynnika kształtu) nanonapełniacza, powierzchni właściwej oraz „kompatybilności” z osnową polimerową. W rzeczywistości jednak, to właśnie dyspersja nanocząstek pozostaje kluczowym wyzwaniem dla uzyskania pełnego potencjału poprawy właściwości funkcjonalnych materiałów, jak właściwości mechaniczne, barierowe, termiczne, przewodnictwo elektryczne czy termiczne. Jednakże, nie tylko sam dodatek nanocząstek powoduje poprawę ww. właściwości, ale również wpływ oddziaływań interfazowych nanocząstka-polimer odgrywa istotną rolę. Badania nad kompozytami polimerowymi dowodzą, iż wokół cząstek fazy rozproszonej tworzy się adsorpcyjna warstwa polimeru, tzw.

warstwa graniczna o grubości $2 \div 50$ nm, której właściwości mogą różnić się od właściwości materiału osnowy pod względem struktury chemicznej, ruchliwości molekularnej, stopnia utwardzenia czy krystaliczności. Różnice te wynikają ze zmiany dynamiki łańcuchów polimerowych (ograniczonej lub wzmożonej mobilności), związanej z bezpośrednim kontaktem ze stałą cząstką. Jej grubość była większa na powierzchni modyfikowanej, co wskazuje na istnienie większych sił oddziaływań w tym przypadku. Dokładne scharakteryzowanie właściwości tejże warstwy jest bardzo trudne, jednak można się spodziewać, iż jej obecność również wpływa na właściwości użytkowe nanokompozytów polimerowych. Wobec czego poprawę jakichkolwiek właściwości materiałów kompozytowych należy rozpatrywać nie tylko poprzez bezpośrednie wymieszanie osnowy z nanonapełniaczem, ale również pośrednio poprzez wpływ nanocząstek na strukturę osnowy polimerowej (gradient składu, krystalizację, ruchliwość molekularną itp.).

Dotychczas nie przedstawiono zarówno w języku polskim, ani w językach obcych jednoznacznego opisu w jaki sposób oddziaływania interfazowe, w tym synergiczny efekt tych oddziaływań wpływa na wybrane właściwości funkcjonalne wielofazowych układów polimerowych w odniesieniu do ich struktury nadcząsteczkowej. Stąd moje zainteresowanie tą tematyką, której duże znaczenie potwierdziły liczne prace własne badawcze [1-12=H1-H12 oraz 13-16=R1-R4, zał. nr 3]. Publikacje te oraz rozdziały w książkach stanowią podstawę niniejszej rozprawy habilitacyjnej.

W niniejszym opracowaniu przedstawiono nanokompozyty polimerowe otrzymane dwiema metodami: metodą polimeryzacji „*in situ*” oraz metodą mieszania bezpośredniego. Materiały zostały pogrupowane w zależności od struktury nadcząsteczkowej osnowy polimerowej wybranej do badań eksperymentalnych: 1) homopolimery: poliestry termoplastyczne: modyfikowany glikolem cykloalifatycznym poli(tereftalan etylenu) tzw. PET-G, poli(tereftalan trimetylenu) (PTT) oraz poli(furanian trimetylenu) (PTF) oraz poliolefiny (polietylen (PE); 2) mieszaniny polimerowe poliwęglan/kopolimer etylenowo-propylenowy (PC/EPC) oraz 3) kopolimer poli(tereftalan trimetylenu) (PTT) z alifatycznym poli(tlenkiem tetrametylenu) (PTMO) (PTT-*blok*-PTMO). Wybrane osnowy polimerowe są silnie zróżnicowane pod względem strukturalnym: wybrano amorficzne oraz semikrystaliczne poliestry, poliolefiny, niemieszalny układ PC-EPC oraz częściowo mieszalny układ w kopolimerze blokowym, gdzie występują zarówno obszary amorficzne, semikrystaliczne jak i mieszaniny ich obu. Następnie poprzez bezpośrednie zmieszanie z osnową polimerową lub w

wyniku polimeryzacji „*in situ*” wprowadzono nanocząstki węglowe oraz niewęglowe, różniące się pod względem kształtu. Wybrano trzy grupy nanonapełniaczy: 1D - liniowe (wielościenne nanorurki węglowe, wielościenne nanorurki dwusiarczku wolframu, nanowłókna węglika krzemu), 2D - płytkowe (chemiczne odmiany grafenu, jak np. wielopłytkowy grafen, tlenek grafenu, oraz montmorylonit), oraz 3D - proszkowe (poliedryczne silseskwioxany (POSS) oraz krzemionkę (SiO_2)). Ustalono, że w zależności od charakteru nanonapełniacza oraz osnowy polimerowej obserwuje się odmienne zjawiska na granicy faz. Na szczególną uwagę zasługuje autorski wkład w ustaleniu zależności pomiędzy strukturą i właściwościami wielofazowych układów polimerowych, w zależności od struktury nadcząsteczkowej osnowy polimerowej, wynikający z oddziaływań interfazowych nanocząstka-polimer oraz nanocząstka-nanocząstka, co stanowi znaczący wkład w dyscyplinę: Inżynieria Materiałowa.

Szczegółowa charakterystyka układów polimerowych wybranych do niniejszego cyklu publikacji stanowiącego rozprawę habilitacyjną pozwala określić wpływ nanonapełniaczy na strukturę nadcząsteczkową, oraz powiązać wpływ oddziaływań na granicach faz z poprawą właściwości funkcjonalnych materiałów, tym samym umożliwiając dogłębne poznanie tych mechanizmów i istotnie wpłynę na ich możliwości aplikacyjne.

Dyspersja nanocząstek w osnowie polimerowej

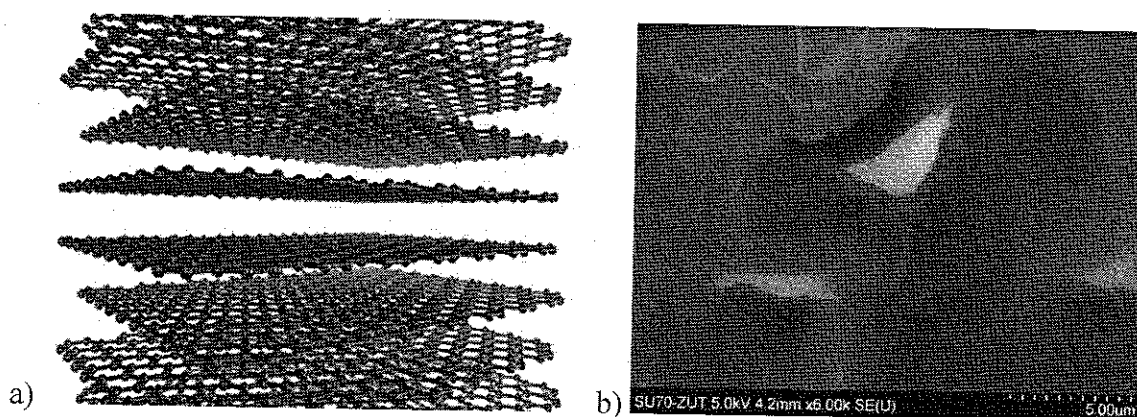
Już od ponad trzech dekad nanokompozyty polimerowe stanowią dynamiczny kierunek rozwoju w przemyśle tworzyw sztucznych. W nanokompozytach polimerowych fazę ciągłą stanowi osnowa polimerowa, natomiast napełniacz o wymiarach cząstek od 1 do 100 nm powinien być w niej jednorodnie zdyspergowany, wówczas już niewielka jego ilość (2-5% wag.) w zasadniczy sposób poprawia szereg właściwości wyjściowego polimeru np. mechaniczne, termiczne, barierowe, i inne.

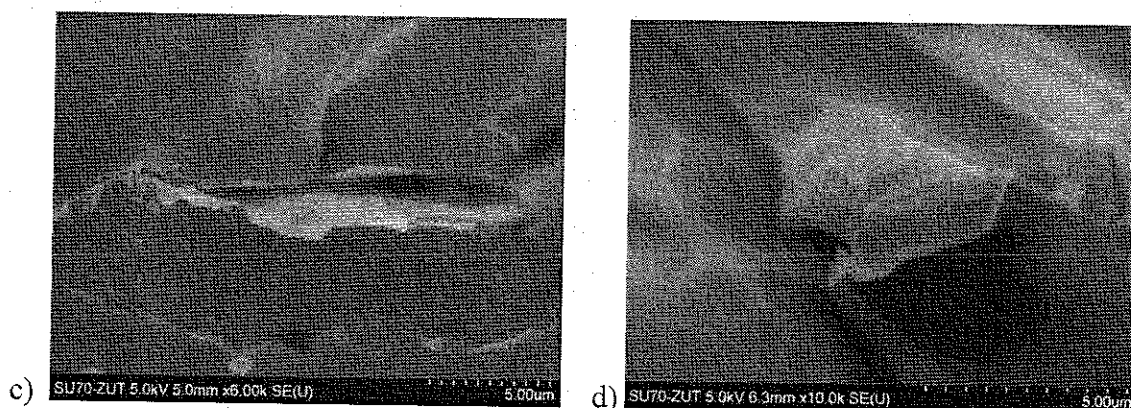
Jednakże, jak już wcześniej wspomniano, na poprawę właściwości eksploatacyjnych polimerów mają znaczący wpływ charakterystyki nanonapełniacza, jak kształt cząstek, rozmiar cząstek, powierzchnia właściwa, stężenie fazy rozproszonej). Ponadto właściwości finalne nanokompozytu polimerowego zawierającego nanocząstki węglowe i nie węglowe zależą przede wszystkim od stopnia dyspersji napełniacza i oddziaływań na granicy faz pomiędzy komponentami. Homogeniczna i stabilna dyspersja stanowi wyzwanie dla licznych

grup badawczych. Wiele uwagi poświęca się opracowywaniu metod otrzymywania kompozytów o homogenicznej strukturze, w której cząstki napełniacza zostają równomiernie rozproszone w całej objętości ośrodka zapewniając jednorodność właściwości oraz maksymalne wykorzystanie wzmacniającego potencjału fazy rozproszonej [17]. Istnieją trzy główne metody otrzymywania nanokompozytów polimerowych: metoda bezpośredniego mieszania, metoda polimeryzacji „in situ” oraz metoda rozpuszczalnikowa. Obecnie wszystkie trzy ww. techniki przygotowania nanokompozytów stanowią obszar moich zainteresowań, jednakże w niniejszym opracowaniu zostaną przedstawione wyniki prac badawczych dotyczące materiałów otrzymanych dwiema pierwszymi technikami. Wiadomym jest, że im mniejsza wielkość cząstek napełniacza, tym większa powierzchnia właściwa nanonapełniacza, a tym samym większa powierzchnia oddziaływań międzyfazowych polimer-napełniacz oraz większy efekt wzmacniający i lepsze parametry eksploatacyjne materiału. Jednocześnie, wraz ze zmniejszeniem wielkości cząstek obserwuje się większą tendencję do gromadzenia się w większe skupiska (agregaty, aglomeraty), brak jednorodności materiału oraz właściwości, i wynikający z tego brak poprawy parametrów eksploatacyjnych materiału. Dwie serie analizowanych materiałów, tj. seria poliestrów [1-3=H1-H3, 13=R1, 14=R2, 16=R4, zał. nr 3] oraz kopoliestrów termoplastycznych [9-12=H9-H12, 13=R1, 15=R3, 16=R4, zał. nr 3] zsyntezowano metodą polimeryzacji in situ, poprzedzonej naprzemiennym dyspergowaniem w monomerach, w której napełniacz mieszany był w jednym z substratów (monomerów) wykorzystanych do syntezy polimeru. Pozostałe dwie serie nanokompozytów na bazie polietylenu [4=H4, 5=H5, 16=R4] oraz mieszaniny poliwęglanu z kopolimerem etylenowo-propylenowym [6-8=H6-H8] były otrzymywane metodą mieszania w stanie stopionym na wylączarce laboratoryjnej. Dobór odpowiednich parametrów otrzymywania nanokompozytów oraz dobór odpowiednich substratów do syntezy umożliwiły otrzymanie materiałów o równomiernym stopniu rozdysponowania nanocząstek w osnowie polimerowej. Nanonapełniacze, takie jak krzemiany warstwowe, krzemionka, sadza, grafeny, czy nanorurki węglowe często nie są kompatybilne z organicznymi ośrodkami polimerowymi ze względu na hydrofilowy charakter powierzchni, który jest przyczyną łączenia się cząstek w aglomeraty. Ponadto, niezwykle duża powierzchnia właściwa grafenu powoduje znaczącą aglomerację nanopłytek w osnowie polimerowej w wyniku oddziaływań van der Waalsa. Jednakże wyjątkowe właściwości różnych chemicznych odmian grafenów, takie jak doskonałe właściwości termiczne, mechaniczne i elektryczne, a tym samym możliwość nadania tych

właściwości funkcjonalnych polimerom, uzasadniają podjęcie trudu we wprowadzeniu nanopłytek do różnych osnów polimerowych. Funkcjonalizacja powierzchni nanocząstek, grupami hydroksylowymi, epoksydowymi, karbonyłowymi czy karboksylowymi jest skuteczną metodą w poprawieniu oddziaływań interfazowych pomiędzy nanocząstkami i polimerem.

Jednym z elementów rozprawy są wielofazowe układy polimerowe, w których osnową jest amorficzny poli(tereftalan etylenu), modyfikowanym 30% mol. glikolem cykloalifatycznym (CHDM), tzw. PETG zawierający jako nanonapełniacz trzy rodzaje nanopłytek grafenowych (GNP) przy tym samym stężeniu wynoszącym 0.5% wag. (GNP-ANG, ANGSTRON Materials (Dayton, Ohio, USA), ok 3-płytkowy materiał, wielkość płytek ok. 10 μm ; GNP-LTR, otrzymany przez grupę prof. R. Fryczkowskiego z ATH w Bielsku-Białej, w wyniku niskotemperaturowej redukcji tlenku grafenu, ilość płytek ok. 7, wielkość powierzchni ok 20 μm ; GNP-NH₂ funkcjonalizowany grafen wielopłytkowy, Nanoinnova Technologies SL (Madryt, Hiszpania) wielkość płytek ok. 10 μm) [1=H1, zał. nr 3]. Wykazano, że zastosowana metoda polimeryzacji in situ, umożliwiła otrzymanie równomiernej dyspersji nanopłytek o zarówno mniejszych (Rys. 1b i c) jak i większych (Rys. 1d) rozmiarach, tym samym dając poprawę właściwości barierowych osnowy PETG w stosunku do molekuł tlenu.

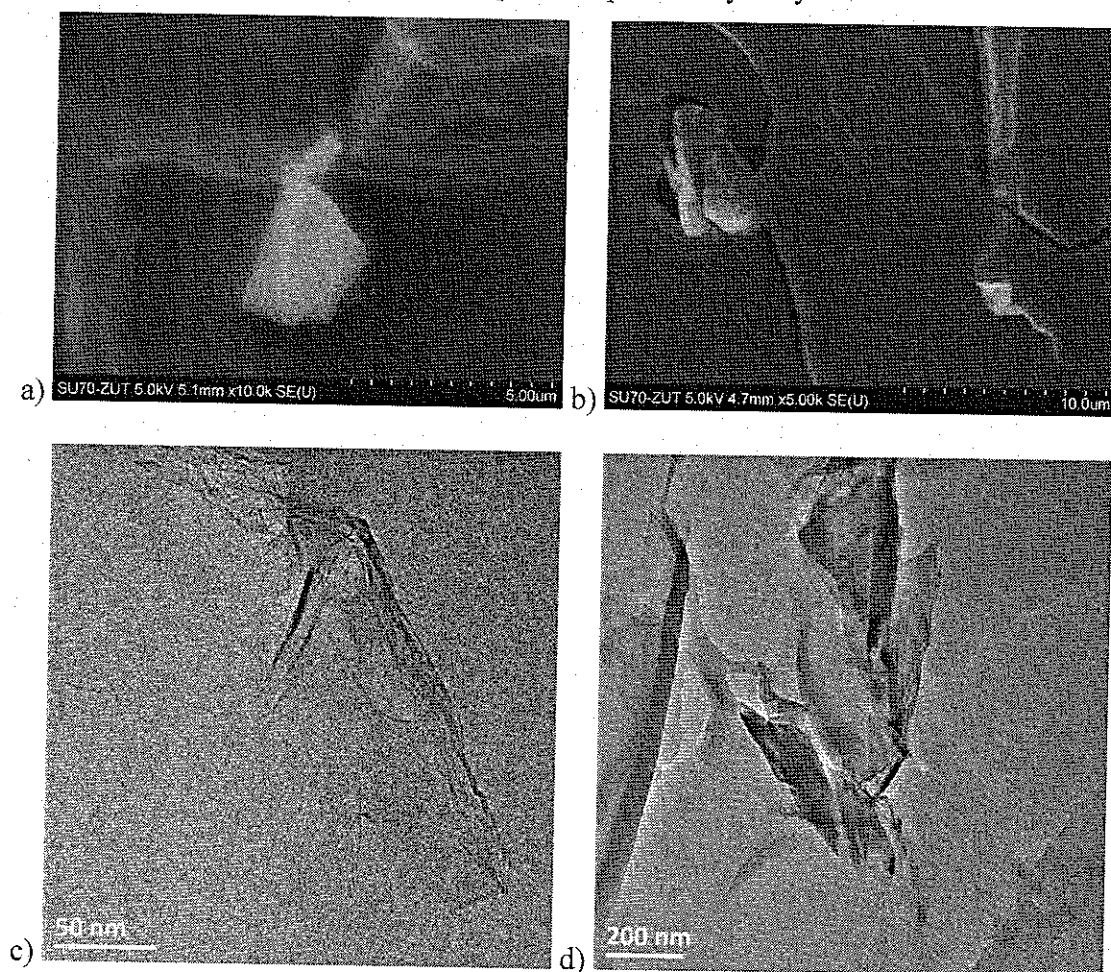




Rys. 1 a) Schematyczne przedstawienie struktury wieopłytkowego grafenu, b-d) mikrofotografie skaningowe (SEM) przelomów nanokompozytów na osnowie PETG: b) PETG/0.5GNP-ANG, c) PETG/0.5GNP-LTR, d) PETG/0.5GNP-NH2 [1=H1, zał. nr: 3].

Z uwagi na bardzo szeroki wachlarz zastosowań, a co za tym idzie, również i duże zużycie poliestrów termoplastycznych, szczególne zainteresowanie przemysłu dotyczy możliwości zastąpienia kwasu tereftalowego (monomeru do syntezy poliestrów) przez kwas furanodikarboksylowy, a także użycia go do syntezy poli(furanianu etylenu) (PEF), będącego furanowym odpowiednikiem szeroko stosowanego poli(tereftalanu etylenu) (PET). W niniejszym opracowaniu, badaniu poddana została seria nanokompozytów na osnowie poli(furanianu trimetylenu) (PTF), który w tych samych warunkach (grzanie i chłodzenie z prędkością 10 °C/min), w odróżnieniu od swojego tereftalowego homologu (PTT) wykazującego semikrystaliczne zachowanie (topnienie w ok. 228 °C i krystalizacja w ok. 183°C [18]), jest amorficznym poliestrem [2=H2, zał. nr 3]. Do PTF podczas syntezy in situ został dodany wielopłytkowy grafen (FLG), który otrzymano w wyniku mechanicznej ablacji grafitu przez grupę dr hab. Izabeli Janowskiej i który został dostarczony do badań w ramach współpracy naukowej. Tak przygotowany FLG jest materiałem ok. 5-7 płytkowym o wielkości płytek ok. 5 μm, na którego powierzchni znajdują się „szczątkowe” grupy funkcyjne bogate w tlen (ok. 6%), występujące głównie na krawędziach płytek, ułatwiające dyspersje nanonapełniacza w ciekłych monomerach [1=H1, 19, 20]. Przy użyciu skaningowej mikroskopii skaningowej (SEM) potwierdzono dobrze zdyspergowane nanopłytki grafenowe, które dzięki obecności grup funkcyjnych wydają się być „zakotwiczone” w osnowie polimerowej, co jednoznacznie świadczy o występowaniu oddziaływań nanopłytko-polimer (Rys. 2 a i b). Dodatkowo, przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) udało się potwierdzić występowanie pojedynczych płytek FLG w osnowie (Rys.2 c i d), a tym

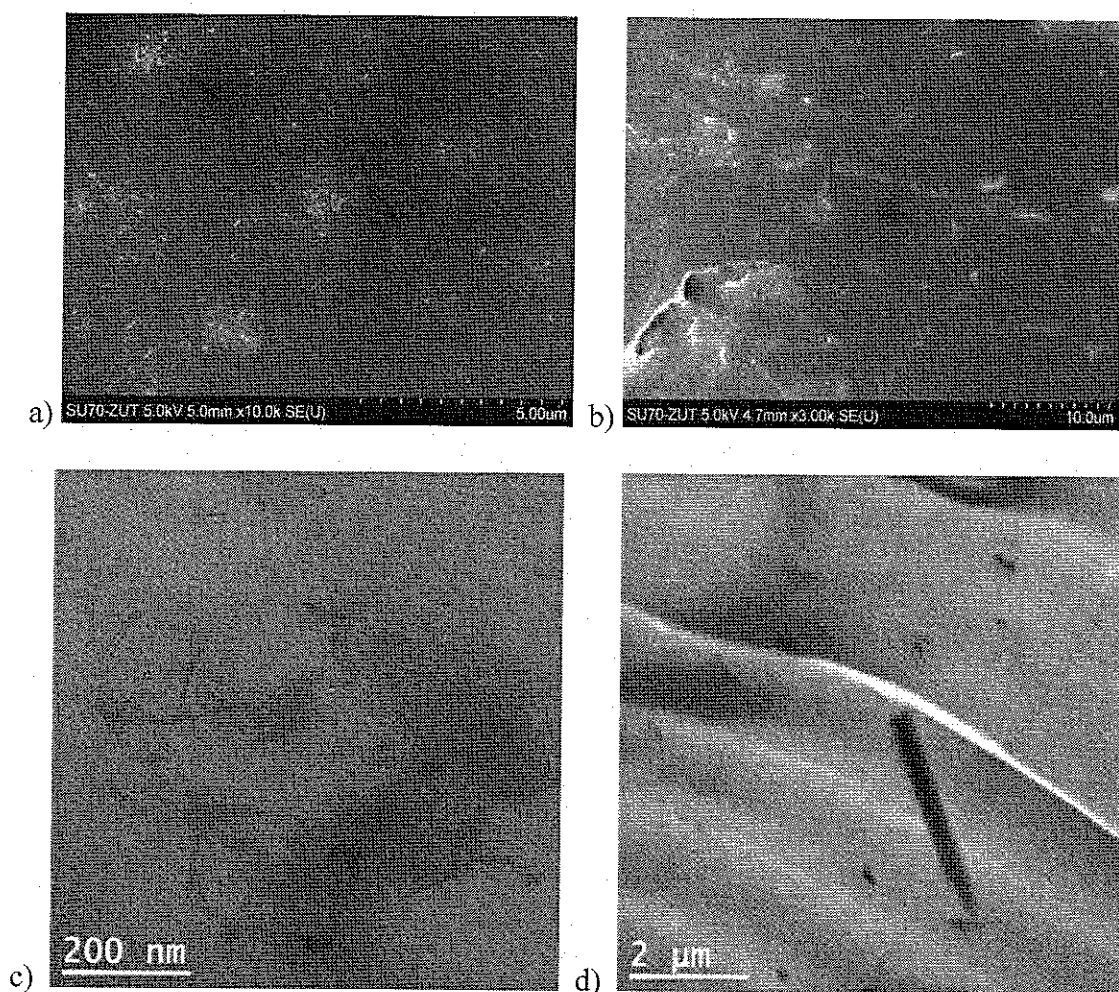
samym skuteczną eksfoliacją grafitu podczas mechanicznej eksfoliacji oraz podczas dyspergowania w stopionym polimerze podczas procesu syntezy.



Rys. 2 a i b) Mikrofotografie skaningowe (SEM) przelomów oraz c i d) mikrofotografie transmisyjne (TEM) nanokompozytów PTF/FLG [2=H2, zał. nr. 3].

Skuteczność metody *in situ* potwierdzono również dla semikrystalicznego poliestru z dodatkiem nanonapełniaczy 1D. W serii nanokompozytów na osnowie PTT porównano dyspersje wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) oraz wielościennych nanorurek dwusiarczku wolframu (INT-WS2). W obu przypadkach wykazano, że przy niższych koncentracjach nanorurek, tj. 0.1 % wag. uzyskano wysoki stopień rozdysponowania nanocząstek w osnowie polimerowej (Rys. 3) z pojedynczymi nanorurkami widocznymi na mikrogramach SEM i TEM. Jednakże, już przy dodatku 0.3 % wag. MWCNT zaobserwowano nieliczne obszary bogate w skupiska nanocząstek, czego nie zaobserwowano nawet dla 0.5 % wag. nanorurek nie węglowych (INT-WS2). Generalnie, nanorurki INT-WS2 nie wymagają eksfoliacji ani modyfikacji powierzchni celem uzyskania nanokompozytów o

wysokim stopniu homogeniczności, unikając w ten sposób złożoności procesu przetwórstwa a tym samym związanych z tym kosztów [21]. Z kolei, jak już wcześniej wspomniano, najbardziej powszechną i efektywną metodą stosowaną do poprawienia oddziaływań interfazowych nanorurka węglowa - polimer, zapobiegająca tworzeniu aglomeratów nanocząstek, jest funkcjonalizacja powierzchni nanocząstek [14=R2, zał. nr 3, 22]. Jednakże, w tym przypadku jakość dyspersji niefunkcjonalizowanych nanorurek MWCNT była porównywalna do stopnia rozdysponowania nanocząstek dla nanokompozytów PTT/MWCNT-COOH otrzymanych metodą in situ [23].



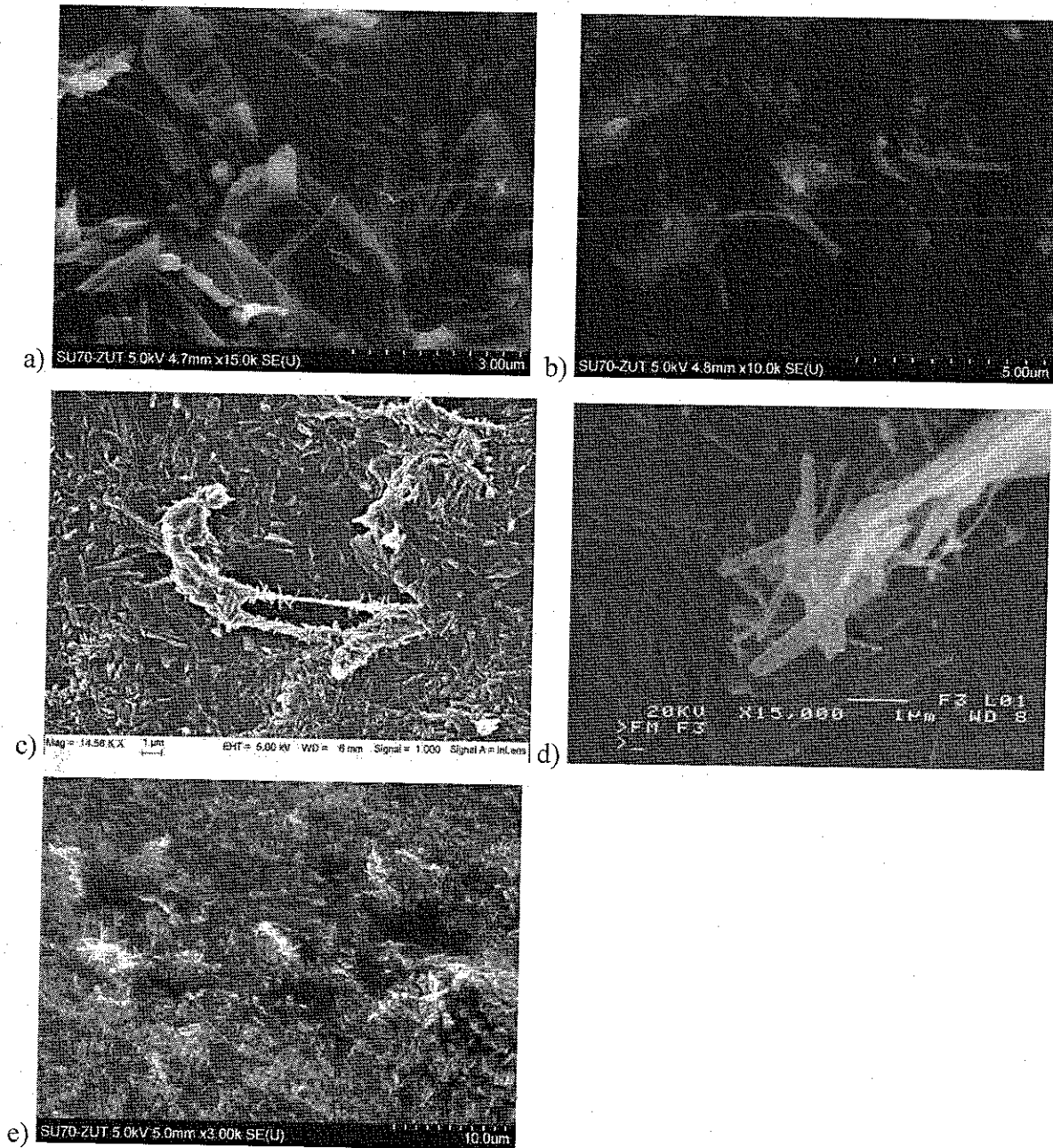
Rys. 3 Mikrofotografie skaningowe (SEM) przelomów nanokompozytów: a) PTT/0.3MWCNT oraz b) PTT/0.5INT-WS2 oraz mikrofotografie transmisyjne (TEM) nanokompozytów: c) PTT/0.3MWCNT oraz d) PTT/0.5INT-WS2 [3=H3, zał. nr. 3].

Z kolei w serii kopolimerów blokowych, w których PTT stanowił segment sztywny, tj. PTT-blok-PTMO (50/50 %wag./%wag.) wykazano, że możliwe jest wprowadzenie

nanocząstek różniących się kształtem (1D, 2D oraz 3D) nawet przy koncentracji 0,5, 1,0 czy nawet 3,0% wag. nanonapełniacza [9-12 = H9-H12, 15=R3, zał. nr 3]. Analizie poddano:

- a) nanocząstki 1D: SWCNT (Grafen Chemical Industries, Grafen Co., Ankara, Turcja, średnica < 2nm, długość: 5-30 μm , czystość: >95%) oraz nanowłókna SiC (zsyntezowane metodą SHS [9=H9, zał. nr 3] i dostarczone przez grupę prof. A. Huczko w ramach współpracy naukowej);
- b) nanocząstki 2D: wielopłytkowy grafen (GNP-ANG, scharakteryzowany powyżej [24]), tlenek grafenu (GO, otrzymany zmodyfikowaną metodą Brodie'go przez zespół ze Słowackiej Akademii Nauk w Bratysławie, wielkość płytek ok 50 μm [10=H10, 25], glinokrzemian warstwowy (montmorylonit, MMT, Nanofil 32 (Süd-Chemie, Niemcy) [26];
- c) poliedryczne silseskwioksany (POSS, zsyntezowane i dostarczone przez grupę prof. B. Marcińca [11=H11, 12=H12, zał. nr 3]).

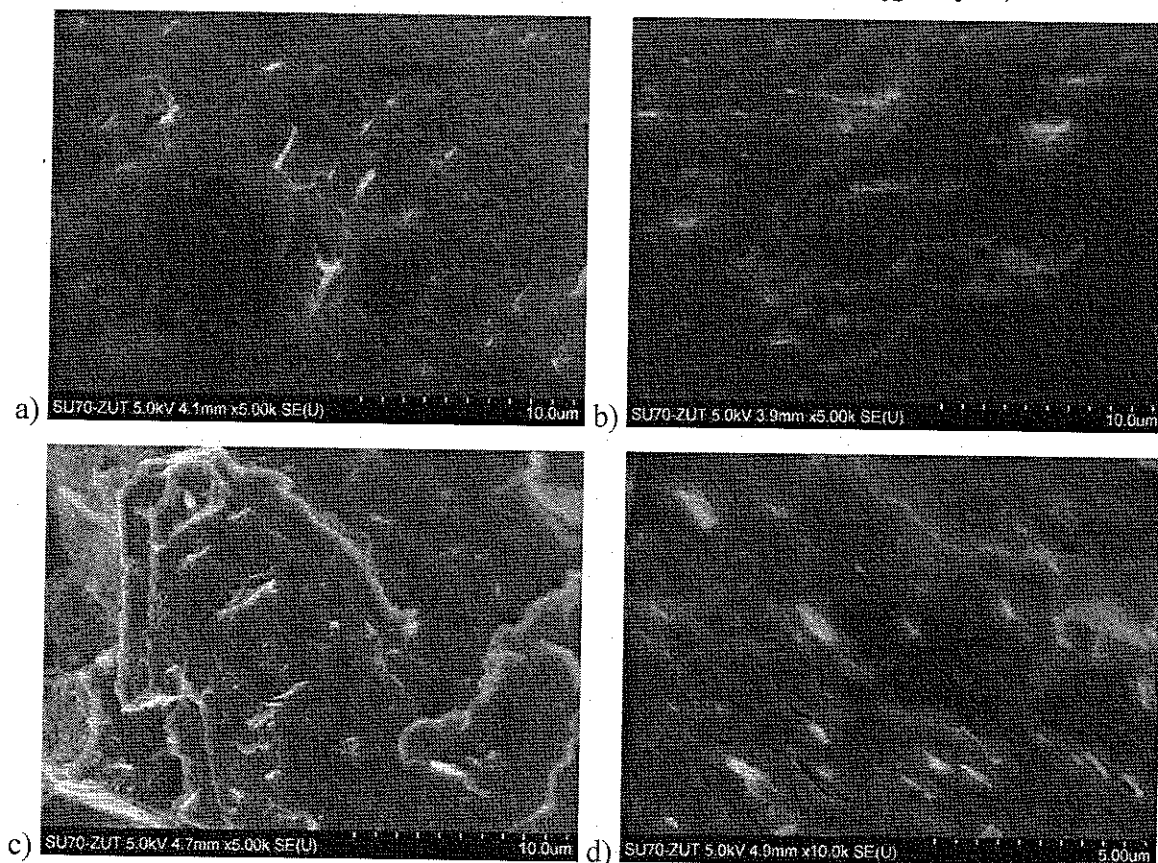
Wszystkie trzy rodzaje nanocząstek są wyjątkowo często stosowane celem nadania określonych właściwości funkcjonalnych nanokompozytom z ich udziałem. W przypadku nanonapełniaczy 1D (Rys. 4 a i b), tj. nanorurek węglowych [24] oraz nanowłókien węgla krzemu [9=H9, zał. nr 3] obserwuje się dobrze rozdysponowane nanocząstki, które wydają się być „wyciągnięte” z osnowy ale nadal z nią połączone końcami włókien. To „wyciąganie” nanorurek oraz nanowłókien ujawnia się jest w wyniku przygotowania próbek do analizy SEM, polegające na otrzymaniu kruchego przełomu próbki [24]. Z kolei, w przypadku nanokompozytów z dodatkiem nanocząstek 2D i 3D również zaobserwowano dobrą ich dyspersję ale w tym przypadku zdawały być wręcz „oblepione” polimerem (Rys. 4 c-e). Wynika to z obecności oddziaływań interfazowych nanopłytko-polimer czy nanocząstka kulista-polimer związanymi z: 1) występowaniem defektów, wolnych rodników i innych nieregularności powierzchni nanopłytek grafenowych (GNP-ANG), 2) oddziaływań pomiędzy osnową polimerową a grupami funkcyjnymi (OH, COOH, COH etc.) na powierzchni tlenku grafenu, czy grupami n-octylo-dimetylosiloksyłowymi na powierzchni POSS, oraz 3) w wyniku oddziaływań pomiędzy zmodyfikowanym kationami organicznymi (Cl_4N^+) MMT, który dzięki wymianie jonowej ma możliwość ulokowania się w określonych obszarach tworzonych przez makrocząsteczki polimeru.

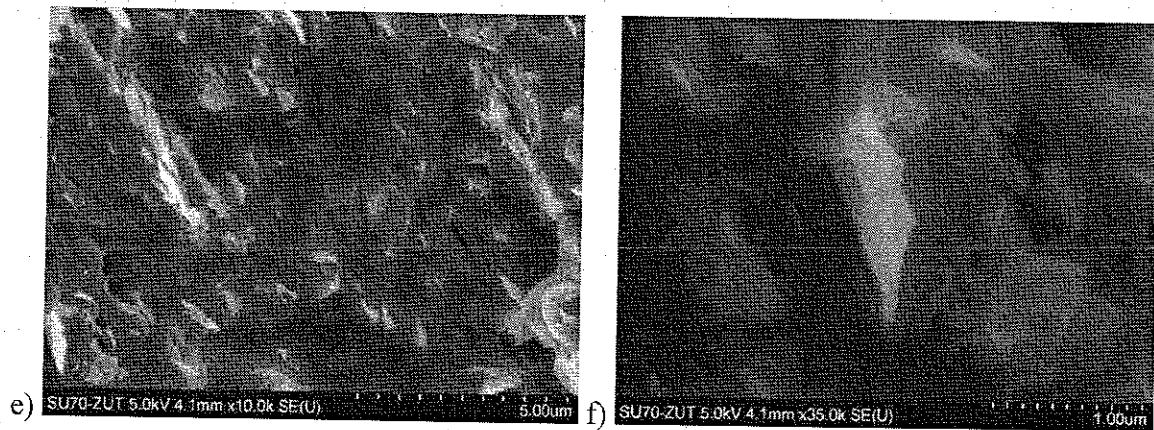


Rys. 4 Mikrofotografie skaningowe (SEM) przełomów nanokompozytów na osnowie PTT-blok-PTMO z dodatkiem: a) 0.5 nanorurek SWCNT, b) 0.5SiC, c) 0.5GNP, d) 0.5GO oraz e) 0.5POSS [15=R3, zał. nr. 3].

W przypadku nanokompozytów polimerowych otrzymanych metodą bezpośredniego mieszania najistotniejsze było zoptymalizowanie parametrów wytłaczania [4=H4, 5=H5, zał. nr 3]. W tym celu, przygotowano koncentrat (masterbatch) zawierający 20% wag. nanocząstek w polietylenie niskiej gęstości (LDPE), który następnie rozcieńczono do odpowiednich stężeń wagowych w osnowie. Ustalono, że prędkość obrotowa ślimaka podczas

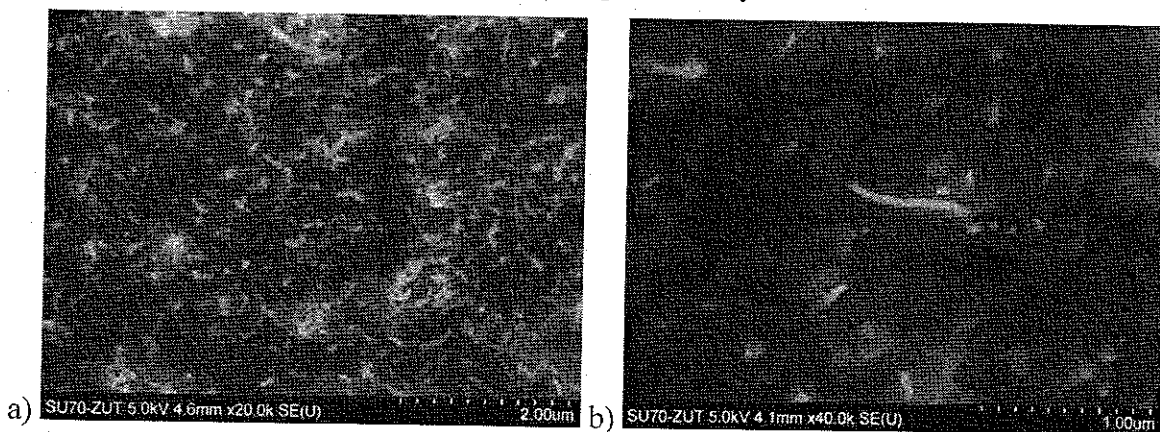
wytłaczania ma wpływ na dyspersję nanocząstek oraz na właściwości elektryczne nanokompozytów [4=H4, zał. nr 3]. Na podstawie analizy SEM struktury przełomów kompozytów (Rys. 5) można stwierdzić, iż opracowany sposób otrzymywania kompozytów z dodatkiem GNP przynosi pożądane rezultaty, tj. materiały kompozytowe charakteryzują się wysoką homogenicznością rozkładu nanopłytek GNP w całej objętości układu, niezależnie od ilości nanonapełniacza. Metoda mieszania w stanie stopionym pozwala na otrzymanie materiałów, w których wielkość wydzieliń fazy rozproszonej wynosi mniej niż 100 nm. Na tej podstawie układy wytwarzane tą metodą można sklasyfikować jako nanokompozyty polimerowe. Ponadto ustalone parametry otrzymywania nanokompozytów umożliwiały dużą powtarzalność wyników a zastosowana metoda ze względu na swoją prostotę, nadaje się do stosowania w praktyce przemysłowej i stwarza szerokie możliwości pod względem doboru zarówno rodzaju polimeru, jak i nanonapełniacza (możliwe jest zastosowanie również innego rodzaju nanocząstek lub układów nanocząstek np. z nanorurkami węglowymi).

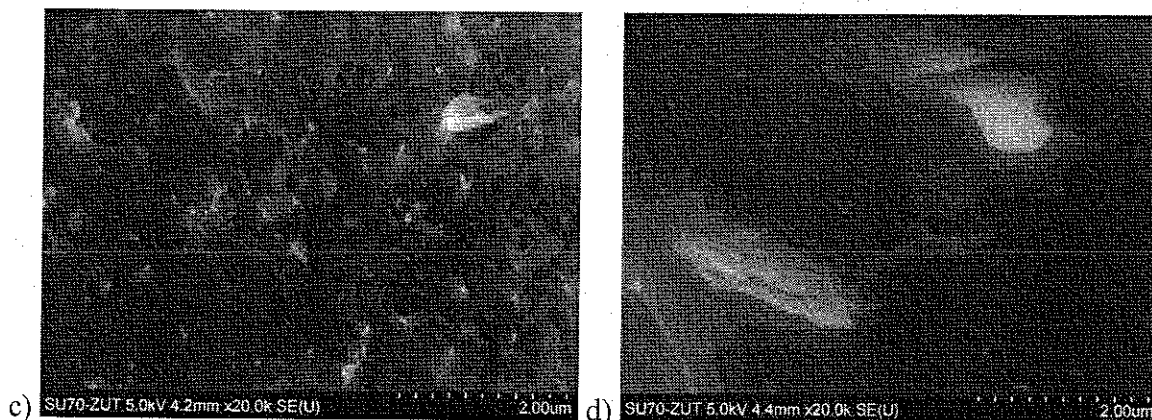




Rys.5 Mikrofotografie skaningowe (SEM) przelomów nanokompozytów polimerowych na osnowie LDPE z różnym udziałem nanopłytek grafenowych (GNP): a) 3 % b) 5 %, c) 7 %, d) 10 % i e-f) 20 % wag. (przy różnych powiększeniach) [4=H4, zał. nr 3].

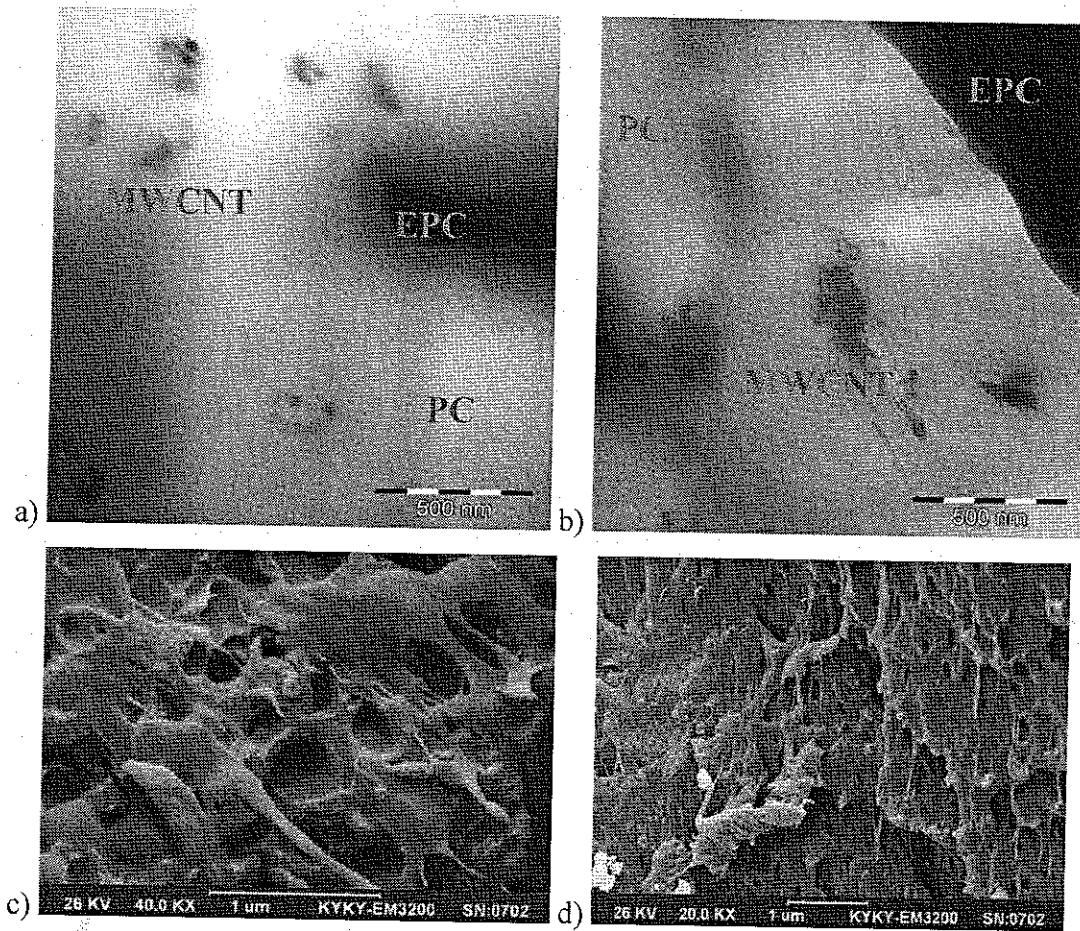
Powyższe spostrzeżenia znalazły potwierdzenie w przygotowanej serii nanokompozytów na osnowie LDPE z dodatkiem MWCNT oraz układów nanocząstek GNP:MWCNT (1:1 oraz 3:1) [5=H5, zał. nr 3]. Odpowiedni dobór parametrów procesu wytłaczania umożliwił równomierne rozdysponowanie MWCNT nawet w ilości 10% wag. (Rys. 6a). Zaś przy mniejszych koncentracjach możliwe było zaobserwowanie nawet pojedynczych nanorurek „wyciągniętych” z osnowy polimerowej (Rys. 6b). Mikrogramy SEM dla układów hybrydowych MWCNT:GNP 1:1 oraz 3:1 (Rys. 6 c i d) również wykazały skuteczność opracowanej metody otrzymywania nanokompozytów, przy czym w tym przypadku MWCNT odgrywały rolę „ogniw” łączących nanopłytki GNP, tworząc przez to elastyczne ścieżki perkolacji rozdysponowana pomiędzy płytkami o większej powierzchni. Ponieważ te dwa rodzaje nanonapełniaczy (1D i 2D) współpracują synergicznie, oczekuje się zaobserwowania poprawy przewodności elektrycznej i termicznej wraz z właściwościami mechanicznymi i termicznymi hybrydowych nanokompozytów polimerowych.



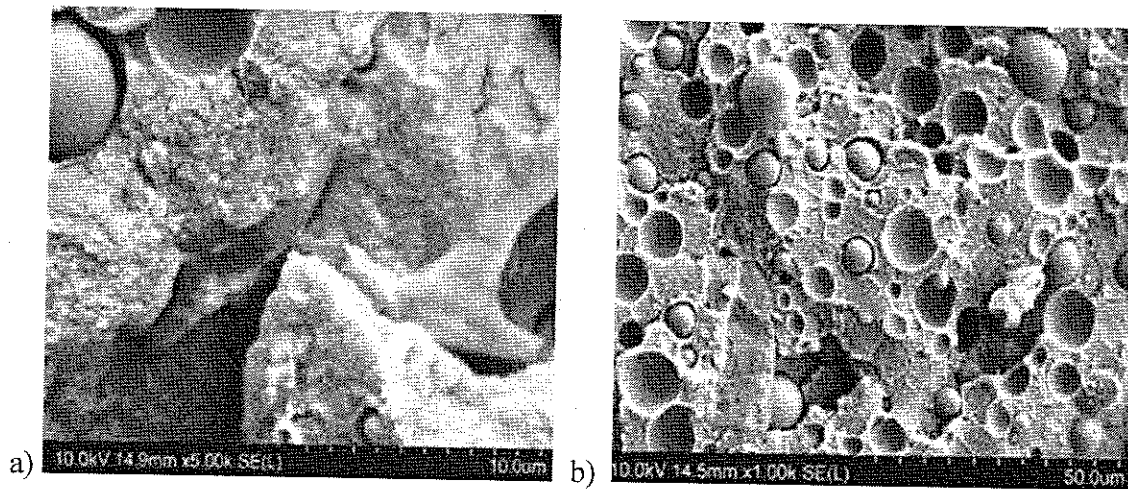


Rys.6 Mikrofotografie skaningowe (SEM) przelomów nanokompozytów polimerowych: a) LDPE/10%MWCNT, b) LDPE/1.5%MWCNT, c) LDPE/5%(MWCNTs:GNPs 3:1), d) LDPE/5% wag. (MWCNTs:GNPs 1:1) [5=H5, zał. nr 3].

Ostatnim analizowanym wielofazowym układem polimerowym jest mieszanina niemieszalnych termodynamicznie poliwęglanu (PC) z kopolimerem etylenowo-propylenowym (EPC) wzmocnionym MWCNT [7=H7, 8=H8, zał. nr 3] oraz krzemionką [6=H6, zał. nr 3]. Wykazano, że dodatek MWCNT wpływa na zmniejszenie wielkości fazy EPC, ze względu na wzrost lepkości stopu. Z tego też względu dodatek MWCNT wpływa na zhomogenizowanie wielofazowego układu PC/EPC [7=H7, zał. nr 3]. Ponadto, podobnie jak w wyżej analizowanych układach, przy mniejszych koncentracjach, dyspersja nanocząstek jest bardziej jednorodna, zaś wraz ze wzrostem ilości nanorurek w układzie, widoczne są miejscowe skupiska MWCNT, co wynika z występowania słabych oddziaływań van der Waalsa między MWCNT oraz brakiem oddziaływań interfazowych z osnową polimerową. Istotnym jednak pozostaje fakt, że udowodniono, że MWCNT wykazują tendencje do selektywnej lokalizacji w mieszaninie polimerów, co jest związane ze współczynnikiem zwilżania. Na podstawie analizy SEM i TEM (rys. 7) stwierdzono, że MWCNT lokalizują się w fazie PC (bardziej polarnej) oraz na granicy faz PC/EPC [7=H7, 8=H8, zał. nr 3]. Rozkład MWCNT w jednej fazie w wielofazowym układzie lub na granicy dwóch nie mieszających się faz PC i EPC prowadzi do uzyskania homogenicznego materiału. Identyczne efekty zaobserwowano dla wielofazowego układu PC/EPC z dodatkiem krzemionki [6=H6, zał. nr 3]. Tu również, nanocząstki SiO₂ lokalizowały się w bardziej polarnej fazie tj. PC, lub na granicy faz PC/EPC, co potwierdzają obserwacje mikroskopowe (rys. 8).



Rys. 7 Mikrofotografie transmisyjne (TEM) nanokompozytów na osnowie PC/EPC (10%) z dodatkiem: a) 0,5MWCNT oraz b) 1,5MWCNT [7=H7, zał. nr. 3] oraz mikrofotografie skaningowe (SEM) przelomów nanokompozytów na osnowie PC/EPC (10%) z dodatkiem: c) 0,5MWCNT oraz d) 1,5MWCNT [8=H8, zał. nr. 3].



Rys. 8 Mikrofotografie skaningowe (SEM) przelomów nanokompozytów na osnowie PC/EPC (10%) z dodatkiem: a) 1,0SiO₂ oraz, b) 3,0SiO₂ [6=H6, zał. nr. 3].

Wpływ dodatku nanonapełniaczy na strukturę nadcząsteczkową/fazową osnowy polimerowej i właściwości reologiczne wielofazowych układów polimerowych

Jednym z efektów wprowadzenia nanocząstek do osnowy polimerowej mogą być zmiany temperatur przejść fazowych. Jest to spowodowane faktem, że obecne w polimerze nanonapełniacze wpływają na ruchliwość łańcuchów polimerowych, co w niektórych przypadkach skutkuje wzrostem temperatury zeszklenia (T_g) i krystalizacji (T_k) [27]. Jest to najczęściej obserwowane dla nanocząstek 1D, jak nanorurki czy nanowłókna węglowe, jak również dla nanocząstek kulistych (3D) typu sadza, krzemionka itp., co potwierdzają liczne prace naukowe [28]. Jednakże w przypadku nanonapełniaczy warstwowych, jak np. MMT czy chemiczne odmiany grafenów, obserwacje nie są jednoznaczne, gdyż nanokompozyty z ich udziałem mogą się charakteryzować zarówno podwyższoną lub obniżoną temperaturą zeszklenia względem czystego materiału. Taka rozbieżność spowodowana jest występowaniem dwóch efektów wynikających z obecności nanonapełniaczy (warstwowych) w osnowie polimerowej. Pierwszy z nich związany jest faktem, że makrołańcuchy polimeru mogą zostać fizycznie unieruchomione w przestrzeniach międzywarstwowych MMT lub grafenów, co ogranicza ruchliwość segmentów, a tym samym prowadzi do podwyższenia T_g . Z drugiej strony, związki użyte do modyfikacji właściwości powierzchniowych MMT oraz „ślizgające” się względem siebie płaszczyzny grafenowe (związane z rozrywaniem słabych wiązań van der Waalsa) wykazują działanie plastyfikujące, a tym samym mają zdolność do zmniejszenia siły oddziaływań między makrocząsteczkami i przesunięcia przejścia szklistego w stronę niższych wartości temperaturowych [10=H10, 13=R1, 15=R3, zał. nr. 3, 24-26]. Wprowadzenie drugiego nanonapełniacza do osnowy polimerowej, zwłaszcza różniącego się kształtem/współczynnikiem kształtu, może dodatkowo skomplikować wielofazowy układ polimerowy. Oddziaływania interfazowe: nanocząstka-nanocząstka oraz nanocząstka-polimer nie są jednakowe i zależą zarówno od budowy chemicznej i właściwości samej osnowy, jak również od struktury nanocząstek, bądź hybrydowego układu nanocząstek, co nie pozwala na sformułowanie jednoznacznych wniosków i wymaga indywidualnej analizy każdego z badanych układów wielofazowych. Obserwacje poczynione na podstawie analizy wyników różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wykazały, że we wszystkich analizowanych przypadkach dodatek nanocząstek znacząco nie wpłynął na wartość T_g (Tabela 1). W przypadku poliestrów termoplastycznych, jak również kopolimerów (estero-eterów) zaobserwowano

jedynie wpływ na temperaturę krystalizacji, wynikają z nukleującego charakteru nanocząstek wprowadzonych do osnowy polimerowej.

W przypadku analizowanych układów na osnowie LDPE również stwierdzono, że dodatek GNP oraz mieszaniny MWCNT:GNP nie wpłynął na temperatury przemian fazowych (Tabela 1). Praktycznie nie zaobserwowano przesunięcia pików związanych z topnieniem i krystalizacją. Obserwacje te są niezwykle istotne z punktu widzenia przetwórstwa otrzymanych nanokompozytów, ponieważ wykazano, że niezależnie od ilości dodanego nanonapełniacza (nawet do 20% wag.), nanokompozyt może być przetwarzany jak czysty polimer i wymagane są tylko nieznaczne zmiany w parametrach wytłaczania i wtryskiwania.

Jednakże, intensywne badania doświadczalne prowadzone przez grupę prof. C. Macosko [29] nad wpływem nanopłytek grafenowych na T_g nanokompozytów polimerowych wykazały, że T_g ulegnie zmianie tylko w momencie gdy wystąpią silne oddziaływania na granicy napełniacz- polimer. Najczęściej takie oddziaływania występują pomiędzy polimerem a grupami funkcyjnymi w modyfikowanych nanonapełniaczach. Ponadto, na podstawie analizy literaturowej oraz badań własnych można stwierdzić, że nanocząstki wpływają raczej na mechanizm reakcji rodnikowej np. podczas syntezy poli(metakrylanu metylu), bądź podczas sieciowania żywic epoksydowych, tym samym wpływając na temperatury przejść fazowych otrzymanych nanokompozytów [13-16=R1-R4, zał. nr 3]. Dlatego też, dla badanych wielofazowych układów polimerowych można założyć istnienie słabych oddziaływań interfazowych o czym świadczy analiza mikroskopowa, jak również poprawa wybranych właściwości funkcjonalnych.

Tabela 1. Temperatury przejść fazowych dla analizowanych wielofazowych układów polimerowych w zależności od budowy chemicznej osnowy oraz zawartości fazy rozproszonej.

Osnowa	Nanonapełniacz	% wag.	T_g^* [°C]	T_k [°C]	T_m^{**} [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c [%]
	-	0	78	-	123	-	-
PETG	GNP-ANG	0,5	78	-	130	-	-
	GNP-LTR	0,5	78	-	131	-	-
	GNP-NH2	0,5	78	-	130	-	-

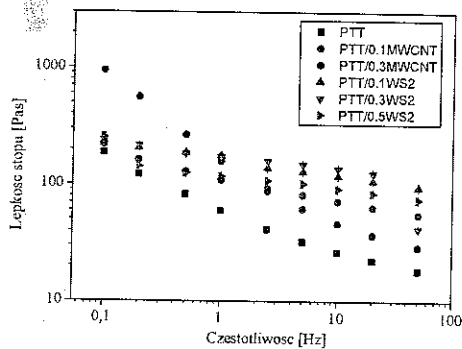
PTF	-	0	58	-	-	-	-
	FLG	0,3	58	-	-	-	-
PTT	-	0	53	171	229	44,0	30,1
	MWCNT	0,3	53	170	228	49,3	33,7
	INT-WS2	0,5	53	178	228	46,7	32,1
	-	0	-	100	114	128,9	44,0
LDPE	GNP-ANG	5	-	100	114	137,2	49,3
	MWCNT	5	-	102	114	119,1	42,7
	GNP:MWCNT (1:1)	5	-	100	115	124,0	44,5
	GNP:MWCNT (3:1)	5	-	99	116	121,8	43,8
	-	0	-58	126	206	30,9	21,2
	SWCNT	0,5	-63	171	206	34,6	24,9
PTT-blok- PTMO	SiC	0,5	-64	153	206	30,1	21,7
	MMT	0,5	-62	150	204	32,0	21,9
	GO	0,5	-67	123	204	31,5	22,7
	GNP	0,5	-67	148	203	34,3	24,7
	POSS	0,5	-68	131	207	34,2	24,6

* dla kopolimerów blokowych – temperatura zeszklenia fazy miękkiej

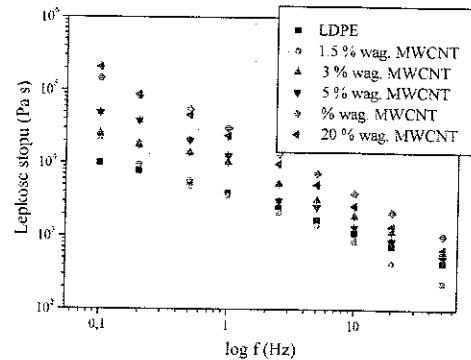
** temperatura topnienia (dla semikrystalicznych) lub mięknienia (dla amorficznych) materiałów

Badania nad wpływem dodatku nanocząstek węglowych i nie węglowych na strukturę nadcząsteczkową wielofazowych układów polimerowych dla wybranych układów rozszerzono o analizę reologiczną oraz o termiczną analizę dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA). Dla serii poliestrów termoplastycznych przygotowanych metodą polimeryzacji in situ wykazano, że dodatek nanonapełniaczy 1D oraz 2D tylko w nieznacznym stopniu wpływał na wartość granicznej liczby lepkościowej $[\eta]$ [1-3=H1-H3, zał. nr 3]. Wartości te były nieznacznie niższe bądź porównywalne do nienapełnionej osnowy. To nieznaczne obniżenie wartości $[\eta]$, a tym samym obniżenie wartości średnich ciężarów cząsteczkowych był spowodowany wpływem nanocząstek na proces polimeryzacji (otrzymywania nanokompozytu), wywołujący wzrost lepkości stopu polimeru, co jest

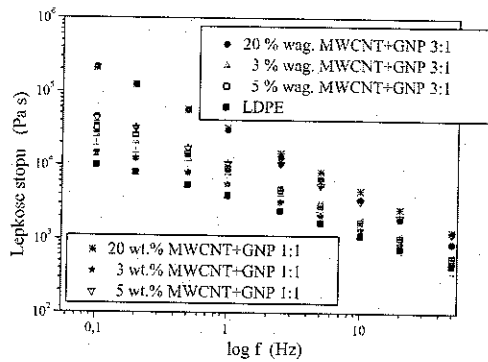
wynikiem oddziaływań polimer-nanonapełniacz oraz nanonapełniacz-nanonapełniacz. Z kolei na układów wielofazowych na osnowie LDPE wykazano, że dodatek GNP wpłynął na lepkość stopu otrzymanych kompozytów w oparciu o analizę wskaźnika szybkości płynięcia [4=H4, zał. nr 3]. Uzyskane niższe wartości współczynnika szybkości płynięcia MFI w ustalonej temperaturze dla nanokompozytów w stosunku do LDPE nienapełnionego wskazują, że charakteryzują się one wyższą lepkością stopową niż LDPE. Wzrost lepkości stopu jest wynikiem występowania oddziaływań na granicach faz GNP-polimer oraz oddziaływań GNP-GNP. Z kolei, na podstawie pomiaru lepkości stopu w funkcji częstotliwości dla wybranych układów wielofazowych, wykazano że większy wpływ mają nanonapełniacze 1D (nanorurki węglowe), w porównaniu z nanonapełniaczami warstwowymi (2D – nanopłytki grafenowe) (Rys. 9). Niezależnie od rodzaju osnowy polimerowej, wzrost zawartości nanocząstek w układzie powoduje wzrost lepkości stopu, co ma kluczowe znaczenie w przetwórstwie tych układów oraz zrozumieniu zależności struktura-właściwość [3=H3, 5=H5, zał. nr 3]. Niemniej jednak, zaobserwowane zmiany w lepkości stopów wielofazowych układów polimerowych jednoznacznie potwierdzają występowanie oddziaływań: polimer-polimer, nanocząstka-nanocząstka (CNT-CNT, CNT-GNP oraz GNP-GNP) a także nanocząstka-polimer.



a)



b)



c)

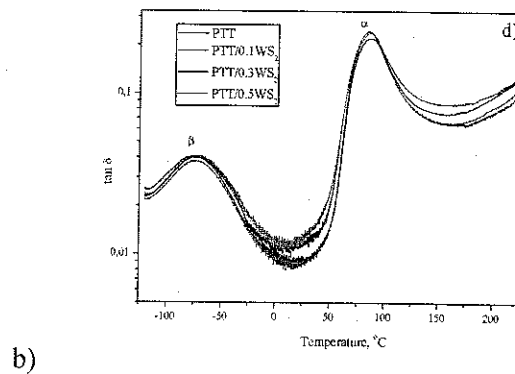
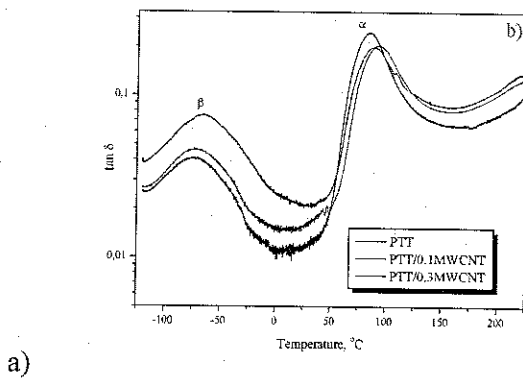
Rys. 9. Lepkość stopni w funkcji częstotliwości dla wielofazowych układów polimerowych opartych na PTT oraz LDPE.

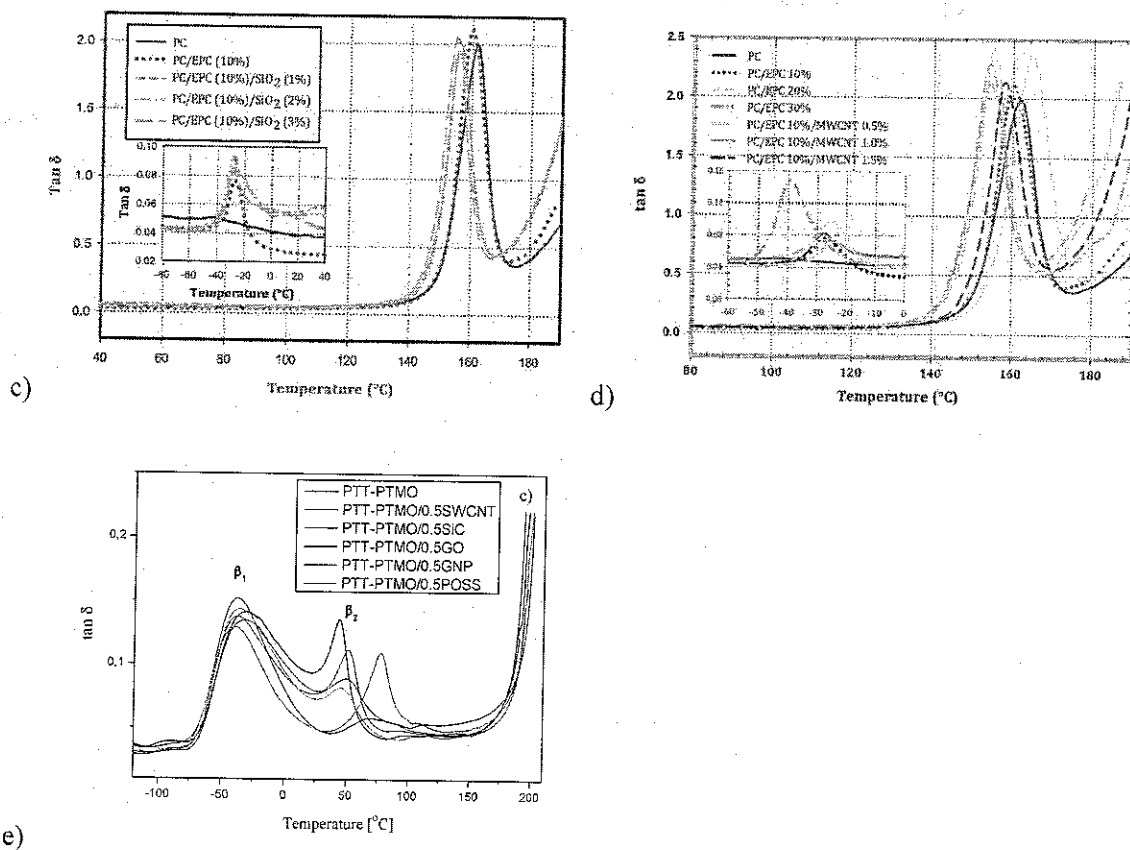
Ponadto, potwierdzono wpływ dodatku nanocząstek węglowych i nie węglowych na ruchliwość molekularną wielofazowych układów polimerowych za pomocą analizy DMTA, wynikająca z oddziaływań interfazowych. Na rys. 10 zaprezentowano zmiany tangensa δ w funkcji temperatury dla wybranych układów polimerowych. $\tan \delta$ jest wrażliwy na zmiany ruchliwości molekularnej w łańcuchach polimerowych, co ułatwia obserwacje zjawisk zachodzących na granicy faz polimer-nanonapełniacz. Na rys. 10 a i b, dla serii nanokompozytów na osnowie PTT wyraźne są dwa piki pochodzące od: α -relaksacji (związanej z przejściem szklistym) oraz β -relaksacji. Wykazano, że dodatek nanorurek węglowych wpłynął na przesunięcie piku T_{α} w stronę wyższych temperatur (o osiem stopni), co wynika z ograniczenia ruchliwości segmentów polimerowych. Z kolei nie zaobserwowano wpływu na temperatury α i β -relaksacji wynikających z dodatku nanorurek dwusiarczku wolframu. Potwierdza to w tym przypadku fakt, że nanorurki wielościenne mogą oddziaływać na strukturę nanokompozytów z ich udziałem.

Podobne obserwacje poczyniono dla niemieszalnego układu PC/EPC z dodatkiem nanocząstek 1D: MWCNT oraz 3D: krzemionki [6=H6, 7=H7, zał. nr. 3]. Wykazano, że zarówno dodatek SiO_2 , jak i MWCNT wpłynął na ruchliwość molekularną mieszaniny (Rys. 10 c i d). Ponadto z obserwacji zmian modułu stratności w niskich temperaturach wykazano, że SiO_2 nie wpływa na ruchliwość EPC. Potwierdzają to również obserwacje mikroskopowe, na których SiO_2 lokuje się na granicy faz PC i EPC (Rys. 8), tym samym wpływając na ruchliwość łańcuchów PC w mieszaninie. Analogicznie, dodatek MWCNT również wpłynął na ruchliwość molekularną mieszaniny, i to w znacznie większym stopniu niż krzemionka, co

wynika z charakterystyki zastosowanego nanonapełniacza 1D. Wprowadzenie MWCNT do układu PC/EPC, które mają wyraźnie silniejszą tendencję do lokowania w bardziej polarnej fazie, tj. PC, powoduje zmniejszenie ruchliwości molekularnej PC. Nieznaczne obniżenie wartości T_g potwierdza, że MWCNT oddziałują z fazą PC poprzez słabe oddziaływania interfazowe.

Ostatnim analizowanym układem jest kopolimer blokowy (PTT-*blok*-PTMO) z dodatkiem nanocząstek 1D, 2D oraz 3D. Na rys. 10e wyraźne są dwa piki relaksacji: β_1 oraz β_2 , odpowiadające odpowiednio, przejściu szklistemu amorficznej fazy miękkiej (polieterowej) oraz przejściu szklistemu amorficznej fazy poliestrowej [15=R3, zał. nr 3]. W tym przypadku wprowadzenie nanocząstek powoduje silniejszą separację fazową, uwidoczną przez przesunięcie piku β_1 relaksacji w kierunku niższych temperatur. Największy wpływ na separację fazową kopolimeru blokowego miało wprowadzenie nanocząstek GO, w porównaniu z SWCNT, SiC, GNP oraz POSS. Ponieważ w przypadku nanokompozytów PTT-*blok*-PTMO/GO zaobserwowano wzrost wartości wielkiego okresu (L) [25], który wynikał ze zwiększenia grubości warstwy amorficznej, który z kolei wynikał z ograniczenia ruchliwości łańcucha polimeru, można stwierdzić, że wprowadzenie GO wywołuje najsilniejsze oddziaływania interfazowe między polimerem i nanopłytkami, w porównaniu z pozostałymi nanonapełniaczami [15=R3, zał. nr 3].





Rys. 10. Tangens δ w funkcji temperatury dla wybranych wielofazowych układów polimerowych: poliesterów termoplastycznych, mieszanin polimerowych oraz kopolimerów blokowych.

Właściwości funkcjonalne wielofazowych układów polimerowych

Jak wcześniej wspomniano, właściwości nanokompozytów polimerowych zależą w istotny sposób od stopnia rozdrobnienia nanocząstek (ich równomiernego (lub oczekiwanego) rozkładu w objętości systemu (dyspersji)) jak również od oddziaływań na granicy faz: nanonapełniacz-polimer. Nanokompozyty polimerowe charakteryzują się szeregiem istotnych zalet, m.in. dobrymi właściwościami mechanicznymi (dużymi wartościami modułu sprężystości, dużą wytrzymałością udarową, dużą odkształcalnością), właściwościami barierowymi w stosunku do przenikania gazów oraz dużą odpornością na rozpuszczalniki, ponadto transparentnością optyczną, przewodnictwem elektrycznym i cieplnym oraz zwiększoną odpornością i stabilnością cieplną [13=R1, 14=R2, 16=R4, zał. nr 3]. Zalety te występują przy małym udziale nanonapełniaczy w kompozycie, poniżej 5% wag. Taka zawartość w kompozycie ułatwia tym samym recykling tych materiałów. Zespół

wymienionych powyżej zalet zależy od rodzaju nanonapełniaczy, także typu polimeru i innych dodatków oraz ww. metod technologicznych ich wytwarzania. Zastosowane w niniejszej rozprawie nanonapełniacze różnią się tak pod względem charakteru chemicznego (nieorganiczne, organiczne), jak i kształtu cząstek (3D - „proszkowe”, 2D - płytkowe, 1D - liniowe (włókniste, rurkowe), charakteryzują się szeregiem istotnych właściwości funkcjonalnych, m.in. CNT oraz nanopłytki grafenowe odznaczają się wyjątkowymi charakterystykami wytrzymałościowymi (moduł ~ 1 TPa, wytrzymałość ~ 130 GPa), są bardzo wytrzymałe na rozciąganie oraz zginanie, posiadają dużą przewodność cieplną (GNP, CNT, SiC), ponadto wykazują dobre przewodnictwo elektryczne (dla grafenu wynoszące 6000 S/cm). Nanonapełniacze płytkowe, jak grafen czy MMT mogą dodatkowo poprawiać właściwości barierowe wielofazowych układów polimerowych z ich udziałem.

W tabeli 2 zestawiono charakterystyczne parametry wytrzymałościowe dla analizowanych, wielofazowych układów polimerowych. Dla serii poliestrów termoplastycznych, dodatek nanonapełniaczy płytkowych (2D) oraz linowych (1D) nie wpłynął znacząco na wytrzymałość nanokompozytów [2=H2, 3=H3, zał. nr 3]. Nanocząstki generalnie powodowały obniżenie wartości modułu sprężystości, wytrzymałości na zerwanie oraz granicy plastyczności, tym samym usztywniając osnowę poprzez ograniczenie ruchliwości molekularnej łańcuchów polimerowych. Jednocześnie, czego można się było spodziewać po analizie właściwości reologicznych tych układów, wprowadzenie nanorurek dwusiarczku wolframu oraz nanopłytek grafenowych wpłynęło na zwiększenie wartości wydłużenia przy zerwaniu. Natomiast w układach opartych na kopolimerze blokowym PTT-PTMO [10=H10, 15=R3, zał. nr 3], generalnie równomiernie rozdysponowane nanocząstki 1D, 2D oraz 3D wpłynęły na poprawę właściwości mechanicznych, co wynikało z homogenicznej dyspersji nanonapełniaczy oraz oddziaływań na granicy faz, gdyż jednocześnie nie zaobserwowano znaczących zmian w stopniu krystaliczności dla tych układów (ilość zaś fazy krystalicznej zasadniczo wpływa na właściwości mechaniczne kompozytu). Z kolei, wzrost wartości modułu sprężystości z jednoczesnym obniżeniem wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu, dla układów polimerowych opartych na LDPE [4=H4, 5=H5] oraz mieszaninie PC/EPC [6=H6, 7=H7, zał. nr 3] wynikały ze zmniejszenia mobilności łańcuchów polimerowych (wzrost sztywności), co spowodowało, że nie mogły one rozpraszać zewnętrznej energii mechanicznej. W konsekwencji nie można było uniknąć zmniejszenia wytrzymałości na rozciąganie nanokompozytów.

Tabela 2. Charakterystyki wytrzymałościowe wielofazowych układów polimerowych

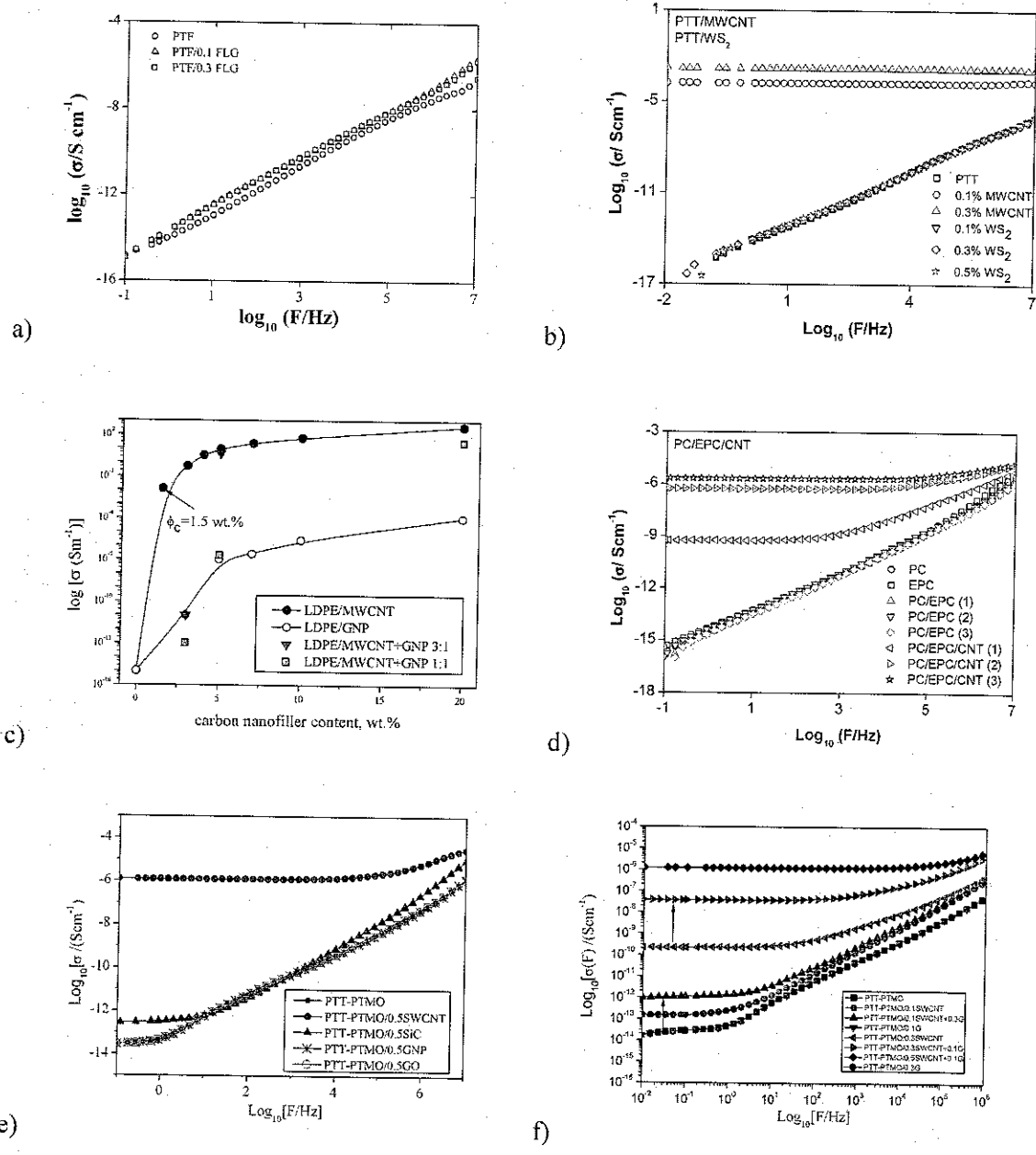
Osnowa	Nanonapełniacz	% wag.	E [MPa]	σ_y [MPa]	ϵ_y [%]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]
PTF	-	0	5.43±0.03	48.69±3.03	1.08±0.05	84.07±4.43	2.3±0.14
	FLG	0,3	5.26±0.11	48.09±3.31	1.08±0.11	24.87±3.86	12.3±1.17
	-	0	2.48±0.03	57.91±1.35	2.69±0.40	69.21±1.41	4.61±0.11
PTT (w)	MWCNT	0,3	2.00±0.03	12.15±3.11	0.65±0.08	13.50±2.31	0.76±0.01
	INT-WS2	0,5	2.28±0.01	55.44±1.93	2.61±0.31	72.01±2.92	6.41±0.21
	-	0	118.3±1.5	13.6±0.2	44.8±0.9	20.3±0.7	625±12
PTT- blok- PTMO	SWCNT	0,3	162.5±2.5	14.1±0.1	49.7±0.5	19.9±0.2	639±13
	MMT	0,5	138.5±8.3	12.4±0.5	35.7±0.6	27.2±2.9	643±28
	GO	0,5	133.0±1.7	13.6±0.1	48.4±0.2	18.2±0.3	625±23
	GNP	0,5	124.3±5.2	12.6±0.2	46.1±1.1	25.5±0.7	647±31
	POSS	0,5	-	12.8±0.1	48.2±0.8	28.6±0.7	612±17
			E [MPa]	σ_m [MPa]		ϵ_b [%]	
		0	137.5 ± 3.30	19.77±0.51		280.9 ± 8.16	
	GNP	5	205.0±9.5	20.10±0.56		121.0±10.40	
LDPE	MWCNT	5	150.09 ± 8.06	16.76 ± 0.24		223.8 ± 11.25	
	GNP:MWCNT (1:1)	5	177.78 ± 5.09	18.79 ± 0.33		163.3 ± 10.77	
	GNP:MWCNT (3:1)	5	167.91 ± 3.29	18.06 ± 0.27		171.2 ± 13.59	
	-	0	1.23±0.0	80.08±4.0		0.28±0.02	
PC/EPC	MWCNT	1.5	1.20±0.01	55.37±±5.0		0.07±0.01	
	SiO ₂	3	1.36±0.01	53.85±3.0		0.08±0.02	

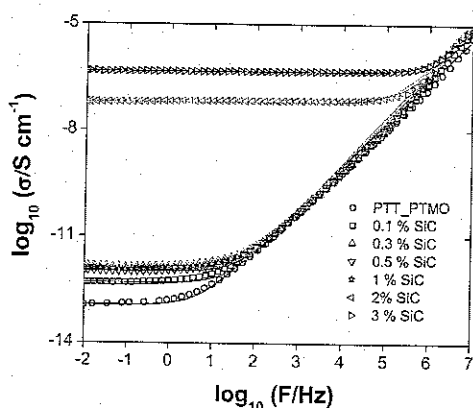
E – moduł sprężystości (Young'a); σ_y – granica plastyczności; ϵ_y – wydłużenie względne przy granicy plastyczności; σ_m – wytrzymałość na rozciąganie; σ_b , ϵ_b – naprężenie oraz wydłużenie względne przy zerwaniu, (w) – oznacza próbki wygrzane powyżej temperatury zeszklenia celem ujednorodnienia struktury materiału

Zgodnie z oczekiwaniami dodatek nanorurek węglowych, nanopłytek grafenowych oraz nanowłókien węgla krzemu do polimerów zmienia nie tylko ich charakter elektryczny z izolatora na materiał przewodzący, ale co ważniejsze, zjawisko to ma miejsce przy wyjątkowo niskiej koncentracji nanonapełniacza w wielofazowym układzie polimerowym.

Aby osiągnąć przewodność elektryczną, cząstki zdyspergowane w osnowie muszą utworzyć w materiale sieć ścieżek dla przepływu nośników ładunków elektrycznych. Osiągnięcie progu perkolacji możliwe jest wtedy, gdy cząstki stykają się lub pozostają w bardzo bliskim sąsiedztwie względem siebie, tak aby możliwy był przeskok ładunków elektrycznych i ich dalsze rozprzestrzenianie się. To właśnie geometria nanorurek węglowych oraz nanowłókien węgla krzemu stwarza idealne ku temu warunki, bowiem w przypadku przewodzących nanocząstek sferycznych osiągnięcie przewodności elektrycznej wymaga, zgodnie z danymi literaturowymi, znacznie większego napełnienia (powyżej 10% wag.). Z kolei, wysokie przewodnictwo elektryczne grafenu (sięgające 6000 S/cm) oraz prędkość przepływu elektronów, sięgająca 1/200 prędkości światła, świadczą o niezwykłym potencjale tego materiału w zastosowaniach elektronicznych. Jakkolwiek istnieje wiele doniesień na temat wpływu dodatku nanopłytek grafenowych oraz nanorurek węglowych na przewodnictwo elektryczne, ale również i termiczne polimerów, to publikowane wyniki nie zawsze są ze sobą zgodne i porównywalne. Wynika to z dużej różnorodności chemicznych odmian grafenów, budowy nanorurek węglowych, jak również różnych sposobów otrzymywania oraz dalszego przetwarzania nanokompozytów polimerowych. W niniejszej rozprawie badania przewodnictwa elektrycznego wykazały, że największy potencjał tworzenia ścieżek przewodnictwa elektrycznego wykazują nanorurki węglowe, zarówno jedno- jak i wielościennie. Nanokompozyty z dodatkiem nanorurek dwusiarczku wolframu były nieprzewodzące i niezależnie od stężenia nanorurek były izolatorami. Niestety, zastosowane nanopłytki grafenowe, praktycznie w każdym przypadku okazały się nie spełniać stawianych oczekiwań: poliester PTF nawet z dodatkiem 0.3 % wag. FLG był nieprzewodzący, podobnie kopoliester PTT-PTMO z dodatkiem 0.3% wag. GNP. Wynikało to z jakości zastosowanych nanopłytek, w przypadku których nie ma zasadniczo powtarzalności procesu otrzymywania, zaś same nanopłytki odznaczały się wysokim stopniem nieregularności powierzchni, dużym zdefektowaniem oraz obecnością „szczątkowych” grup funkcyjnych na ich powierzchni. Pozwala to na powstanie oddziaływań na granicy faz, wpływając na właściwości mechaniczne, termiczne czy barierowe, jednakże „blokuje” przepływ ładunku elektrycznego po powierzchni grafenu. Z kolei, dla nanowłókien SiC próg perkolacji został osiągnięty dopiero przy udziale 2% wag., co jest stosunkowo niską wartością w porównaniu z danymi literaturowymi [9=H9, zał. nr 3]. Niestety w przypadku, hybrydowego nanokompozytu na osnowie LDPE, nie udało się zaobserwować synergistycznego efektu zastosowanie dwóch

rodzajów nanocząstek i wykazano, że w tym przypadku MWCNT były odizolowane od siebie (dobra dyspersja potwierdzona SEM) nanopłytkami grafenowymi.





g)

Rys. 11. Przewodnictwo elektryczne wielofazowych układów polimerowych z dodatkiem nanocząstek węglowych: CNT, SiC, GNP, FLG oraz niewęglowych: INT-WS2.

Wprowadzenie do nanokompozytu napelniacza o wysokiej przewodności termicznej, jak CNT, SiC, GNP, może ułatwić rozprowadzanie ciepła w materiale i tym samym wpłynąć na poprawę jego odporności cieplnej oraz umożliwić otrzymanie materiałów przewodzących termicznie. Liczne badania potwierdziły, że zarówno nanocząstki węglowe, jak również nie węglowe (POSS), mogą wpływać na poprawę stabilności termicznej polimerów poprzez wyłapywanie wolnych rodników, tym samym przesuując temperatury ubytku masy w stronę wyższych temperatur [16=R4, zał. nr 3]. Po pierwsze, zbadano stabilność termo-oksydacyjną w atmosferze utleniającej wielofazowe układy polimerowe i dane zestawiono w Tabeli 3. Analiza uzyskanych wyników wykazała, że obecność nanocząstek nie wpływa w znaczącym stopniu na stabilność termiczną w atmosferze obojętnej. Wynika to prawdopodobnie ze stosunkowo niewielkiej koncentracji nanocząstek w analizowanych układach. Jedynie większy udział nanonapelniacza, jak np. w przypadku SiO₂ umożliwił zaobserwowanie poprawy stabilności termo-oksydacyjnej mieszaniny PC/EPC. Z kolei dodatek SWCNT w kopolimerze blokowym, wpłynął na poprawę stabilności termo-oksydacyjnej w wyższych temperaturach.

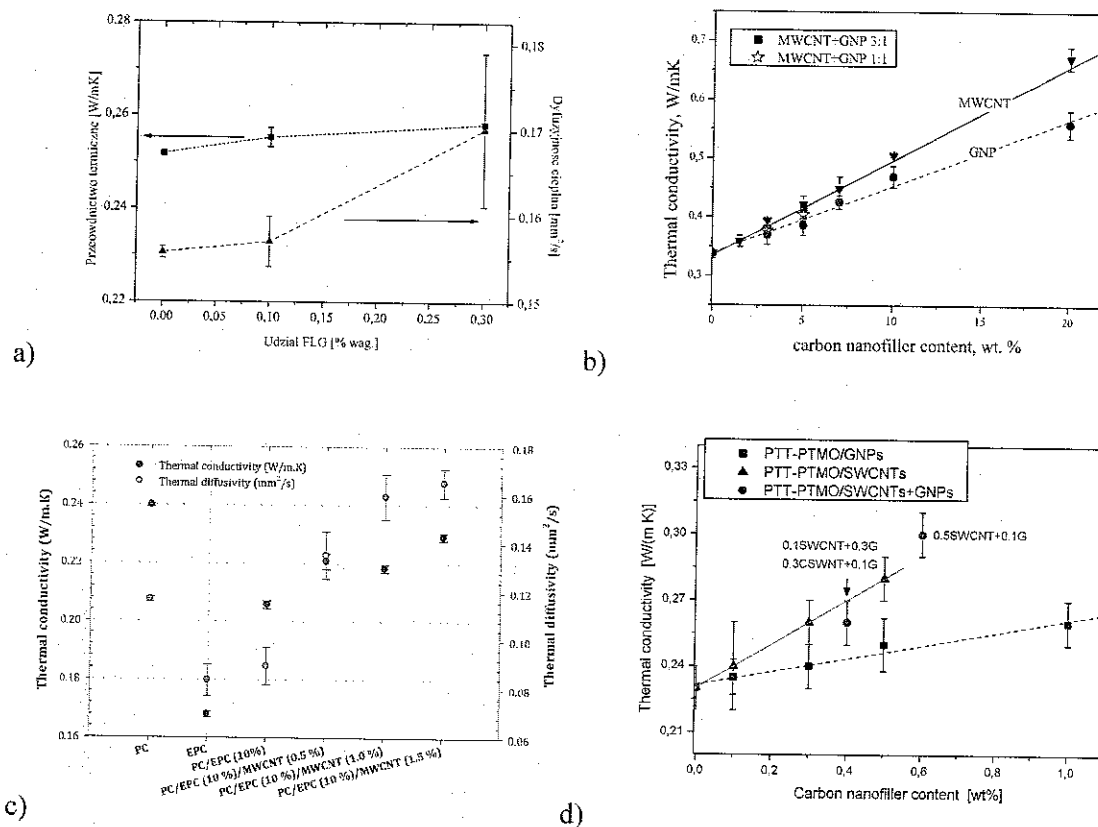
Tabela 3. Wpływ dodatku nanonapelniaczy na stabilność termo-oksydacyjną wielofazowych układów polimerowych: T₅, T₂₅, T₅₀- temperatury odpowiadające 5, 25 i 50% ubytkowi masy, oraz temperatury maksymalnego ubytku masy (DTG₁ oraz DTG₂).

Osnowa	Nanonapelniacz	% wag.	T ₅	T ₂₅	T ₅₀	DTG ₁	DTG ₂
--------	----------------	--------	----------------	-----------------	-----------------	------------------	------------------

			[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
PTF	-	0	361	380	389	387	474
	FLG	0,3	363	383	395	392	474
			T₅	T₁₀	T₅₀	DTG₁	DTG₂
PTT	-	0	373	381	404	402	495
	MWCNT	0,3	374	382	406	409	482/524
	INT-WS2	0,5	372	372	404	403	507
PC/EPC	-	0	382	403	469	467	569
	SiO ₂	3	391	414	466	461	571
	-	0	347	358	398	397	485
PTT-blok- PTMO	SWCNT	0,5	350	369	402	403	516
	SiC	0,5	315	333	394	395	486
	GO	0,5	353	353	396	368/397	501
	GNP	0,5	356	356	399	400	502
	POSS	0,5	366	336	395	395	496

Ponadto wprowadzenie nanocząstek odznaczających się wysokim przewodnictwem termicznym, jak nanorurek, nanopłytek czy mieszaniny tych nanocząstek, pozwoliło na zaobserwowanie wzrostu przewodności termicznej wraz ze wzrostem koncentracji nanocząstek. O ile w przypadku nanorurek, przewodnictwo termiczne wynika z ich budowy i właściwości, o tyle w przypadku nanopłytek grafenowych, przewodnictwo termiczne wynika również z anizotropii tego płytkowego materiału [16=R4, zał. nr 3]. W temperaturze pokojowej, niezdefektowany grafen odznacza się przewodnictwem termicznym w płaszczyźnie na poziomie ~5300 W/mK, zaś poza płaszczyznę jedynie 2 W/mK, co wynika z oddziaływań van der Waalsa pomiędzy płytkami grafenowymi. Dlatego odpowiednie wzajemne ułożenie nanopłytek w osnowie również będzie wpływać na poprawę/pogorszenie właściwości przewodzących. Niemniej jednak, w każdym w analizowanych układach polimerowych, wzrost koncentracji nanocząstek był skorelowany ze wzrostem przewodnictwa termicznego. Widoczny liniowy wzrost (Rys. 12) wynika raczej z prawa mieszanin: wprowadzenie czynnika o większym przewodnictwie w stosunku do materiału odniesienia, i

wynika z równomiernej dyspersji nanocząstek w osnowie oraz z oddziaływań pomiędzy fazami.



Rys. 12. Przewodnictwo termiczne w funkcji udziału nanonapełniaczy dla wielofazowych układów polimerowych.

Ze względu na rosnące znaczenie nanopłytek grafenowych w poprawie właściwości barierowych materiałów polimerowych w wielu gałęziach przemysłu, analizie poddano również dwie serie wielofazowych układów polimerowych opartych na amorficznych poliestrach termoplastycznych (PETG oraz PTF). Analizowano układy o porównywalnej grubości folii polimerowych, a wybierając układy amorficzne, nie było konieczne ustalanie wpływu nanocząstek na stopień krystaliczności, który ma wpływ na przepuszczalność par i gazów [1=H1, 2=H2, zał. nr 3]. Jak przewidywano, dodatek nanopłytek grafenowych wpłynął na poprawę barierowości folii w stosunku do tlenu. Jeśli zaś chodzi o poprawę właściwości w stosunku do pary wodnej, to jedynie nanopłytki otrzymane metodą syntezy laboratoryjnej (GNP-LTR) wpłynęły na poprawę właściwości barierowych, co prawdopodobnie wynikało z wielkości płytek zastosowanego nanonapełniacza (~20µm). Z kolei najlepszą poprawą

właściwości barierowych w stosunku do tlenu wykazały nanocząstki funkcjonalizowane grupami NH₂ (o ok. 35%), co wynikało z oddziaływań pomiędzy atomami wodoru z grupy aminowej oraz grupami karbonyłowymi obecnymi w PETG, tym samym umożliwiając utworzenie wiązań wodorowych [1=H1, zał. nr 3]. Z kolei nieznaczna poprawa barierowości obserwowana dla układu na osnowie PTF wynikała z równomiernego rozdysponowania nanocząstek w osnowie, tworząc tym samym kręte ścieżki dla par i gazów.

Tabela 4. Właściwości barierowe wielofazowych układów polimerowych z dodatkiem nanonapełniaczy warstwowych.

Osnowa	Nanonapełniacz	% wag.	Grubość folii polimerowej μm	HTR cm ³ /(m ² ·24h)	OTR cm ³ /(m ² ·24h)
PETG	-	0	206±5	7.1±0.4	63.8±1.1
	GNP-ANG	0,5	205±3	9.1±0.8	51.4±4.7
	GNP-LTR	0,5	208±7	6.2±0.2	56.3±4.2
	GNP-NH ₂	0,5	205±4	10.7±2.1	61.6±0.5
PTF	-	0	200±2	-	7.2±0.0
	FLG	0,3	200±2	-	5.6±0.1

HTR- przepuszczalność w stosunku do pary wodnej (H₂O transimission rate)

OTR- przepuszczalność w stosunku do tlenu (O₂ transimission rate)

Podsumowanie

W ramach niniejszej rozprawy przeprowadzono badania nad otrzymaniem i charakterystyką wielofazowych układów polimerowych opartych na poliestrach amorficznych (PETG, PTF), poliestrach semikrystalicznych (PTT), poliolefinach (LDPE), niemieszalnej mieszaninie (PC/EPC) oraz blokowych kopolimerach (estero-eterach) (PTT-PTMO) z dodatkiem trzech rodzajów nanocząstek: 1D (SWCNT, MWCNT, INT-WS₂, SiC), 2D (GNP, MMT, GO, FLG) oraz 3D (POSS, SiO₂). Oceniono wpływ dodatku nanonapełniaczy na strukturę, właściwości mechaniczne, termiczne, elektryczne oraz ich przetwórstwo. Dodatkowo dla układów z dodatkiem nanonapełniaczy warstwowych oceniono barierowość w stosunku do pary wodnej i tlenu. Do otrzymania badanych nanokompozytów wykorzystano niemodyfikowane i modyfikowane nanonapełniacze. Badane wielofazowe układy polimerowe

zaliczane są do nanokompozytów, nowej grupy materiałów inżynierskich o obiecujących, lecz nie w pełni poznanych właściwościach fizykochemicznych i fizycznych, wymagających zastosowania odpowiednich metod otrzymywania ze względu na rozmiary oraz właściwości fazy rozproszonej.

Wykorzystanie dwóch metod: syntezy *in situ*, tj. wprowadzanie nanonapełniaczy do polimeru w trakcie jego syntezy, poprzedzona dyspergowaniem nanocząstek w ciekłym substracie z wykorzystaniem oddziaływań mechanicznych, oraz metody bezpośredniego mieszania, umożliwiło otrzymywanie nanokompozytów polimerowych o wysokim stopniu homogeniczności, co potwierdzono w zastosowaniu do poliestrów i blokowych kopoli(esterów) termoplastycznych (metoda *in situ*) oraz poliolefin i mieszanin PC/EPC (bezpośrednie mieszanie), oraz różnych struktur/postaci nanonapełniaczy. Wykazano, że rozkład nanocząstek w osnowie polimeru zależy przede wszystkim od stanu jego dyspersji w małowcząsteczkowym ciekłym substracie, w przypadku syntezy *in situ*, oraz doboru optymalnych parametrów procesu mieszania przy bezpośrednim mieszaniu w stanie stopionym, i jest kwestią kluczową dla uzyskania jednorodnej dystrybucji nanonapełniaczy w osnowie. Analiza właściwości uzyskanych materiałów wykazała wpływ dodatku nanocząstek węglowych i niewęglowych na ich strukturę, przemiany fizyczne, stabilność termiczną, wytrzymałość mechaniczną oraz przewodność elektryczną i termiczną oraz właściwości barierowe. Ponadto, otrzymane wielofazowe układy polimerowe mogą być przetwarzane metodami typowymi dla termoplastów, co potwierdzono z zastosowaniem metody wtryskiwania, zachowując łatwość formowania charakterystyczną dla polimerów stanowiących osnowę. Stwarza to możliwość wykorzystania nanokompozytów pod względem wzornictwa, formowania detali, profili, itp.

Efekt oddziaływań między polimerem a fazą rozproszoną w badanych układach wielofazowych nie jest jednakowy i zależy zarówno od budowy chemicznej oraz właściwości samej osnowy, jak również rodzaju zastosowanego nanonapełniacza, bądź mieszaniny nanonapełniaczy. Nie pozwala to na sformułowanie jednoznacznych wniosków i wymaga indywidualnej analizy każdego z badanych układów polimerowych.

Mój autorski wkład w rozwój dyscypliny: Inżynieria Materiałowa, stanowi oryginalny opis zależności pomiędzy oddziaływaniami na granicy faz polimer-nanonapełniacz, polarnością osnowy polimerowej, strukturą nadcząsteczkową otrzymaną w wyniku

dodatku nanocząstek węglowych i nie węglowych oraz charakterystykami samych nanocząstek (dyspersja, koncentracja, kształt, czystość etc.) a wybranymi właściwościami funkcjonalnymi nanokompozytów polimerowych.

WYKAZ PUBLIKACJI ZALICZANYCH DO ROZPRAWY HABILITACYJNEJ CYTOWANYCH W AUTOREFERACIE

- [1=H1, zał. nr 3] **Paszkiewicz S.**, Szymczyk A., Pawlikowska D., Irska I., Piesowicz E., Jotko M., Lisiecki S., Bartkowiak A., Sieradzka M., Fryczkowski R., Kochmańska A., Kochmanski P., Roslaniec Z., Improvement of barrier properties of glycol modified poly(ethylene terephthalate) based nanocomposites containing graphene derivatives forms, *Polimery* 2017, 62, 11-12, 908-914
- [2=H2, zał. nr 3] **Paszkiewicz S.**, Janowska I., Pawlikowska D., Szymczyk A., Irska I., Lisiecki S., Stanik R., Gude M., Piesowicz E., New functional nanocomposites based on poly(trimethylene 2,5-furanoate) and few layer graphene prepared by in situ polymerization, *eXPRESS Polymer Letters* 2018, 12 (6), 530-542
- [3=H3, zał. nr 3] **Paszkiewicz S.**, Szymczyk A., Janowska I., Jedrzejewski R., Linares A., Ezquerro T.A., Wagner H.D., Tenne R., Roslaniec Z., Comparative study on the properties of poly(trimethylene terephthalate) based nanocomposites containing multi-walled carbon (MWCNT) and tungsten disulfide (INT-WS₂) nanotubes, *Polymers for Advanced Technologies* 2017, 28(6), 654-657
- [4=H4, zał. nr 3] Pawlikowska D., Szymczyk A., **Paszkiewicz S.**, Zenker M., Stanik R., Subocz J., Masztak R., Elektrycznie i termicznie przewodzące nanokompozyty polimerowe na bazie polietylenu o małej gęstości z dodatkiem nanopłytek grafenowych, *Przemysł Chemiczny* 2017, 96/9, 1973-1978
- [5=H5, zał. nr 3] **Paszkiewicz S.**, Szymczyk A., Pawlikowska D., Subocz J., Zenker M., Masztak R., Electrically and Thermally Conductive Low Density Polyethylene-Based Nanocomposites Reinforced by MWCNT or Hybrid MWCNT/Graphene Nanoplatelets with Improved Thermo-Oxidative Stability, *Nanomaterials MDPI* 2018, 8(4), 264
- [6=H6, zał. nr 3] Taraghi I., Fereidoon A., **Paszkiewicz S.**, Szymczyk A., Chylińska R., Kochmańska A., Roslaniec Z., Microstructure, Thermal Stability and Mechanical properties

- of Modified Polycarbonate with Polyolefin and Silica Nanoparticles, *Polymers for Advanced Technologies* 2017, 28(12), 1794-1803
- [7=H7, zał. nr 3] Taraghi I., Fereidoon A., Paszkiewicz S., Roslaniec Z., Nanocomposites Based on Polymer Blends: Enhanced Interfacial Interactions in Polycarbonate/Ethylene-Propylene Copolymer Blends with Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Composites Interfaces* 2018, 25(4), 275-286
- [8=H8, zał. nr 3] Taraghi I., Fereidoon A., Paszkiewicz S., Roslaniec Z., Electrically conductive polycarbonate/ethylene-propylene copolymer/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites with improved mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science* 2017, 134(14), 44661-44670
- [9=H9, zał. nr 3] Paszkiewicz S., Taraghi I., Szymczyk A., Huczko A., Kurecz M., Przybyszewski B., Stanik R., Linares A., Ezquerro T.A., Roslaniec Z., Electrically and thermally conductive thin elastic polymer foils containing SiC nanofibers, *Composites Science and Technology* 2017, 146, 20-25
- [10=H10, zał. nr 3] Paszkiewicz S., Pawelec I., Szymczyk A., Roslaniec Z., Thermoplastic elastomers containing 2D nanofillers: montmorillonite, graphene nanoplatelets and oxidized graphene platelets, *Polish Journal of Chemical Technology* 2015, 17, 4, 74 — 81
- [11=H11, zał. nr 3] Paszkiewicz S., Pilawka R., Dudziec B., Dutkiewicz M., Marciniak B., Kochmańska A., Jędrzejewski R., Roslaniec Z., Morphology and phase separation in PTT-block-PTMO nanocomposites containing POSS particles, *European Polymer Journal, Macromolecular Nanotechnology* 2015, 70, 37-44
- [12=H12, zał. nr 3] Paszkiewicz S., Pawlikowska D., Szymczyk A., Dudziec B., Dutkiewicz M., Marciniak B., Linares A., Ezquerro T.A., Interfacial interactions in polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/PTT-block-PTMO based nanocomposites and their impact on the thermal and mechanical properties, *Polymer Bulletin* 2018, 75(11), 4999-5014
- [13=R1, zał. nr 3] Paszkiewicz S., Szymczyk A., Roslaniec Z., Graphene derivatives in semicrystalline polymer composites, Rozdział 5 w monografii *Advanced 2D Materials*, edytorzy: Ashutosh Tiwari, Mikael Syväjärvi, DOI: 10.1002/9781119242635.ch5, Wydawnictwo: Scrivener Publishing LLC & Wiley, USA
- [14=R2, zał. nr 3] Paszkiewicz S., Multifunctional Polymer Nanocomposites Based on Thermoplastic Polyesters, Rozdział 7 w monografii *Functionalized Nanomaterials*, edytor:

Muhammad Akhyar Farrukh, DOI: 10.5772/66121, ISBN 978-953-51-2855-7,
Opublikowane: 28.12.2016, Wydawnictwo: InTech

[15=R3, zał. nr 3] **Paszkiewicz S.**, Taraghi I., Szymczyk A., Piesowicz E., Rosłaniec Z.,
Nanocomposites Based on Thermoplastic Polyester Elastomers, Rozdział 4 w monografii
Elastomers, edytor: Nevin Cankaya, strony: 75-96, doi rozdziału: 10.5772/intechopen.68216,
ISBN 978-953-51-3488-6, Print ISBN 978-953-51-3487-9, doi monografii: 10.5772/66012,
Wydawnictwo: InTech

[16=R4, zał. nr 3] **Paszkiewicz S.**, Szymczyk A., Graphene based nanomaterials and their
polymer nanocomposites, Rozdział 6 w monografii: Nanomaterials and Polymer
Nanocomposites. Raw Materials to Applications, edytor: Niranjana Karak, Wydawnictwo:
Elsevier, 2019, strony: 177-216, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814615-6.00006-0>

INNA CYTOWANA LITERATURA

- [17] Akovali G. (ed.), The interfacial interactions in polymeric nanocomposites, Series E: Applied Sciences, vol. 230, Springer Science & Business Media, 2012
- [18] Huang J-M., Ju M-Y., Chu P.P., Chang F-C., Crystallization and melting behaviors of poly(trimethylene terephthalate). Journal of Polymer Research 1999, 6, 259-266
- [19] Paszkiewicz S., Szymczyk A., Špitalský Z., Soccio M., Mosnáček J., Ezquerro T.A., Rosłaniec Z.: Electrical Conductivity of Poly(ethylene terephthalate)/Expanded Graphite Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 2012, 50, 1645-1652
- [20] Szymczyk, A., Paszkiewicz S., Pawelec I., Lisiecki S., Jotko M., Špitalský Z., Mosnáček J., Rosłaniec Z.: Oxygen barrier properties and melt crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate)/graphene oxide nanocomposites. Journal of Nanomaterials 2015, 382610, 1-10
- [21] Naffakh M., Marco C., Ellis G., Cohen S.R., Laikhtman A., Rapoport L., Zak A., Novel poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites containing WS₂ inorganic nanotubes with improved thermal, mechanical and tribological properties, Mater. Chem. Phys. 2014, 147273–284.
- [22] Gopal N., Rana S.S., Cho J.W., Lin L., Chan S.H., Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes, Progr. Polym. Sci. 2010, 35, 837–867
- [23] Szymczyk A., Rosłaniec Z., Zenker M., García-Gutiérrez M.C., Hernández J.J., Rueda D.R., Nogales A., Ezquerro T.A., Preparation and characterization of nanocomposites based

- on COOH functionalized multi-walled carbon nanotubes and on poly(trimethylene terephthalate), *eXP. Polym. Lett.* 2011, 5, 977-995
- [24] Paszkiewicz S., Szymczyk A., Livanov K., Wagner H.D., Roslaniec Z., Enhanced thermal and mechanical properties of PTT-block-PTMO based hybrid nanocomposites prepared by in situ polymerization via synergy effect between SWCNTs and graphene nanoplatelets, *eXP. Polym. Lett.* 2015, 5, 509-524
- [25] Paszkiewicz S., Szymczyk A., Spitalsky Z., Mosnacek J., Kwiatkowski K., Roslaniec Z., Structure and properties of nanocomposites based on PTT-block-PTMO copolymer and graphene oxide by in situ polymerization, *European Polymer Journal, Macromolecular Nanotechnology* 2014, 50, 69-77
- [26] Szymczyk A., Paszkiewicz S., Roslaniec Z., Influence of intercalated organoclay on the phase structure and physical properties of PTT-PTMO block copolymers, *Polymer Bulletin* 2013, 70, 5, 1575-90
- [27] Laird E.D., Li C.Y., Structure and Morphology Control in Crystalline Polymer-Carbon Nanotube Nanocomposites, *Macromolecules* 2013, 46(8), 2877-2891
- [28] Mittal G., Dhang V., Rhee K.Y., Park S-J., Lee W.R., A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015, 21, 11-25
- [29] Liao K-H., Aoyama S., Abdala A.A., Macosko C., Does graphene change Tg of nanocomposites, *Macromolecules* 2014, 47, 8311-8319

1.4. Podsumowanie dorobku naukowego (skrócone)

Mój dorobek naukowy po uzyskaniu stopnia naukowego doktora obejmuje 55 pozycji literaturowych, z czego 32 pozycje zamieszczone w recenzowanych czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR) (*European Polymer Journal* -1; *Polymer Engineering and Science* - 1; *Journal of Nanomaterials* - 1; *Composites Science and Technology* - 2; *Composite Interfaces* - 2; *Polish Journal of Chemical Technology* - 2; *eXPRESS Polymer Letters* - 2; *Polymers* - 1; *Polymer Composites* - 3; *Polimery* - 5; *RSC Advances* - 1; *Advances in Polymer Technology* - 1; *Przemysł Chemiczny* - 1; *Macromolecular Materials and Engineering* - 1; *Applied Physics A* - 1; *Polymers for Advanced Technologies* - 2; *Journal of Applied Polymer Science* - 2; *Applied Surface Science* - 1; *Nanomaterials MDPI* - 1; *Polymer Bulletin* - 2; *Physical Chemistry Chemical*

Physics -1; 3 publikacje w recenzowanych czasopismach polskich i zagranicznych (*Inżynieria Materiałowa - 1*; *Elastomery -1*; *SPE Plastics Research Online -1*), 20 pełnotekstowych publikacji w materiałach konferencyjnych oraz 4 rozdziały w książkach.

Współautorskie publikacje są wynikiem współpracy z ośrodkami krajowymi (Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii, Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Opakowaniowych ZUT, Instytut Fizyki ZUT, Instytut Polimerów ZUT; Katedra Elektrotechnologii i Diagnostyki ZUT, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej; Uniwersytet Warszawski, Akademia Morska w Szczecinie; Instytut Chemii Przemysłowej w Warszawie) oraz zagranicznymi (Instytut Struktury Materii, Madryt, Hiszpania; Instytut Naukowy Weizmana, Rehovot, Izrael; Instytut Polimerów Słowacka Akademia Nauk w Bratysławie, Techniczny Uniwersytet w Dreźnie, Niemcy; Uniwersytet Semnam, Iran; Uniwersytet w Houston, USA; Uniwersytet Soochow, Suzhou, Chiny; Uniwersytet w Strasburgu, Francja) i odzwierciedlają charakter prowadzonych badań.

W oparciu o bazę danych Journal Citation Reports (JCR) dla danego roku, łączna wartość współczynnika oddziaływania **IF** dla publikacji z moim udziałem opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, w czasopismach, które znajdują się na *Liście Filadelfijskiej* wynosiła **71,239**. Publikacje cytowane były **95** razy, bez autocytowań, zgodnie z bazą danych Web of Science (dane z dnia 11.12.2018 r.- wydruk w załączeniu).

Indeks Hirscha opublikowanych przeze mnie prac wg bazy Web of Science oraz wg bazy Scopus wynosi **9**, zaś wg Google Citation Report wynosi **11**.

W ramach prowadzonych prac własnych oraz wynikających z udziału w 9 projektach badawczych prezentowałam swoje osiągnięcia na licznych konferencjach krajowych i międzynarodowych (załącznik 5) w formie wykładów plenarnych, wykładów na zaproszenie, komunikatów oraz posterów. W ośmiu projektach pełniłam role: głównego wykonawcy bądź wykonawcy, zaś w jednym byłam kierownikiem projektu. Ponadto byłam współwykonawcą w dwóch projektach badawczych na synchrotronach DESY w Hamburgu oraz ALBA w Barcelonie. Pełniłam również role kierownika projektu w 6 grantach dziekańskich w ramach programu Młoda Kadra.

Od momentu zatrudnienia na ZUT w Szczecinie corocznie otrzymywałam **nagrody indywidualne JM Rektora ZUT za osiągnięcia naukowe**: II stopnia (za rok 2015), III stopnia (za rok 2016) oraz I stopnia (za rok 2017). Ponadto w grudniu 2018r. Zarząd

Szczecińskiego Towarzystwa Naukowego uhonorował mnie **medalem AMICUS
SCIENTIAE ET VERITATIS** (Przyjaciół Nauki i Prawdy) za wybitne osiągnięcia naukowe.

Sandra Paszkiewicz