

VIII Konferencja Naukowa Materiały Polimerowe Pomerania-Plast

Międzyzdroje, 24-26 maja 2023



pomeraniaplast.zut.edu.pl
Szczecin 2023

MATERIAŁY POLIMEROWE POMERANIA–PLAST 2023

24–26 MAJA 2023
MIĘDZYDROJE

POD REDAKCJĄ
BEATY SCHMIDT

WYDAWNICTWO UCZELNIANE
ZACHODNIOPOMORSKIEGO UNIWERSYTETU TECHNOLOGICZNEGO W SZCZECINIE

SZCZECIN 2023

KONFERENCJA POD HONOROWYM PATRONATEM
REKTORA ZACHODNIOPOMORSKIEGO UNIwersYTETU TECHNOLOGICZNEGO W SZCZECINIE

ISBN 978-83-7663-357-2

POLIMERY

WYDAWNICTWO UCZELNIANE ZACHODNIOPOMORSKIEGO UNIwersYTETU TECHNOLOGICZNEGO W SZCZECINIE
70-311 Szczecin, al. Piastów 50, tel. 91 449-47-60, e-mail: wydawnictwo@zut.edu.pl

KOMITET NAUKOWY

PROF. DR HAB. GRAŻYNA ADAMUS	CENTRUM MPiW PAN
PROF. DR HAB. ZBIGNIEW BARTCZAK	CENTRUM MBMiM PAN
PROF. DR HAB. INŻ. ARTUR BARTKOWIAK	ZUT W SZCZECINIE
PROF. DR HAB. INŻ. DARIUSZ BIELIŃSKI	POLITECHNIKA ŁÓDZKA
PROF. DR HAB. INŻ. ANDRZEJ BŁĘDZKI	ZUT W SZCZECINIE
PROF. DR HAB. INŻ. ANNA BOCZKOWSKA	POLITECHNIKA WARSZAWSKA
PROF. DR HAB. INŻ. DARIUSZ BOGDAŁ	POLITECHNIKA KRAKOWSKA
PROF. DR HAB. INŻ. PAWEŁ CHMIELARZ	POLITECHNIKA RZESZOWSKA
PROF. DR HAB. INŻ. KRYSZYNA CZAJA	UNIwersytet OPOLSKI
PROF. DR HAB. INŻ. ZBIGNIEW CZECH	ZUT W SZCZECINIE
PROF. DR HAB. PIOTR DOBRZYŃSKI	UJD W CZĘSTOCHOWIE, CMPIW PAN
PROF. DR HAB. INŻ. ZBIGNIEW FLORJAŃCZYK	POLITECHNIKA WARSZAWSKA
PROF. DR HAB. BARBARA GAWDZIK	UNIwersytet MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE
	CMPIW PAN
PROF. DR HAB. ANDRZEJ GAŁĘSKI	POLITECHNIKA GDAŃSKA
PROF. DR HAB. INŻ. JÓZEF HAPONIUK	INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ
DR HAB. INŻ. REGINA JEZIÓRSKA, PROF. IChP	POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
PROF. DR HAB. INŻ. JACEK KACZMAR	CMPIW PAN
PROF. DR HAB. INŻ. JANUSZ KASPERCZYK	POLITECHNIKA WARSZAWSKA
PROF. DR HAB. INŻ. JACEK KIJEŃSKI	CMPIW PAN
PROF. DR HAB. INŻ. MAREK KOWALCZUK	POLITECHNIKA RZESZOWSKA
PROF. DR HAB. INŻ. PIOTR KRÓL	CENTRUM ZAAWANSOWANYCH
PROF. DR HAB. BOGDAN MARCINIEC	TECHNOLOGII UAM
	POLITECHNIKA ŚLĄSKA
PROF. DR HAB. INŻ. DOROTA NEUGEBAUER	POLITECHNIKA RZESZOWSKA
PROF. DR HAB. INŻ. MARIUSZ OLEKSY	POLITECHNIKA WARSZAWSKA
PROF. DR HAB. INŻ. PAWEŁ PARZUCHOWSKI	CBMiM PAN
PROF. DR HAB. INŻ. STANISŁAW PENCZEK	POLITECHNIKA KRAKOWSKA
PROF. DR HAB. INŻ. KRZYSZTOF PIELICHOWSKI	POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
PROF. DR HAB. INŻ. JACEK PIĞŁOWSKI	POLITECHNIKA KRAKOWSKA
PROF. DR HAB. INŻ. ALEKSANDER PROCIAK	UNIwersytet ŚLĄSKI, CMPIW PAN
PROF. DR HAB. INŻ. EWA SCHAB-BALCERZAK	UNIwersytet MIKOŁAJA KOPERNIKA
PROF. DR HAB. INŻ. ALINA SIONKOWSKA	W TORUNIU
	ZUT W SZCZECINIE
PROF. DR HAB. INŻ. TADEUSZ SPYCHAJ	POLITECHNIKA POZNAŃSKA
PROF. DR HAB. INŻ. TOMASZ STERZYŃSKI	

KOMITET ORGANIZACYJNY

PROF. DR HAB. INŻ. TADEUSZ SPYCHAJ (PRZEWODNICZĄCY HONOROWY)

DR HAB. INŻ. KRZYSZTOF KOWALCZYK, PROF. ZUT (PRZEWODNICZĄCY)

DR HAB. INŻ. KATARZYNA WILPISZEWSKA, PROF. ZUT (SEKRETARZ)

DR INŻ. JOLANTA JANIK (SEKRETARZ)

DR HAB. INŻ. BEATA SCHMIDT, PROF. ZUT

DR HAB. INŻ. AGNIESZKA KOWALCZYK, PROF. ZUT

PROF. DR HAB. INŻ. ZBIGNIEW CZECH

DR HAB. INŻ. ELŻBIETA PIESOWICZ, PROF. ZUT

DR INŻ. JOANNA ROKICKA

MGR MAŁGORZATA SPODNIIEWSKA

MGR INŻ. GRZEGORZ KRAŁA

MGR INŻ. MATEUSZ WEISBRODT

MGR INŻ. AGATA KRAŚKIEWICZ

MGR INŻ. DOROTA SKOWROŃSKA

MGR INŻ. KONRAD GZIUT

SPIS TREŚCI

SPIS TREŚCI	5
WSTĘP	13
WYKŁADY NA ZAPROSZENIE	
Monomery odnawialne	15
SZCZEPAN BEDNARZ	
Nowe koncepcje w syntezie materiałów polimerowych	16
PAWEŁ CHMIELARZ	
Biomasa lignocelulozowa jako źródło komponentów do syntezy materiałów polimerowych.....	18
JÓZEF T. HAPONIUK, KAMILA GOSZ, ŁUKASZ PISZCZYK, ADAM OLSZEWSKI	
Elastomery termoplastyczne – właściwości i zastosowanie.....	19
ELŻBIETA PIESOWICZ, KRZYSZTOF PYPEĆ, IZABELA IRSKA, SANDRA PASZKIEWICZ	
Aktualne trendy w rozwoju porowatych materiałów poliuretanowych	21
ALEKSANDER PROCIAK, MARIA KURAŃSKA, SŁAWOMIR MICHAŁOWSKI, ELŻBIETA MALEWSKA, KATARZYNA URAM, KRZYSZTOF POLACZEK, MARCIN ZEMLA, MICHAŁ KUČAŁA	
Polimerowe innowacje we włókiennictwie.....	23
MICHAŁ PUCHAŁSKI	
KOMUNIKATY SEKCYJNE	
Zastosowanie kompozytów i mieszanin polimerowych w technice FDM. Przykłady zastosowań w implantologii.....	25
JACEK ANDRZEJEWSKI, MARCIN WĄTROBIŃSKI, MAREK WYLEŻOŁ, MAŁGORZATA MUZALEWSKA	
Zastosowanie przedłużaczy łańcuchów do stabilizacji odpadowego polilaktydu formowanego w procesie odlewania rotacyjnego	27
MATEUSZ BARCZEWSKI, JOANNA ANIŚKO, ALEKSANDER HEJNA, MARIUSZ MARĆ, MARTA SAFANDOWSKA, KRZYSZTOF LEWANDOWSKI, ZAIDA ORTEGA, PATRYK MIETLIŃSKI, JACEK ANDRZEJEWSKI	
Gospodarka cyrkularna tworzyw sztucznych w przemyśle motoryzacyjnym.....	29
DOROTA CZARNECKA-KOMOROWSKA, SWAIN CHANDRA, BOGDAN KOPEĆ, JACEK BOROWSKI	
Dimetylofosforan wapnia – polimer hybrydowy nukleujący fazę beta izotaktycznego polipropylenu.....	31
MACIEJ DĘBOWSKI, ZBIGNIEW FLORJAŃCZYK, MACIEJ DRANKA, ANDRZEJ OSTROWSKI, MATEUSZ KULLAS, KRYSZYNA CZAJA, BEATA SACHER-MAJEWSKA, MARCIN BĄCZEK	
Kompozycje poliolefinowe do produkcji rur termokurczliwych.....	33
JÓZEF T. HAPONIUK, IZABELA RAFAŁSKA, KAROL FIFIŁSKI, NATALIA FIEREK	
Nowa katalityczna metoda syntezy funkcjonalizowanych poliolefin	34
RAFAŁ JANUSZEWSKI, BARTOSZ ORWAT, MICHAŁ DUTKIEWICZ, IRENEUSZ KOWNACKI	

Zastosowanie substancji naturalnych i odpadowych jako aktywnych składników bezhalogenowych antypirenów pęczniejących	36
MICHAŁ KĘDZIERSKI, ELŻBIETA ZAKRZEWSKA, DOROTA KIJOWSKA, PIOTR JANKOWSKI	
Maty polimerowe na bazie biodegradowalnych poliestrów	38
ALEKSANDRA KORBUT, SONIA ZIELIŃSKA, PAWEŁ PISZKO, MAŁGORZATA GAZIŃSKA, MARCIN WŁODARCZYK, ALEKSANDRA SZWED-GEORGIOU, KAROLINA RUDNICKA, PRZEMYSŁAW PŁOCIŃSKI, AGNIESZKA SOBCZAK-KUPIEC, PAULINA TYMOWICZ-GRZYB, MONIKA BIERNAT, KONRAD SZUSTAKIEWICZ	
Fototelomeryzacja monomerów akrylanowych.....	40
AGNIESZKA KOWALCZYK, MATEUSZ WEISBRODT, AGATA KRAŚKIEWICZ, BEATA SCHMIDT	
Zastosowanie kompozytów na bazie odpadów włókienniczych w oczyszczaniu ścieków – wyniki badań wstępnych.....	41
IWONA KUCIŃSKA-KRÓL, MARTYNA GŁOC, RENATA ŻYŁŁA	
Wpływ struktury chemicznej biopianek poliuretanowych na właściwości otrzymanych z nich rebiopolioli	43
MARIA KURAŃSKA, MARCIN ZEMLA, MICHAŁ KUČALA, ELŻBIETA MALEWSKA, KLAUDIA KAMIŃSKA, SŁAWOMIR MICHAŁOWSKI, ALEKSANDER PROCIAK	
Wpływ rodzaju rebiopolioli na właściwości pianek poliuretanowych	45
ELŻBIETA MALEWSKA, MARIA KURAŃSKA, MARCIN ZEMLA, MICHAŁ KUČALA, ALEKSANDER PROCIAK	
Biodegradowalne kompozyty polimerowe wzmacniane celulozą bakteryjną (BNC).....	47
ANNA MASEK, STANISŁAW BIELECKI, MATILDE ARESES	
Zastosowanie związków pochodzenia roślinnego do modyfikacji i otrzymywania żywic chemoutwardzalnych	49
DANUTA MATYKIEWICZ, KATARZYNA SKÓRCZEWSKA	
Zastosowanie fotopolimeryzacji kationowej do procesów druku 3D-DLP- nowe możliwości projektowania materiałów polimerowych	50
JOANNA ORTYL, MAGDALENA JANKOWSKA, FILIP PETKO, ANDRZEJ ŚWIEŻY, MARIUSZ GALEK, PAWEŁ STALMACH	
Skrobia termoplastyczna w opakownictwie – otrzymywanie, przetwórstwo, kierunki zastosowań...	52
JUSTYNA OSTROWSKA, WALDEMAR SADURSKI, MAGDALENA PALUCH, PIOTR TYŃSKI, KAROLINA SOŁTAN, ANNA IULIANO	
Wpływ zawartości fazy ciągłej na właściwości multiblokowych elastomerów termoplastycznych	54
JOANNA ROKICKA	
Elektroprzędzone włókniny do zastosowań biomedycznych	56
KAROLINA ROLIŃSKA, HADI BAKHSHI, MARIA BALK, AMIT PANWAR, ANNA BLOCKI, PAWEŁ PARZUCHOWSKI, MAGDALENA MAZUREK-BUDZYŃSKA	
Kompozyty PEX _b o zwiększonej przewodności cieplnej.....	58
KAMILA SAŁASIŃSKA, PAULINA LATKO-DURALEK, MICHAŁ KUBIŚ, PAULINA KOZERA, KAROL PIETRAK, KAROL SZLĄZAK, PIOTR ŁAPKA, ANNA BOCZKOWSKA	

Koncepcje otrzymywania nowych materiałów polimerowych z zastosowaniem substratów pochodzących ze źródeł odnawialnych	60
IZABELA ZABORNIK, PAWEŁ CHMIELARZ	
Badania nad sieciowaniem poli(sebacynianu glicerolu) czynnikami chemicznymi i fizycznymi.....	62
SONIA ZIELIŃSKA, ALEKSANDRA KORBUT, PAWEŁ PISZKO, MAŁGORZATA GAZIŃSKA, BARTŁOMIEJ KRYSZAK, KONRAD SZUSTAKIEWICZ, MARCIN WŁODARCZYK, ALEKSANDRA SZWED-GEORGIU, KAROLINA RUDNICKA, PRZEMYSŁAW PŁOCIŃSKI, AGNIESZKA SOBCZAK-KUPIEC, MONIKA BIERNAT	
KOMUNIKATY MŁODYCH	
Nadanie właściwości antybakteryjnych płaskim wyrobom włókienniczym	65
DOMINIK BORKOWSKI, ZBIGNIEW DRACZYŃSKI, KONRAD SULAK, PIOTR CZARNECKI, SŁAWOMIR KĘSKA, KAROLINA GZYRA-JAGIEŁA, KRYSZYNA GUZIŃSKA	
Metoda wyznaczania rozkładu naprężeń resztkowych w materiałach polimerowych na podstawie analizy zabielenia podczas odkształcenia.....	67
PAWEŁ BRZEK, KAROL BULA	
Porowate struktury włókninowe z BioPBS o potencjalnym zastosowaniu w ogrodnictwie	69
KAROLINA CHMIELEWSKA-PRUSKA, MICHAŁ PUCHALSKI, IZABELLA KRUCIŃSKA, PIOTR SIWEK, GRZEGORZ SZPARAGA	
Wysokowydajne fotokatalityczne systemy inicjujące dedykowane do otrzymywania nanokompozytów polimerowych.....	71
MAGDALENA JANKOWSKA, MAŁGORZATA NOWORYTA, WERONIKA WAŁCZYK, JOANNA ORTYL	
Nagrzewanie grawerowanej zapraski metalowej we wtryskiwanych złączach zakładkowych polimer-metal	74
BARTOSZ KORZENIEWSKI, KAROL BULA	
Synteza (hiper)rozgałęzionych oligomerów alkoksylanowych w kierunku otrzymywania silanizowanych prepolimerów uretanowych	76
SEBASTIAN KOWALCZYK, MACIEJ DĘBOWSKI, ANNA IULIANO, ANDRZEJ PLICHTA	
Właściwości mechaniczne, antybakteryjne i antykorozyjne fotoutwardzalnych powłok z telomerów fosforowych.....	78
AGATA KRAŚKIEWICZ, AGNIESZKA KOWALCZYK, KRZYSZTOF KOWALCZYK	
Fotopolimeryzacja inicjowana kropkami węglowymi jako nowej klasy przestrajalnymi fotoinicjatorami kwantowymi dedykowanymi do procesów druku 3d-vat	80
DOMINIKA KROK, MAŁGORZATA NOWORYTA, DAWID KIESIEWICZ, JOANNA ORTYL	
Organofosforany metali jako substancje obniżające palność poli(bursztynianu butylenu).....	82
MATEUSZ KULLAS, MACIEJ DĘBOWSKI, KRYSZYNA CZAJA	
Wpływ dodatków mineralnych na właściwości wytrzymałościowe kompozytów na osnowie PLA drukowanych 3D.....	84
KAROLINA E. MAZUR, ANGELIKA KIELBASA, STANISŁAW KUCIEL	
Otrzymywanie epoksydowych materiałów konstrukcyjnych na drodze fotopolimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia.....	86

FILIP PETKO, ANDRZEJ ŚWIEŻY, MARIUSZ GALEK, EMILIA HOLA, MAGDALENA JANKOWSKA, KAROLINA GAŁUSZKA, JOANNA ORTYL

Otwartokomórkowe pianki poliuretanowe modyfikowane biopoliiolem, wytwarzane z zastosowaniem wysokociśnieniowego urządzenia natryskowego88
KRZYSZTOF POLACZEK, MARIA KURAŃSKA, ALEKSANDER PROCIAK

Wpływ zawartości amylopektyny na proces żelowania skrobi w obecności cieczy głęboko eutektycznej na bazie kwasu jabłkowego.....90
DOROTA SKOWROŃSKA, KATARZYNA WILPISZEWSKA

Wytwarzanie w procesie elektroprzędzenia włókien polilaktydowych oraz ich modyfikacja wielościennymi nanorurkami węglowymi92
MARIIA SVYNTKIVSKA, TOMASZ MAKOWSKI, EWA PIÓRKOWSKA, ANNA KOWALEWSKA

Zastosowanie technik polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu do syntezy biokompatybilnych prekursorów implantów kostnych.....94
KINGA ŚLUSARCZYK, MONIKA FLEJSZAR, PAWEŁ CHMIELARZ

Właściwości termomechaniczne sztywnych pianek poliuretanowych modyfikowanych komponentami z surowców odnawialnych96
KATARZYNA URAM, ALEKSANDER PROCIAK, MATEUSZ BARCZEWSKI, ADAM PIASECKI

Akrylanowo-silikonowe kleje samoprzylepne z produktów fototelomeryzacji98
MATEUSZ WEISBRODT, AGNIESZKA KOWALCZYK

Synteza cieczy jonowych na bazie HMTA oraz DABCO oraz ich zastosowanie jako utwardzacze żywic epoksydowych..... 100
DAWID ZIELIŃSKI, ANDREA SZPECHT, PAULINA HINC, MARCIN ŚMIGŁAK

POSTERY

Wpływ warunków utleniania termicznego na właściwości biopolietylenu niskiej gęstości 103
JOANNA ANIŚKO, MATEUSZ BARCZEWSKI, IZABELA SZAFRANIAK-WIZA

SPECSIL – Silikonowe kleje samoprzylepne do specjalnych zastosowań – postęp w projekcie..... 105
ADRIAN KRZYSZTOF ANTOSIK, MATEUSZ WEISBRODT, KONRAD GZIUT, EDYTA KUCHARSKA, MARLENA MUSIK, MAGDALENA ZDANOWICZ, KAROLINA MOZELEWSKA, AGATA KRAŚKIEWICZ, PIOTR MIĄDLICKI, AGNIESZKA KOWALCZYK, KATARZYNA WILPISZEWSKA

Wpływ dodatku krzemu na właściwości samoprzylepne silikonowych klejów samoprzylepnych..... 106
ADRIAN KRZYSZTOF ANTOSIK, MATEUSZ WEISBRODT, AGATA KRAŚKIEWICZ

Badania ciśnieniowe inteligentnego zbiornika kompozytowego z uchylną dennicą 107
MICHAŁ BARCIKOWSKI, WOJCIECH BŁĄŻEJEWSKI, MICHAŁ STOSIAK, GRZEGORZ LESIUK, MAREK LUBECKI, PAWEŁ STABLA, MICHAŁ SMOLNICKI, PAWEŁ BURY, KRZYSZTOF TOWARNICKI, JOANNA WARYCHA, MACIEJ PANEK, ZUZANNA PACHOLEC, KAROLINA PACZKOWSKA, MONIKA MSZYCA

Możliwości zastosowania pomiarów analizy reologicznej do oceny stabilizujących efektów oddziaływania napelniaaczy pochodzenia roślinnego w kompozytach polietylenowych..... 109
MATEUSZ BARCZEWSKI, JOANNA ANIŚKO, ADAM PIASECKI

Badanie procesu samonaprawy fotoutwardzalnych powłok na bazie oligomerów uretano (met)akrylanowych z wbudowanym adduktem Dielsa–Aldera	110
PAULINA BEDNARCZYK, KAROLINA MOZELEWSKA, MAŁGORZATA NOWAK, PAULA OSSOWICZ-RUPNIEWSKA	
Metodyka badań podatności na korozję naprężeniową wybranych termoplastycznych tworzyw polimerowych	111
MONIKA CHOMIAK, MAŁGORZATA SZYMICZEK, SARA SARRAJ	
Spienione kompozyty polistyrenu z haloizytem	113
ADRIAN GOŁDYN, KATARZYNA WILPISZEWSKA	
Wpływ monomerów sieciujących na właściwości strukturalnych filmów adhezyjnych	115
KONRAD GZIUT, AGNIESZKA KOWALCZYK	
Dynamika lokalnych i strukturalnych procesów relaksacyjnych w alifatczno-aromatycznych kopolimerach blokowych	117
IZABELA IRSKA, KONRAD WALKOWIAK, SANDRA PASZKIEWICZ, ELŻBIETA PIESOWICZ	
Nowe żywice fotoutwardzalne zawierające wysokowydajne systemy fotoinicjujące i nanododatki dedykowane do druku 3D-VAT	119
MAGDALENA JANKOWSKA, KLAUDIA TREMBECKA-WÓJCIGA, WIKTORIA TOMAL, JOANNA ORTYL	
Polibutadien jako uniwersalny prekursor w syntezie organofunkcjonalizowanych polimerów	121
RAFAŁ JANUSZEWSKI, BARTOSZ ORWAT, MICHAŁ DUTKIEWICZ, IRENEUSZ KOWNACKI	
Zastosowanie cynku elektrolitycznego w epoksyestrowych farbách wysokocynkowych	123
MICHAŁ KĘDZERSKI, ELŻBIETA ZAKRZEWSKA, WOJCIECH TOKARZ, JOANNA TRZASKOWSKA, JAROSŁAW PRZYBYLSKI, WITOLD SARNA, KRYSZYNA SYLWESTRZAK	
Wpływ rodzaju i stężenia czynnika nukleującego na współczynnik przewodnictwa cieplnego EPS, otrzymanego w nowym procesie xEPS InVento	125
FILIP KONDRATOWICZ, MARZENA MIKOSZEK-OPERCHALSKA, KAMIL UTRATA	
Wpływ parametrów grawerowania laserowego metalu na morfologię powierzchni kontaktu i wytrzymałość złączy polimer-metal.	127
BARTOSZ KORZENIEWSKI, KAROL BULA	
Termoplastyczne powłoki pęczniące modyfikowane łuską ziaren kakaowca	130
KRZYSZTOF KOWALCZYK, GRZEGORZ KRAŁA	
Badania nad poprawą przewodności cieplnej kompozycji na bazie silanizowanych prepolimerów uretanowych	131
SEBASTIAN KOWALCZYK, NATALIA GROCHOWSKA, ANNA ŁAPIŃSKA, ANNA DUŻYŃSKA, MATYŁDA SZEWCZYK-ŁAGODZIŃSKA, ANDRZEJ PLICHTA	
Materiały biodegradowalne wykorzystywane w procesie wytwarzania butelek do chemii gospodarczej	133
SEBASTIAN KOWALCZYK, MONIKA TRUSKOŁASKA, MARIA KRYWULT-PAWLIK, MONIKA PĘKSA, MACIEJ DĘBOWSKI, ANNA IULIANO, GABRIELA JĘDRZEJCZAK, ANDRZEJ PLICHTA	
Wytwarzanie i właściwości materiałów kompozytowych do budowy zbiorników ciśnieniowych	135
PAULINA KOZERA, MILENA KURKOWSKA, KAMIL DYDEK, SZYMON DEMSKI, ANNA BOCHKOWSKA	

Otrzymywanie węglowych kropek kwantowych jako nowej klasy nanomateriałów węglowych do zastosowań w procesach fotopolimeryzacji i druku 3d.....	137
DOMINIKA KROK, MAŁGORZATA NOWORYTA, PAWEŁ JAMRÓZ, DAWID OKSIUTA, BARTOSZ OKSIUTA, JOANNA ORTYL	
Doświadczalna analiza rozwiązań opłotu dennic kompozytowych zbiorników ciśnieniowych.....	139
MICHAŁ KRZYSZTOPORSKI, ZUZANNA PACHOLEC, WOJCIECH BŁAŻEJEWSKI, MICHAŁ BARCIKOWSKI, MICHAŁ STOSIAK, GRZEGORZ LESIUK, PAWEŁ STABLA, MICHAŁ SMOLNICKI, PAWEŁ BURY, KRZYSZTOF TOWARNICKI, JOANNA WARYCHA, KAROLINA PACZKOWSKA, PRZEMYSŁAW SOBKIEWICZ, MONIKA MSZYCA	
Badania nad wybranymi właściwościami mechanicznymi nowej grupy kompozytów cementowo-poliuretanowych	141
WERONIKA KUJAWA, EWA OLEWNIK-KRUSZKOWSKA	
Wybrane właściwości fizyczne poliestrów otrzymywanych z kwasu 2,5-tiofenodikarboksylowego..	142
MAGDALENA KWIATKOWSKA, INEZ KOWALCZYK, KATARZYNA STANKIEWICZ	
Biodegradowalne kompozyty kopoliestrów alifatycznych PBS-DLA z celulozą mikrokryształiczną..	144
MATEUSZ LANG, AGNIESZKA KOZŁOWSKA	
Estry kwasu bursztynowego jako przyjazne dla bioplastyfikatory poli(chlorku winylu)	146
KERSTIN LEDNIEWSKA, MAREK WARZAŁA, HANNA NOSAL-KOVALENKO, ALEKSANDRA RYBAK	
Nowy sposób oceny barierowości materiałów do otoczkowania nawozów mineralnych.....	148
AGNIESZKA MAŁECKA, KRZYSZTOF KOWALCZYK	
CS KOMPOZYTY Materiały i Technologie.....	149
HONORATA MAKA	
Charakterystyka akrylowych klejów samoprzylepnych sieciowanych promieniowaniem UV – wpływ składu monomerów na właściwości kleju.....	150
KAROLINA MOZELEWSKA, PIOTR NIEZGODA, ZBIGNIEW CZECH	
Sieciowanie poli(siarczku fenylenu) z wykorzystaniem tlenu z powietrza.....	152
HANNA NOSAL-KOVALENKO, MAREK WARZAŁA, DOROTA STAŃCZYK, STANISŁAW KUDŁA, MAGDALENA ZARĘBSKA	
Fotoreaktywne biożywice otrzymywane z 1,3-propanodiolu.....	154
MAŁGORZATA NOWAK, PAULINA BEDNARCZYK, ZBIGNIEW CZECH	
Opracowanie nowych wydajnych systemów fotoinicjujących do otrzymywania drukowanych 3d- vat nanokompozytów polimerowych otrzymywanych na drodze procesów fotopolimeryzacji	156
JOANNA ORTYL, WIKTORIA TOMAL, DOMINIKA KROK, KAROLINA GAŁUSZKA, DAWID OKSIUTA, PAWEŁ NIEZGODA, KATARZYNA STARZAK	
Nowe jodoniowe systemy fotoinicjujące do kationowego druku 3D-VAT	158
FILIP PETKO, MARIUSZ GALEK, EMILIA HOLA, MAGDALENA JANKOWSKA, JOANNA ORTYL	
Membrany filtracyjne z modyfikowanego pet.....	160
PAULINA RAJEWSKA, PAWEŁ PARZUCHOWSKI, JOLANTA JANISZEWSKA	

Właściwości mechaniczne, elektryczne oraz absorpcyjne kompozytów TPU z dodatkiem krzemionek oraz sit molekularnych na bazie zeolitów jako potencjalne materiały do zastosowań w kablach podmorskich	162
LESZEK RESNER, SANDRA PASZKIEWICZ, MAREK ZENKER, ELŻBIETA PIESOWICZ, IGA KORCZYŃSKA	
Ciecze głęboko eutektyczne na bazie chlorku choliny jako plastyfikatory i substancja czynna w filmach chitozanowych	164
KAROLINA ROLIŃSKA, EWELINA JAKUBOWSKA, MAŁGORZATA ŻMIEŃKO, KATARZYNA ŁĘCZYCKA-WILK	
Przetwórstwo kompozycji polimerowych na bazie skrobi w procesie wytłaczania	166
WALDEMAR SADURSKI, JUSTYNA OSTROWSKA, PIOTR TYŃSKI, MAGDALENA PALUCH, KAROLINA SOŁTAN, OLGA WRONA	
Modyfikacja polidimetylosiloksanu napełniaczami bioaktywnymi	168
SARA SARRAJ, MAŁGORZATA SZYMICZEK	
Rozpuszczalność skrobi wysokoamylozowej w cieczy głęboko eutektycznej na bazie kwasu jabłkowego	170
DOROTA SKOWROŃSKA, KATARZYNA WILPISZEWSKA	
Parametry warunkujące zmiany lepkości tworzyw biodegradowalnych w reometrii kapilarnej	172
KAROLINA SOŁTAN, JUSTYNA OSTROWSKA, WALDEMAR SADURSKI, PIOTR TYŃSKI	
Biodegradowalny polimer o wysokiej elastyczności jako materiał do druku 3D	175
KONRAD SULAK, DOMINIK BORKOWSKI, PIOTR CZARNECKI, SŁAWOMIR KĘSKA, STANISŁAW GAŁECKI, MONIKA SZKOPIECKA, CESAR HERNANDEZ	
Wpływ plastyfikacji polilaktydu na jego właściwości mechaniczne w zakresie niskich temperatur ..	177
KONRAD SULAK, KAROLINA GZYRA-JAGIEŁA, DOMINIK BORKOWSKI, PIOTR CZARNECKI, SŁAWOMIR KĘSKA, STANISŁAW GAŁECKI	
Zastosowanie materiału poliuretanowego z dodatkiem rozdrobnionych opon samochodowych w konstrukcji sprzęgła	179
PIOTR SZEWCZYKOWSKI, PAULINA PARCHETA-SZWINDOWSKA, PIOTR CZYŻEWSKI, MIECZYSLAW CIESZKO, ZBIGNIEW SZCZEPAŃSKI, MARCIN ZEMLA	
Modyfikacja elastycznych pianek poliuretanowych wybranymi napełniaczami nieorganicznymi	180
MAŁGORZATA SZYMICZEK, MONIKA CHOMIAK, SARA SARRAJ	
Badanie właściwości poliestrów oraz kopoliestrów opartych (częściowo) na surowcach roślinnych.	182
KONRAD WALKOWIAK1, SANDRA PASZKIEWICZ, IZABELA IRSKA, ELŻBIETA PIESOWICZ, PAWEŁ LESIAK	
Analiza struktury i właściwości bezizocyjanianowych poliuretanów otrzymanych na bazie węglanu etylenu, diamin oraz oligowęglanodioli	184
DOMINIK WOŁOŚZ, PAWEŁ PARZUCHOWSKI	
Zastosowanie materiałów typu SILP jako utwardzaczy żywicy epoksydowych, będących jednocześnie wypełnieniem kompozytu	186
DAWID ZIELIŃSKI, ANDREA SZPECHT, RAFAŁ KUKAWKA, PAULINA NADOBNA, MAGDALENA PALACZ, MARIUSZ PIETROWSKI, MICHAŁ ZIELIŃSKI, MARCIN ŚMIGŁAK	

Polihydroksyuretany z grupami aminowymi jako sorbenty dwutlenku węgla.....	188
ARKADIUSZ ZIMNY, PAWEŁ PARZUCHOWSKI	
Skrobia ryżowa sorbentem kationów żelaza	190
ADRIANA ZUBAŁA, BEATA SCHMIDT	

WSTĘP

Szanowni Państwo,
w imieniu Komitetu Organizacyjnego przekazuję Państwu zestawienie skrótów wystąpień ustnych i plakatów zaprezentowanych podczas VIII Konferencji naukowej *Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2023*, która odbyła się w dniach 24–26 maja 2023 r. w Międzyzdrojach. Konferencja ta jest kontynuacją poprzednich spotkań organizowanych cyklicznie od 2001 r. przez Instytut Polimerów Politechniki Szczecińskiej (później ZUT w Szczecinie). W niniejszym opracowaniu zebrano 1- i 2-stronicowe abstrakty prezentacji konferencyjnych, w tym:

- wykłady plenarne: 6
- komunikaty sekcyjne: 21
- komunikaty młodych naukowców: 20
- plakaty: ok. 50.

Przyjęta tematyka konferencji obejmuje zarówno syntezę polimerów i substancji pomocniczych, jak i modyfikację, przetwórstwo oraz recykling materiałów polimerowych (w tym nanokompozytów). Jednakże aspekty naukowe większości prezentacji dotyczą otrzymywania i zastosowania biosubstratów, biododatków i biopolimerów / biotworzyw polimerowych oraz charakteryzacji nowych połączeń chemicznych i fizycznych dobrze znanych polimerów. Co ważne, trend intensywnego rozwoju właśnie tej tematyki był zauważalny już podczas poprzednich spotkań konferencyjnych z cyklu *Pomerania-Plast*. Potwierdza to coraz większą popularność materiałów polimerowych otrzymywanych z wykorzystaniem substancji ze źródeł odnawialnych lub ew. z recyklingu. W kontekście obserwowanego finansowania licznych grantów z ww. tematyki (realizowanych najczęściej przez konsorcja przedsiębiorstwo–uczelnia) należy przyjąć, że wspomniana popularność nie jest związana jedynie z „publikowalnością” tematyki, lecz z realnymi możliwościami implementacji wyników w przemyśle i handlu.

Wszystkim czynnym i biernym uczestnikom konferencji życzymy satysfakcji i prawdziwego poczucia rozwoju naukowego w efekcie uczestnictwa w kolejnej edycji spotkań naukowych pt. *Pomerania-Plast*.

W imieniu organizatorów
dr hab. inż. Krzysztof Kowalczyk, prof. ZUT
Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego

WYKŁADY NA ZAPROSZENIE

MONOMERY ODNAWIALNE

Szczepan Bednarz

Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

sbednarz@pk.edu.pl

Monomery odnawialne są substancjami chemicznymi zdolnymi do polimeryzacji, wytwarzanymi bezpośrednio lub pośrednio przez organizmy żywe. Przykładami takich związków są: kwasy karboksylowe – mlekowy, bursztynowy, cytrynowy, itakonowy, asparaginowy, nienasycone kwasy tłuszczowe; alkohole – glicerol, propanodiol, butanodiol, sorbiton (i pochodna izosorbidu); terpeny, szczególnie mircen i farnezen; cukry (i pochodna hydroksymetylofurfuralu); pochodne ligniny oraz wiele innych. Zainteresowanie chemików tymi związkami trwa od wielu dekad, ale w ostatnich latach badania w tej dziedzinie są szczególnie zintensyfikowane.

Kwas itakonowy (IA) jest naturalnym nienasyconym kwasem karboksylowym produkowanym na skalę przemysłową w procesach biotechnologicznych. Ostatnio związek ten wzbudza silne zainteresowanie, ponieważ wykazuje pewne podobieństwa chemiczne do petrochemicznych monomerów – kwasu akrylowego i metakrylowego. Ponadto IA jest monomerem, który może być polimeryzowany na wiele sposobów, co pozwala uzyskać szeroką gamę produktów o interesujących właściwościach. W komunikacie zostaną przedstawione wyniki badań dotyczących polimeryzacji rodnikowej IA zarówno w wodzie, jak i w rozpuszczalnikach głęboko eutektycznych [1–6], prowadzące do powstania polimerów o małym, średnim i dużym ciężarze cząsteczkowym, o architekturze liniowej, rozgałęzionej lub usieciowanej.

Praca była częściowo realizowana w ramach Polsko-Czeskiego projektu CEUS-UNISONO: „Polielektrolity oparte na odnawialnym kwasie itakonowym do otrzymywania samoorganizujących się hydrożeli nanokompozytowych”, finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki (NCN,) umowa nr UMO-2020/02/Y/ST5/00021 oraz Grantová agentura České republiky (GAČR) umowa nr 21–07004K.

Literatura

1. Bednarz S., Bujok S., Mielczarek K., Świergosz T., Wierzbicki S., Konefał R., Konefał M., Nevoralová M., Pavlova E., Beneš H.: *Polymer* 2023, **265**, 125614.
2. Mielczarek K., Łabanowska M., Kurdziel M., Konefał R., Beneš H., Bujok S., Kowalski G., Bednarz S.: *Macromolecular Rapid Communications* 2020, **41**, 1900611.
3. Bednarz S., Kowalski G., Konefał R.: *European Polymer Journal* 2019, **115**, 30.
4. Bednarz S., Wesołowska-Piętak A., Konefał R., Świergosz T. *European Polymer Journal* 2018, **106**, 63.
5. Bednarz S., Półciwiatek K., Wityk J., Strachota B., Kredatusová J., Beneš H., Wesołowska-Piętak A., Kowalski G.: *European Polymer Journal* 2017, **95**, 241.
6. Bednarz S., Fluder M., Galica M., Bogdał D., Maciejaszek I.: *Journal of Applied Polymer Science* 2014, **131**, 1.

Dr hab. inż. Szczepan Bednarz, prof. PK: pracownik Katedry Biotechnologii i Chemii Fizycznej Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Z zamiłowania, z wykształcenia i z zawodu chemik. Posiada ponad piętnastoletnie doświadczenie w pracy naukowo-badawczej obejmujące zagadnienia z chemii organicznej, chemii polimerów, chemii żywności oraz biotechnologii przemysłowej. W badaniach korzysta zarówno z wyników doświadczeń, jak również efektów symulacji i obliczeń. Specjalizuje się w syntezie polimerów z monomerów ze źródeł odnawialnych, przede wszystkim polimeryzacji wolnorodnikowej kwasu itakonowego. Aktywnie współpracuje zarówno z ośrodkami akademickimi, jak również z otoczeniem biznesowym, głównie z branży agrochemikaliów. W ramach projektów finansowanych przez agencje polskie, czeskie i słowackie od kilku lat prowadzi współpracę z naukowcami z Pragi i Bratysławy.

NOWE KONCEPCJE W SYNTEZIE MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Paweł Chmielarz

*Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Fizycznej,
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów*

p_chmiel@prz.edu.pl

Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP) stanowi istotne zagadnienie w dziedzinie chemii polimerów, ze względu na możliwość syntezy polimerów o zdefiniowanej masie cząsteczkowej, niskiej dyspersyjności oraz zróżnicowanej architekturze. Wraz z postępem prac badawczych w tej tematyce opracowano techniki ATRP wykorzystujące niskie stężenie kompleksu katalitycznego poprzez zastosowanie dodatkowego cyklu redoks. Do pierwszej grupy należą metody, w których aktywatory regenerowane są poprzez przeniesienie elektronu z wprowadzonego chemicznego czynnika redukującego (ARGET ATRP) [1] lub metalicznego srebra (Ag^0 ARGET ATRP) [2], również z użyciem reduktora w postaci metalu na zerowym stopniu utlenienia, z regeneracją aktywatorów poprzez przeniesienie elektronu i aktywację pomocniczą (SARA ATRP) [3]. Do drugiej grupy zaliczane są techniki, w których kompleks metalu na niższym stopniu utlenienia regenerowany jest pośrednio za pomocą czynników zewnętrznych, takich jak: prąd elektryczny (eATRP) [4], światło (photo-ATRP) [5] lub ultradźwięki (sono-ATRP) [6].

Obecnie prace w tej dziedzinie dotyczą optymalizacji metod ATRP ukierunkowanych na otrzymywanie polimerów o zróżnicowanej strukturze i architekturze, przechodzą z organicznego na wodno-organiczne (miniemulsja) [7] środowisko reakcyjne, co jest korzystne z przemysłowego punktu widzenia, w szczególności do zastosowań w biomedycynie. Nowatorski aspekt prac prowadzonych w omawianej tematyce zakłada nie tylko zastosowanie przyjaznego środowiska rozpuszczalnika (wody), ale również opracowanie nowych metod syntezy materiałów polimerowych inspirowanych zasadami „zielonej chemii” z wykorzystaniem niekonwencjonalnych rozpuszczalników (lemoniady, wina wytrawnego, piwa, kawy, wódki ziołowej) [8], jako ekologicznych i korzystnych ekonomicznie rozwiązań w syntezie m.in. gradientowych szczotek polimerowych w skali mikrolitrowej [9, 10].

W tym aspekcie przełomowa praca obejmująca syntezę polimerów o rozgałęzionej architekturze dotyczy techniki fotoinicjowanej światłem niebieskim – metal-free ATRP [11], w której oprócz braku konieczności stosowania kompleksu katalitycznego, w miejsce organicznego fotoinicjatora pochodzącego ze źródeł nieodnawialnych, stosuje się dwufunkcyjną makrocząsteczkę opartą o strukturę ryboflawiny (witaminy B_2), pochodzącą z odnawialnych surowców roślinnych. Kolejnym osiągnięciem w zakresie optymalizacji technik metal-free ATRP jest wyeliminowanie szkodliwych fotoinicjatorów poprzez zastosowanie niezmodyfikowanej ryboflawiny (lub kurkuminy) jako jednego z komponentów w pełni biokompatybilnego dwuskładnikowego układu fotoinicjującego, w którego skład wchodził dodatkowo kwas askorbinowy (witamina C) [12, 13].

Mając na uwadze uproszczenie procedury syntetycznej oraz ograniczenie jej toksyczności, zaproponowano już szereg metod, które z powodzeniem mogą stanowić trwałą alternatywę dla obecnych technologii stosowanych w przemyśle tworzyw sztucznych oraz biomedycynie, przykładowo jako systemy kontrolowanego uwalniania substancji aktywnych [12]. Tego typu rozwiązaniom sprzyja zarówno wyeliminowanie rozpuszczalników organicznych z układu reakcyjnego [1, 8, 14], ograniczenie ilości wprowadzanych reagentów oraz zastąpienie szkodliwych substratów pochodzących ze źródeł nieodnawialnych biokompatybilnymi substancjami chemicznymi, które są powszechnie dostępne w środowisku naturalnym [5, 13], jak i rozgałęziona architektura uzyskanych polimerów [12] (rys. 1).



Rys. 1. Kierunki rozwoju technik polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomów

Prace realizowane w ramach projektu SONATA BIS 10 (nr: 2020/38/E/ST4/00046) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura

1. Zaborniak I., Sroka M., Chmielarz P.: *Polymer* 2022, **254**, 125099.
2. Williams V.A., Ribelli T.G., Chmielarz P., Park S., Matyjaszewski K.: *Journal of the American Chemical Society* 2015, **137**, 1428.
3. Zaborniak I., Macior A., Chmielarz P., Smenda J., Wolski K.: *Polymer* 2021, **228**, 123942.
4. Chmielarz P., Fantin M., Park S., Isse A.A., Gennaro A., Magenau A.J.D., Sobkowiak A., Matyjaszewski K.: *Progress in Polymer Science* 2017, **69**, 47.
5. Zaborniak I., Chmielarz P.: *European Polymer Journal* 2021, **142**, 110152.
6. Zaborniak I., Chmielarz P.: *Macromolecular Chemistry and Physics* 2019, **220**, 1900285.
7. Yin R., Chmielarz P., Zaborniak I., Zhao Y., Szczepaniak G., Wang Z., Liu T., Wang Y., Sun M., Wu H., Tarnsangpradit J., Bockstaller M.R., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 2022, **55**, 6332.
8. Ślusarczyk K., Flejszar M., Chmielarz P.: *Green Chemistry* 2023, **25**, 522.
9. Flejszar M., Ślusarczyk K., Chmielarz P., Wolski K., Isse A.A., Gennaro A., Wytrwal-Sarna M., Osajca M.: *Polymer* 2022, **255**, 125098.
10. Flejszar M., Ślusarczyk K., Chmielarz P., Smenda J., Wolski K., Wytrwal-Sarna M., Osajca M.: *Polymer* 2022, **257**, 125268.
11. Zaborniak I., Chmielarz P., Wolski K.: *European Polymer Journal* 2020, **140**, 110055.
12. Zaborniak I., Macior A., Chmielarz P., Caceres Najarro M., Iruthayaraj J.: *Polymer* 2021, **219**, 123537.
13. Zaborniak I., Chmielarz P.: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2022, **105**, 481.
14. Zaborniak I., Chmielarz P.: *European Polymer Journal* 2023, **183**, 111735.

Prof. dr hab. inż. Paweł Chmielarz: postanowieniem z dnia 16.02.2022 Prezydent RP nadał mu tytuł profesora nauk inżynierjno-technicznych, co stawia go w gronie najmłodszych profesorów tytularnych w Polsce. Kierownik Katedry Chemii Fizycznej na Wydziale Chemicznym PRz, specjalista w dziedzinie charakterystyki i optymalizacji metod ATRP. Dorobek naukowy obejmuje m.in. 82 publikacje w czasopismach z Listy Filadelfijskiej oraz patenty w US Patent Office. Łączny 5-letni Impact Factor opublikowanych prac wynosi 360, liczba cytowań – ponad 1800, a indeks Hirscha – 23 (wg Scopus). Od roku 2019 jego nazwisko znajduje się na liście 2% najczęściej cytowanych uczonych, zamieszczanej w *PLOS Biology*. Badania prowadzone przez prof. Chmielarza w czasie jego staży m.in. w USA, Włoszech, Niemczech, Danii, Hiszpanii, Grecji, Malcie i Brazylii miały istotny wkład w opracowanie strategii otrzymywania nowych polimerów o zróżnicowanej strukturze i architekturze. Dorobek w zakresie działalności dydaktycznej obejmuje opiekę w charakterze promotora nad 5 doktorantami oraz licznymi pracami inżynierskimi i magisterskimi (105 prac dyplomowych).

BIOMASA LIGNOCELULOZOWA JAKO ŹRÓDŁO KOMPONENTÓW DO SYNTEZY MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Józef T. Haponiuk, Kamila Gosz, Łukasz Piszczyk, Adam Olszewski

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Polimerów, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

Jozef.haponiuk@pg.edu.pl

Wzrasta wykorzystanie biomasy ligninocelulozowej do produkcji chemikaliów i innych materiałów do zastosowania w przemyśle polimerowym.

Spośród różnych sposobów wykorzystania biomasy technika upłynniania jest szeroko stosowaną metodą do wykorzystania biozasobów. Mechanizmy upłynniania biomasy są złożone, ponieważ wiele reakcji (fizycznych i chemicznych) zachodzi jednocześnie. Reakcje te konkurują ze sobą, a na szybkość reakcji mają wpływ warunki upłynniania takie jak temperatura, rodzaj rozpuszczalników i typ katalizatorów. Podstawowe reakcje obejmują: depolimeryzację lignocelulozy; chemiczny i termiczny rozkład monomerów poprzez rozszczepienie, dehydratację, dehydrogenację, deoksygenację i dekarboksylację, kondensację, cyklizację i polimeryzację. Jest to proces konkurencyjny dla pirolizy, ponieważ jest mniej energochłonny – eliminuje się tu etap osuszania wsadu. Upłynnianie przeprowadza się w obecności rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, w temperaturze od 250 do 450°C.

Zazwyczaj upłynnianie celulozy amorficznej i hemicelulozy przebiega bardzo szybko we wczesnych etapach procesu ze względu na amorficzną strukturę podatną na rozpuszczalniki upłynniające. Upłynnianie krystalicznej celulozy jest wolniejsze i przebiega w dalszych etapach upłynniania ze względu na gęsto upakowaną strukturę, mniej wrażliwą na działanie rozpuszczalnika. Wyższa zawartość ligniny w biomasie prowadzi do niższych konwersji i niższych wydajności biooleju, ponieważ lignina jest trudna do degradacji.

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano biokompozyty poliuretanowe z wykorzystaniem biopoliolu otrzymanego z biomasy ligninocelulozowej. Upłynniona biomasa drzewna stanowi alternatywę dla polioli pochodzenia petrochemicznego do otrzymania wybranych materiałów poliuretanowych [1–13].

Literatura

1. Gosz K., Tercjak A., Olszewski A., Haponiuk J., Piszczyk Ł.: *Material*, 2021, **14(11)**, .3138.
2. Olejnik A., Gosz K., Piszczyk Ł.: *Thermochimica Acta* 2020, 178435.
3. Gosz K., Kowalkowska-Zedler D., Haponiuk J., Piszczyk Ł.: *Wood Science and Technology* 2020, **54(1)**, 103.
4. Gosz K., Haponiuk J., Mielewczyk-Gryn A., Piszczyk Ł.: *Polymer Composites* 2019, 25267.
5. Kosmela P., Gosz K., Kazimierski P., Hejna A., Haponiuk J., Piszczyk Ł.: *Cellulose* 2019, **26(10)**, 5893.
6. Gosz K., Haponiuk J., Piszczyk Ł.: *Journal of Polymers and the Environment* 2018, **26 (9)**, 3877.
7. Gosz K., Kosmela P., Hejna A., Gajowiec G., Piszczyk Ł.: *Wood Science and Technology* 2018, **52(3)**, 599.
8. Hejna A., Kosmela P., Klein M., Gosz K., Formela K., Haponiuk J., Piszczyk Ł.: *Polymer Degradation and Stability* 2018, **152(29)**.
9. Gosz K., Kosmela P., Formela K., Hejna A., Piszczyk Ł.: *Materiały Kompozytowe* 2016, 50
10. Pat P.413790 (2015).
11. Pat P.413788 (2015).
12. Pat EP.15460078.7 (2016).
13. Pat P.420607 (2017).

Prof. Józef T. Haponiuk: jest zatrudniony na Politechnice Gdańskiej na Wydziale Chemicznym w Katedrze Technologii Polimerów, której kierownikiem był w latach 2006–2020. Jego zainteresowania badawcze obejmują recykling polimerów i gumy, poliuretany, biopolimery, mieszaniny polimerowe, kompozyty i nanokompozyty oraz analizę termiczną polimerów. Jego publikacje dostępne są w bazie Politechniki Gdańskiej: <https://mostwiedzy.pl/pl/jozef-haponiuk,4242-1/publications>.

ELASTOMERY TERMOPLASTYCZNE – WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE

Elżbieta Piesowicz^{1*}, Krzysztof Pypec^{1,2}, Izabela Irska¹, Sandra Paszkiewicz¹

¹Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 19, 71-310 Szczecin

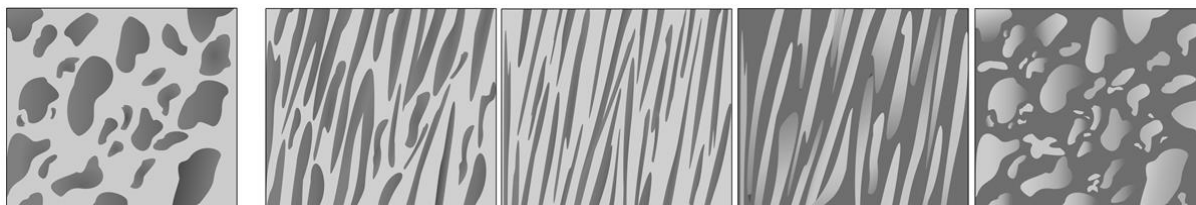
²STARGUM Stankiewicz Sp. j., ul. Ciepła 7, 73-110 Stargard

*Elzbieta.Piesowicz@zut.edu.pl

Wstęp

Elastomery termoplastyczne (TPE) znane są jako materiały wykazujące właściwości mechaniczne wulkanizowanych kauczków i właściwości przetwórcze tworzyw termoplastycznych. Wyjątkową klasę TPE stanowią dynamicznie wulkanizowane elastomery termoplastyczne (TPE-V), które otrzymano po raz pierwszy w 1962 r. Znaczący rozwój TPE-V nastąpił jednak w latach 80. XX wieku, czego efektem było opracowanie i wyprodukowanie przez firmę Monsanto pierwszego elastomeru termoplastycznego dynamicznie wulkanizowanego na bazie polipropylenu oraz kauczuku EPDM sieciowanego dynamicznie przy pomocy żywicy fenolowej o nazwie handlowej Santoprene.

Mieszanki elastomerów i polimerów termoplastycznych (TPE-V), w których elastomer występuje jako faza usieciowana, zdyspergowana w ciągłej osnowie termoplastycznej produkowane są w procesie dynamicznej wulkanizacji w stanie stopionym, w warunkach mieszania ścinającego, powyżej temperatury topnienia tworzywa termoplastycznego w mieszalnikach zamkniętych lub wylączarkach. Podczas tego procesu elastomer (kautczyk) jest selektywnie sieciowany, rozdrabniany i dyspergowany w postaci mikrofaz w termoplastycznej osnowie. Następuje zmiana morfologii materiału z dwuciągłej (charakterystycznej dla termoplastycznych elastomerów olefinowych TPE-O) na sferyczną (kropelkową) (rys. 1) [1, 2].



Rys.1. Schemat rozwoju mechanizmu struktury heterofazowej podczas dynamicznej wulkanizacji (pola jasne – kautczyk, pola ciemne – poliolefina)

Właściwości reologiczne i fizyczne tak wytworzonych materiałów zależne są od stosunku termoplast i elastomer oraz morfologii tych faz, w tym wielkości usieciowanych cząstek kauczuku zdyspergowanych w fazie termoplastycznej.

Część doświadczalna

Przedmiotem badań były mieszanki pozagatunkowego kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM) z polipropylenem o MFI 25, polipropylenem o MFI 50 lub kopolimerem etylen – octan winylu (EVA) o niskiej (17% wag.) lub wysokiej (40% wag.) zawartości jednostek octanu winylu. Kautczyk zmięczano dodatkowo przy użyciu technicznego oleju Risella X 430 (Shell) z wysokim udziałem izoparafiny o gęstości 828 kg/m³ (15°C). Mieszanki wytworzono w procesie jednoetapowym, metodą ciągłego wytłaczania. Proces prowadzono w wylączarce dwuślimakowej współbieżnej typu TM-70-HT firmy Maris (średnica ślimaka 70 mm, L/D 48), przy prędkości ślimaka 200 obr./min. Składniki mieszanki dozowano przy użyciu dozowników grawimetrycznych w następującej kolejności: zmięczony olej EPDM, granulatu odpowiedniego polimeru; stabilizator, SnCl₂ · 2H₂O; napełniacz

i układ sieciujący, zaczynając od temperatury wyższej od T_m termoplastu w pierwszej strefie i stopniowo obniżając ją do 180°C w strefie wulkanizacji. Z otrzymanych materiałów metodą wtryskiwania przygotowano próbki do badań mechanicznych.

Wyniki

Wykonane mieszanki TPE-V różniły się składem, sposób ich konstruowania podano na rysunku 2. Wyniki badań mechanicznych dla wybranych składów przedstawiono w tabeli 1.



Rys. 2. Sposób oznaczania / opisu wytworzonych mieszanek

Tabela 1. Porównanie właściwości mechanicznych mieszanek TPE-V badanych po procesach starzenia i przed starzeniem

Nr próbki	Skład	Przed starzeniem			Po starzeniu		
		R _r (MPa)	E _r (%)	H (Sh A)	R _r (MPa)	E _r (%)	H (Sh A)
1	25PP.25MFI.33O	3,44±0,08	210,88±4,37	82,8±1,4	4,02±0,07	140,66±4,59	85,6±1,2
2	25PP.25MFI.50O	1,48±0,06	373,74±9,54	71,7±0,5	1,97±0,11	299,48±9,39	78,6±2,2
3	50PP.50MFI.13O	4,33±0,17	125,30±1,59	86,7±0,7	4,92±0,25	110,20±3,74	91,3±0,5
4	25PP.50MFI.33O	1,99±0,04	350,47±4,28	74,8±1,1	2,32±0,03	241,19±7,53	78,8±0,7

Przeprowadzone badania mechaniczne próbek poddanych starzeniu przez 168 godzin w temp. 70°C wykazały, że wartości wydłużenia przy zerwaniu uległy zmniejszeniu, a twardość wzrosła. Przedstawione wyniki wskazują, że wiązania podwójne pozostałe w wulkanizacie w podwyższonej temperaturze i dostępie tlenu z powietrza ulegają utlenieniu (degradacji struktury chemicznej wulkanizatu), co pociąga za sobą m.in. pogorszenie właściwości obserwowane w statycznej próbie rozciągania.

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, grant: INNOTECH-K3/IN3/53/228403/NCBR/14 pt. „Opracowanie i przygotowanie do produkcji nowego poliolefinowego tworzywa elastomerowego na wykładziny boisk sportowych i wyroby techniczne”.

Literatura

1. Drobny J.G., *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, PDL, Norwich NY 2007.
2. Costa F.R., Dutta N.K., Choudhury N.R., Bhowmick A.K., *Current Topics in Elastomers Research*, Taylor&Francis, Boca Raton FL 2008.

Dr hab. inż. Elżbieta Piesowicz: stopień doktora nauk technicznych uzyskała w 2007 r. na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. W 2016 r. uzyskała stopień doktora habilitowanego w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Pracuje w Katedrze Technologii Materiałowych na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Specjalność – technologia polimerów. Zainteresowania: tworzywa polimerowe o właściwościach elastotermoplastycznych, nowe materiały polimerowe uzyskiwane metodą reaktywnego mieszania, nano-kompozyty polimerowe.

AKTUALNE TRENDY W ROZWOJU POROWATYCH MATERIAŁÓW POLIURETANOWYCH

Aleksander Prociak*, Maria Kurańska, Sławomir Michałowski, Elżbieta Malewska, Katarzyna Uram, Krzysztof Polaczek, Marcin Zemła, Michał Kucała

Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

**aleksander.prociak@pk.edu.pl*

Wstęp

Pianki poliuretanowe (PPUR) są wytwarzane w postaci różnorodnych materiałów porowatych, elastycznych i sztywnych, otwarto- i zamkniętokomórkowych. Duże zainteresowanie tymi materiałami wynika z szerokich możliwości ich zastosowania w tak ważnych branżach przemysłowych jak budownictwo, motoryzacja i meblarstwo. Właściwości użytkowe PPUR zależą od licznych czynników, począwszy od składu kompozycji poliuretanowej, poprzez warunki wytwarzania pianki, a skończywszy na rzeczywistych warunkach użytkowania produktu końcowego [1].

Na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat, ciągle wprowadzane są zmiany związane ze stosowanymi składnikami kompozycji poliuretanowych, a dotyczą one przede wszystkim polioli, poroforów i katalizatorów. Zmiany te wynikają zarówno ze względów ekologicznych, jak również są efektem wprowadzanych rozwiązań legislacyjnych. Konsekwencją zmian w kompozycjach poliuretanowych są różnice w przebiegu procesów spieniania oraz we właściwościach produktów końcowych [2].

W prezentowanym referacie przedstawione zostaną wyniki badań własnych oraz prowadzonych we współpracy z przemysłem, związanych z wpływem komponentów z surowców odnawialnych oraz re-polioli na wybrane właściwości użytkowe zmodyfikowanych nimi PPUR. Zaprezentowane zostaną wyniki badań wpływu m.in. kompozycji polioliowej, czynnika spieniającego, warunków pomiarowych na wybrane właściwości fizyko-mechaniczne pianek elastycznych i sztywnych.

Część doświadczalna

Przedmiotem badań zrealizowanych przez „Grupę badawczą technologii materiałów i biomateriałów poliuretanowych” na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej są PPUR otrzymane z udziałem bio-polioli z oleju rzepakowego i odpadowego oleju posmażalniczego, produktów chemolizy materiałów poliuretanowych tzw. repolioli, dodatku napełniaczy celulozowych oraz różnych poroforów. W kompozycjach do wytwarzania PPUR zastosowano wodę jako porofor chemiczny oraz cyklopentan i 1,1,1,4,4,4-heksafluoro-2-buten jako porofory fizyczne. Wszystkie PPUR otrzymano metodą jednoetapową z układów dwukomponentowych (przedmieszka polioliowa i izocyjanian). Pomiary wybranych właściwości fizyko-mechanicznych PPUR prowadzono w szerokim zakresie temperatur od -190 do +70 °C.

Wyniki

Częściowe lub całkowite zastąpienie polioli petrochemicznych bio-poliolami z oleju rzepakowego i posmażalniczego umożliwiło otrzymanie materiałów piankowych o podobnych, a w niektórych przypadkach lepszych wybranych właściwościach fizyko-mechanicznych w porównaniu do materiałów referencyjnych. Właściwości finalnych produktów zależą zarówno od rodzaju i udziału procentowego bio-polioli i re-polioli w kompozycji poliuretanowej, jak i od rodzaju zastosowanych poroforów, a także warunków użytkowania.

Opracowano technologie recyklingu surowcowego odpadowych roślinnych olejów posmażalniczych metodą syntezy chemicznej na drodze reakcji epoksydacji i otwarcia pierścieni oksiranowych oraz reakcji transestryfikacji. Otrzymane hydroksylowe pochodne oleju posmażalniczego zastosowano jako jeden z dwóch głównych komponentów do wytwarzania otwarto- i zamkniętokomórkowych pianek poliuretanowych znajdujących zastosowanie w budownictwie energooszczędnym. Opracowane kompozycje poliuretanowe, w których 100% polioliu petrochemicznego zastąpiono bio-poliiolem z oleju posmażalniczego i przetestowano je w skali przemysłowej z zadowalającym efektem.

Otrzymano sztywne pianki PUR o strukturze zamkniętokomórkowej w których 25, 50, 75 i 100% polioliu petrochemicznego zastąpiono bio-poliolami o różnej strukturze chemicznej. Otrzymane biomateriały poddano chemolizie z użyciem glikolu dietylenowego i bio-polioliu. Re-biopoliolel zastosowano w syntezie nowych porowatych biomateriałów poliuretanowych otrzymując produkty o właściwościach podobnych do materiałów poddanych chemolizie.

Modyfikacja receptury elastycznej PPUR testowanymi bio-poliolami korzystnie wpłynęła na wybrane właściwości fizyko mechaniczne (zmniejszenie gęstości pozornej, zwiększenie histerezy i współczynnika komfortu, zmniejszenie odkształcenia trwałego). produktów otrzymanych na wysokociśnieniowej linii spieniającej z użyciem folii polietylenowej jako materiału ochronnego.

Prezentowane wyniki zostały uzyskane w ramach następujących projektów:

„Rozwój biomateriałów modyfikowanych nanokrystaliczną celulozą do zastosowań termoizolacyjnych w niskich temperaturach”, projekt finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, umowa nr M - ERA.NET2/2017/2/2018;

„Opracowanie technologii recyklingu surowcowego roślinnych olejów posmażalniczych i zastosowanie otrzymanych hydroksylowych biokomponentów do wytwarzania innowacyjnych wysokoefektywnych poliuretanowych materiałów termoizolacyjnych, projekt finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, umowa nr LIDER/28/0167/L-8/16/NCBR/2017.

„Analiza możliwości chemolizy bio-materiałów poliuretanowych syntezowanych z bio-polioli o różnej strukturze chemicznej i analiza wpływu otrzymanych bio-recyklatów na proces ekspansji i właściwości nowych bio-poliuretanów”, projekt Sonata finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, umowa UMO-2021/43/D/ST5/01222.

„Prace badawczo-rozwojowe w zakresie opracowania nowej jakości produkcji elastycznych pianek poliuretanowych”, Projekt współfinansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach działania 1.2 Badanie przemysłowe, prace rozwojowe oraz ich wdrożenie Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podkarpackiego 2014 – 2020, Numer projektu: RPPK.01.02.00-18-0007/18.

Literatura

1. Polaczek K., Kurańska M., Prociak A.: *Journal of Cleaner Production*, 2022, **359**, 132107.
2. Gama N.V., Ferreira A., Barros-Timmons A.: *Materials* 2018, **11**, 1841.

Prof. dr hab. inż. Aleksander Prociak: jest zatrudniony na stanowisku profesora na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki. Obecnie, w ramach prac badawczych, realizuje projekty związane z zastosowaniem surowców odnawialnych i materiałów odpadowych do otrzymywania zarówno sztywnych, jak i elastycznych pianek poliuretanowych oraz kompozytów z ich udziałem. W ramach realizowanych badań prowadzi analizy wpływu składników kompozycji poliuretanowych na proces spieniania, strukturę i właściwości użytkowe otrzymywanych materiałów porowatych.

POLIMEROWE INNOWACJE WE WŁÓKIENNICTWIE

Michał Puchalski

Politechnika Łódzka, Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów, Instytut Materiałoznawstwa Tekstyliów i Kompozytów Polimerowych, ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź

michal.puchalski@p.lodz.pl

Polimery syntetyczne to tworzywa, które od ponad stu lat odmieniają świat i są wykorzystywane do użytku powszechnego jako lekkie, wytrzymałe i łatwo formowalne materiały, zwane tworzywami sztucznymi. Polimery syntetyczne odmieniają od lat również przemysł włókienniczy, pozwalając otrzymywać innowacyjne materiały, wśród których można wymienić poliamidowe wyroby pończosznicze [1], poliestrowe dzianiny dla potrzeb strojów sportowych [2], p-aramidowe tkaniny dla potrzeb ochron osobistych [3] czy też polipropylenowe włókniny w produkcji półmasek filtracyjnych [4]. Obecnie trudno wyobrazić sobie włókiennictwo bazujące jedynie na celulozowych czy białkowych włóknach naturalnych.

W ramach wykładu przedstawiona zostanie historia włókiennictwa w kontekście wpływu innowacji materiałowych na tę branżę przemysłu. Omówione zostaną struktury włókiennicze, które dziś są niezbędne do funkcjonowania wielu branży innych niż odzieżowa. Współczesne włókiennictwo, dzięki polimerom syntetycznym, to również produkcja materiałów dla budownictwa, meblarstwa, medycyny czy rolnictwa i ogrodnictwa.

Podobnie jak w przypadku wyrobów z tworzyw sztucznych, tak i w przypadku wyrobów włókienniczych pojawiają się również zagrożenia związane z utylizacją odpadów. Przykładowo, włókiennicze odpady rolnicze ze względu na wysoki stopień zanieczyszczeń nie kwalifikują się do recyklingu. W ostatnich latach pojawiło się komercyjne innowacyjne rozwiązanie w postaci biodegradowalnych biotworzyw, których zamknięty cykl życia sprawia minimalne oddziaływanie na środowisko. Zastąpienie polipropylenu biodegradowalnym polilaktydem w produkcji włókninowych osłon ściółkowych staje się ciekawą alternatywą, gdzie utylizacja odpadów odbywałaby się w lokalnych kompostowniach. Polilaktyd jest tylko jedną z alternatyw. Na rynku tworzyw sztucznych pojawiają się nowe biotworzywa, które stwarzają interesujące wyzwania dla współczesnych naukowców szukających ekorozwiązań w istniejących już technologiach włókienniczych, co będzie stanowić główną część prezentacji [5].

Literatura

1. Pat. USA 2130523A (1938).
2. Hassan M., Qashqary K., Hassan H.A., Shady E., Alansary M.: *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 2012, **93**, 82.
3. Struszczyk M.H., Urbaniak-Domagala W., Puszkarz A.K., Wilbik-Hałgas B., Cichecka M., Sztajnowski S., Puchalski M., Miklas M., Krucińska I.: *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 2017, **121**, 36.
4. Brochocka A., Nowak A., Majchrzycka K., Puchalski M., Sztajnowski S.: *Materials* 2020, **13(3)**, 712.
5. Krucińska I.: *Biodegradowalne wyroby włókniste*, Łódź 2014.

Dr hab. Michał Puchalski, prof. PŁ: absolwent fizyki ciała stałego Uniwersytetu Łódzkiego. Od 2010 r. pracuje na Wydziale Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów PŁ. Specjalizuje się w analizie wpływu struktury nadcząsteczkowej tworzyw polimerowych na właściwości wyrobów włókienniczych, a także zmian strukturalnych w procesie degradacji. Z zamiłowania metrolog oraz specjalista z zakresu technik analitycznych stosowanych w fizyce włókna i fizyce ciała stałego.

KOMUNIKATY SEKCYJNE

ZASTOSOWANIE KOMPOZYTÓW I MIESZANIN POLIMEROWYCH W TECHNICIE FDM. PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ W IMPLANTOLOGII

Jacek Andrzejewski^{1*}, Marcin Wątrobiński², Marek Wyleżoł³, Małgorzata Muzalewska³

¹*Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań*

²*Syntplant Sp. z o.o., ul. Rubież 46, Poznański Park Naukowo-Technologiczny, 61-612 Poznań*

³*Politechnika Śląska, Katedra Podstaw Konstrukcji Maszyn, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice*

*jacek.andrzejewski@put.poznan.pl

Wstęp

Rozwój technik druku 3D ma już ponad 30-letnią historię. Pierwsze odmiany technik przyrostowych bazowały na koncepcji wytwarzania wyrobów z żywicy światłoutwardzalnej. Prawdziwym przełomem w tej dziedzinie było opracowanie metody FDM (z ang. *fused deposition modeling*). Metoda ta pozwala na przetwórstwo polimerów termoplastycznych, co w perspektywie wykorzystania znaczenie rozszerzyło spektrum zastosowań dla druku 3D. W chwili obecnej technologie przyrostowe stały się bardzo powszechne nawet w przypadku zastosowań niekomercyjnych, często hobbystycznych, głównie ze względu na niską cenę urządzeń, jak i dostępność materiałów. Spektrum materiałów możliwych do zastosowania uległo na przestrzeni lat znacznemu poszerzeniu. Pierwotnie ze względu na przewagę zastosowań przemysłowych dominującym materiałem przetwarzanym metodą ekstruzji był kopolimer ABS. Obecnie jednak dominuje zastosowanie PLA, ze względu na niską cenę i niewymagający proces druku. Do grona popularnych polimerów zalicza się również PETG, ASA, PC/ABS oraz polimery techniczne jak PA6, PA12, PC/ABS oraz materiały wysokotemperaturowe jak PEEK oraz PEI. Ze względu na perspektywę zastosowań stwarza to możliwość prototypowania użytecznych wyrobów lub nawet uruchamiania produkcji małoseryjnej. W przypadku materiałów stosowanych obecnie w zabiegach rekonstrukcji tkanki kostnej możliwe jest zastosowanie tradycyjnej techniki, gdzie implant kości jest na stałe wszczepiony w rejon ubytku kostnego, w tym przypadku dominują implanty tytanowe, również takie wykonane technikami przyrostowymi poprzez spiekanie proszków. Obecnie jednak na popularności zyskują wyroby wykonywane w technice FDM z polimerów o właściwościach biogodnych jak PMMA lub PEEK [1–4]. Zaletą ich stosowania jest znacznie niższa masa, stosunkowo prosta metoda wytwarzania oraz niska cena w stosunku do implantów tytanowych. Drugą kategorię implantów kostnych stanowią wyroby bioresorbowalne, które podobnie jak niektóre gatunki nici chirurgicznych ulegają resorpcji w ciele pacjenta, umożliwiając wzrost naturalnej tkanki kostnej. W tej kategorii materiałów większość technik wytwarzania stosuje mieszanki na bazie PLA lub PCL, przy czym niemal zawsze są to kompozyty zawierające dodatki w postaci minerałów kościotwórczych, jak trójfosforan wapnia, hydroksyapatytu lub mieszaniny tych dwóch [5–7].

Część doświadczalna

W ramach projektu realizowanego we współpracy z ośrodkami medycznymi wykonane zostały testy kliniczne pozwalające na ocenę skuteczności zastosowania techniki druku FDM w wytwarzaniu implantów bioresorbowalnych. Dla wszystkich przeprowadzonych eksperymentów kształt wyrobu końcowego został opracowany na podstawie wyników z badania metodą tomografii komputerowej [8, 9]. Opracowana geometria odwzorowująca rejon regenerowanej kości była następnie modyfikowana w celu uwzględnienia sposobu stabilizowania implantu w tkance kostnej [10, 11]. Gotowe modele 3D wytwarzane były

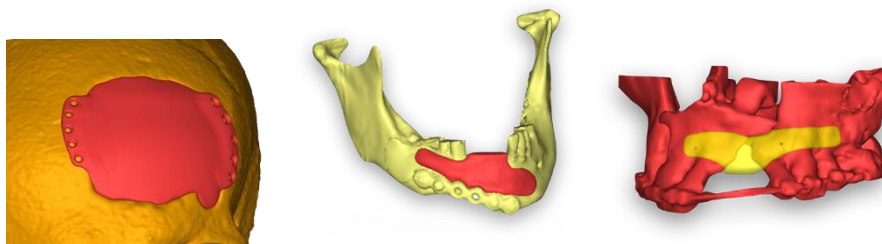
techniką FDM (rys. 1). Zależnie od wymagań stosowany był układ polimerowy na bazie kopolimeru PLDLA z dodatkiem 10% lub 20% hydroksyapatytu (HAp) lub mieszaniny hydroksyapatytu z trójfosforanem wapnia (TCP). Dobór układu zależny był od rejonu regenerowanej kości i rozmiaru wprowadzanego implantu.



Rys. 1. Proces druku implantu żuchwy oraz wygląd części po procesie (widoczne podpory)

Wyniki

Wyniki prowadzonych testów obejmują trzy zabiegi regeneracyjne, przykłady obejmują operację części czołowej czaszki, żuchwy oraz górnej szczęki. Kształt ubytku oraz implant wygenerowany za pomocą oprogramowania został przedstawiony poniżej (rys. 2).



Rys. 2. Fragment rejonu regenerowanej kości dla implantu czaszki, żuchwy oraz górnej szczęki

Praca realizowana w ramach projektu „Opracowanie zindywidualizowanych implantów biodegradowalnych do zabiegów rekonstrukcji kości” (POIR.01.01.01-00-0646/19-00) oraz z funduszy statutowych Politechniki Poznańskiej (0613/SBAD/4820).

Literatura

1. Berretta S. et al.: *Materials and Design* 2018, **139**, 141.
2. Abdel Hay J. et al.: *World Neurosurg.* 2017, **105**, 971.
3. Sharma N. et al.: *International Journal of Molecular Science* 2021, **22**, 1.
4. Msallem B. et al.: *Materials* 2022, **15**, 1970.
5. Drummer D. et al.: *Rapid Prototyping Journal* 2012, **18**, 500.
6. Szustakiewicz K. et al.: *International Journal of Molecular Science* 2021, **22**, 1.
7. Corcione C.E. et al.: *Journal of Polymer Engineering* 2017, **37**, 741.
8. Abdullah J.Y. et al.: *Applied Sciences* 2021, **11**, 7604.
9. Chamo D. et al.: *Journal of Clinical Medicine* 2020, **9**, 832.
10. Moellmann H.L. et al.: *Journal of Clinical Medicine* 2022, **11**, 2045.
11. Liao C. et al.: *Polymers* 2020, **12**, 1.

Dr hab. inż. Jacek Andrzejewski: prace badawcze autora związane są z szeroko pojętymi zagadnieniami modyfikacji układów polimerowych oraz metodami przetwarzania tworzyw sztucznych. Od początku swojej pracy naukowej jest związany z Wydziałem Inżynierii Mechanicznej Politechniki Poznańskiej, gdzie uzyskał stopień doktora habilitowanego i pracuje jako adiunkt w Instytucie Technologii Materiałów. Prace badawcze realizował również w ośrodkach zagranicznych: w Kanadzie (University of Guelph) oraz w Danii (Technical University of Denmark). Obecnie główne zainteresowania naukowe związane są z opracowaniem nowych materiałów przeznaczonych do przetwórstwa technikami przyrostowymi.

ZASTOSOWANIE PRZEDŁUŻACZY ŁAŃCUCHÓW DO STABILIZACJI ODPADOWEGO POLILAKTYDU FORMOWANEGO W PROCESIE ODLEWANIA ROTACYJNEGO

Mateusz Barczewski^{1*}, Joanna Aniśko¹, Aleksander Hejna¹, Mariusz Marć², Marta Safandowska³, Krzysztof Lewandowski⁴, Zaida Ortega⁵, Patryk Mietliński⁶, Jacek Andrzejewski¹

¹Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań

²Politechnika Gdańska, Katedra Chemii Analitycznej, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

³Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, Dział Nanomateriałów Polimerowych, ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

⁴Politechnika Bydgoska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

⁵Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Departamento de Ingeniería de Procesos Edificio de Ingenierías, Campus Universitario de Tafira Baja, 35017, Las Palmas 5, Hiszpania

⁶Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Mechanicznej, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań

*mateusz.barczewski@put.poznan.pl

Wstęp

Polilaktyd (PLA) jest termoplastycznym polimerem biodegradowalnym, którego powszechne zastosowanie w praktyce przemysłowej wynika w głównej mierze z dobrych właściwości użytkowych i przetwórczych oraz dużej dostępności w porównaniu z innymi biopolimerami [1]. Od wielu lat opracowywane są nowe metody modyfikacji PLA, które pozwalają dostosować jego właściwości do przetwarzania przy użyciu wysokowydajnych metod kształtowania [2]. Obecnie najczęściej modyfikacje struktury PLA prowadzi się poprzez wprowadzenie nukleantów heterogenicznych w celu zwiększenia krystaliczności polimeru lub przez zastosowanie przedłużaczy łańcuchów pozwalających na zwiększenie masy cząsteczkowej polimeru [3–5]. Rosnący udział polilaktydu w rynku materiałów opakowaniowych powoduje dodatkowe ryzyka związane z jego późniejszym zagospodarowaniem [1]. O ile poużytkowe produkty z PLA mogą być utylizowane w przemysłowych procesach kompostowania, to zastosowanie polimeru biodegradowalnego charakteryzującego się wysoką ceną, jako materiału jednorazowego użytku, budzi sporo zastrzeżeń z punktu widzenia bilansu energetycznego i założeń Gospodarki o Obiegu Zamkniętym. W ramach przeprowadzonych prac określono możliwości zastosowania odpadów pokonsumpcyjnych w postaci termoformowanych naczyń jednorazowych z polilaktydu jako surowca do kształtowania wyrobów w procesie odlewania rotacyjnego. Biorąc pod uwagę niejednorodną strukturę materiałów odpadowych oraz zróżnicowaną strukturę zastosowanych polimerów, podjęto próbę zastosowania przedłużaczy łańcuchowych do poprawy właściwości przetwórczych odpadowego PLA.

Część doświadczalna

Polilaktyd (PLA) otrzymano z rozdrobnionych jednorazowych kubków o pojemności 0,5 dm³ (PAPSTAR Kall, Niemcy). Uzyskany przemiał polimerowy charakteryzował się wskaźnikiem szybkości płynięcia (MFI) 15,1 g/10 min (210°C; 2,16 kg). Do modyfikacji PLA zastosowano trzy przedłużacze łańcucha: kopolimer poli(styren-akryl-ko-metakrylan glicydylu) Joncryl[®] ADR-4368c (BASF) (**J**), bis(2,6-diizopropylfenylo)karbodiimid Bioadimide[®] 100 (Lanxess) (**KI**) i 4,4'-diizocyjanian difenylometylenu (**MDI**) (Sigma Aldrich) w zawartości 0,3% mas. (**J**) i 2% mas. (**KI**, **MDI**).

Mieszanie w stanie stopionym PLA z modyfikatorami przeprowadzono za pomocą współbieżnej wylączarki dwuślimakowej Zamak EHD 16.2 (190°C, 50 obr./min). Wytłoczone granulowano, a następnie rozdrabniano kriogenicznie w ultraodśrodkowym młynie Retsch ZM200 wyposażonym w sito tnące 800 µm. Mikrogranulat poddano kształtowaniu na

wrzecionowej maszynie do odlewania rotacyjnego Remo Graf, stosując stalowe formy o wymiarach 185x60x60 mm, obracające się ze stosunkiem prędkości 3:1 w dwóch osiach, przy masie wsadu 120 g i temperaturze pieca 230°C. Produkty ogrzewano przez 20 minut i schładzano, stosując wymuszony obieg powietrza.

Wyniki

Zastosowanie przedłużaczy łańcuchowych do modyfikacji odpadowego PLA pozwoliło na jego powtórne przetworzenie w procesie odlewania rotacyjnego, przy jednoczesnym ograniczeniu wad wynikających ze zjawisk degradacyjnych występujących w trakcie formowania. Zweryfikowano możliwości zastosowania trzech różnych przedłużaczy łańcucha w różny sposób oddziałujących na ośnoję polimerową, a także oceniono ich skuteczność w wymagających warunkach przetwórczych (długa ekspozycja na podwyższoną temperaturę w warunkach utleniających), przeprowadzając strukturalnie skorelowaną analizę właściwości i jakości finalnych produktów w postaci cienkościennych pojemników.

Analiza struktury wyrobów wykonana metodą tomografii komputerowej 3D wykazała, że dodatek (J) i (KI) pozwala na istotną poprawę struktury finalnych produktów (zmniejszona ilość porów oraz jednorodność grubości ścianek). Jednocześnie odnotowano niezadowalające efekty oddziaływania (MDI), bowiem wyroby wytworzone z PLA modyfikowanego diizocyjanianem zawierały znaczną ilość defektów strukturalnych, podobnie jak w przypadku niemodyfikowanego PLA. Na podstawie wyników analizy reologicznej, spektroskopowej i termicznej stwierdzono, że w przypadku PLA modyfikowanego (J) i (MDI) uzyskano rozgałęzioną strukturę usieciowaną polimeru. Dodatek (KI) nie spowodował znaczących zmian w strukturze polimeru, zwiększając jedynie masę cząsteczkową PLA bez powstania długich rozgałęzień bocznych i pozwalając ograniczać niekorzystne zjawiska wynikające z degradacji termooksydacyjnej i hydrolitycznej podczas formowania. W efekcie wykazano, że dodatek (KI) zwiększa stabilność procesową PLA podczas kolejnych cykli kształtowania w stanie stopionym bez pogarszania jego właściwości przetwórczych, skutecznie zmniejszając skutki zjawisk degradacyjnych podczas długiego czasu cyklu procesu formowania rotacyjnego.

Literatura

1. Aniśko J., Barczewski M.: *Advances in Science and Technology Research Journal* 2021, **15**, 9.
2. Ranakoti L., Gangil B., Mishra S.K., Singh T., Sharma S., Ilyas R.A., El-Khatib S.: *Materials* 2022, **15**, 4312.
3. Coltelli M.B., Bertolini A., Aliotta L., Gigante V., Vannozzi A., Lazzeri A.: *Polymers* 2022, **13**, 3050.
4. Dong W., Zou B., Yan Y., Ma P., Chen M.: *International Journal of Molecular Science* 2013, **14**, 20189.
5. Kovalcik A., Pérez-Camargo R.A., Fürst C., Kucharczyk P., Müller A.J.: *Polymer. Degradation and Stability* 2017, **142**, 244.

Dr hab. inż. Mateusz Barczewski, prof. PP: jest pracownikiem w Zakładzie Tworzyw Sztucznych Instytutu Technologii Materiałów na Wydziale Inżynierii Mechanicznej Politechniki Poznańskiej, w ramach realizowanej tematyki badawczej podejmuje prace w zakresie modyfikacji i wytwarzania kompozytów polimerowych, ze szczególnym uwzględnieniem zjawisk degradacyjnych występujących w trakcie procesów przetwarzania.

GOSPODARKA CYRKULARNA TWORZYW SZTUCZNYCH W PRZEMYSŁE MOTORYZACYJNYM

Dorota Czarnecka-Komorowska^{1*}, Swain Chandra², Bogdan Kopec², Jacek Borowski³

¹Poznan University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Institute of Materials, Polymer Processing Division, Piotrowo 3 Street, 60-965 Poznan, Poland

²NovoTech Sp. Z o.o, Aleja Milenijna 15, Kostrzyn nad Odrą, Poland

³Research Network Łukasiewicz, Metal Forming Institute, Jana Pawła II Street 14, 61-139 Poznan, Poland

*Dorota.Czarnecka-Komorowska@put.poznan.pl

Wstęp

Transformacje energetyczno-materiałowe w ostatnim czasie istotnie wpłynęły na zmiany w obszarze przetwórstwa tworzyw polimerowych. Zmiany te dotyczą m.in. przejścia z modelu liniowego (ang. *take-make-waste*) na model gospodarki cyrkularnej (ang. *circular economy*) [1, 2], który zakłada produkcję nowych wyrobów z surowców pochodzących z odzysku, w tym z recyklingu mechanicznego [3]. Zatem stosowanie technologii recyklingu opartej na powtórным wykorzystaniu tworzyw sztucznych pozwoli ograniczyć ilość odpadów polimerowych, ale także zmniejszyć ilość surowców naturalnych i energii potrzebnej do ich wytworzenia [4]. Celem pracy jest opracowanie technologii wytwarzania regranulatów polietylenowych z opadów poprodukcyjnych o zdefiniowanych właściwościach mechanicznych do zastosowań w branży motoryzacyjnej.

Część doświadczalna

W artykule opracowano parametry technologiczne procesu wytłaczania arkuszy z polietylenu pierwotnego (PE) i jego mieszanin z różną zawartością procentową recyklatu (rPE). Recyklat polietylenu pochodził z rozdrobnionych odpadów poprodukcyjnych z firmy Novotech Kostrzyn nad Odrą. Arkusze płyt na bazie recyklatów wykonano technologią wytłaczania z kalandrowaniem, z których następnie wycięto znormalizowane kształtki badawcze do badań mechanicznych i użytkowych. Część próbek poddano badaniom odporności na starzenie oraz odporności na wysokie i niskie temperatury. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że opracowana mieszanina na bazie wtórnego polietylenu pozwala na wytworzenie nowych wyrobów motoryzacyjnych, tj. chłapaczy samochodowych [5] spełniających wymagania wytrzymałościowe w zakresie wytrzymałości na rozciąganie na poziomie 20 MPa i uderzenia 40 kJ/m². Pokazano, że mieszaniny polimerowe z 40% zawartością recyklatów wykazują odporność na procesy przyspieszonego starzenia, co pozwala na użytkowanie ich w różnych warunkach eksploatacyjnych. Ponadto nowe materiały charakteryzują się pozytywnym wpływem na środowisko dzięki większemu niż dotychczas wykorzystaniu w mieszaninie stosowanej do produkcji chłapaczy z tworzyw pochodzących z recyklingu materiałowego i nadających się do ponownego użycia, szczególnie recyklatu polietylenu.

Badania były finansowane w ramach projektu NCBiR pt. „Opracowanie rozwiązania systemu chłapaczy w samochodach ciężarowych i autobusach w oparciu o innowacyjne rozwiązanie zapobiegające gromadzeniu się śniegu i błota pośniegowego, zwiększające bezpieczeństwo użytkowników dróg” Program Operacyjny Inteligentny Rozwój 2014-2020 POIR.01.02.00-00-0059/18 oraz przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Polsce.

Literatura

1. Ballestar R. Pradas, C. Carrillo-Navarrete F. Cañavate J. Colom, X.: *Polymers* 2022, **14**, 754.
2. Czarnecka-Komorowska D., Wiszumirska K.: *Polimery* 2020, **65**, 8.
3. Czarnecka-Komorowska D., Nowak-Grzebyta J., Gawdzińska K., Mysiukiewicz O., Tomasik M.: *Polymers* 2021, **13**.

4. Czarnecka-Komorowska D., Kanciak W., Barczewski M. Barczewski R., Regulski R., Sędziak D., Jędryczka C.: *Polymers* 2021, **13**, 3845.
5. Pat PL423665A1 (2022).

Dr hab. inż. Dorota Czarnecka-Komorowska, prof. PP: tematyka badawcza Autorki dotyczy głównie procesów recyklingu mechanicznego i organicznego materiałów polimerowych, modyfikacji właściwości i struktury regranulatów oraz aplikacji surowców wtórnych do produkcji wyrobów konstrukcyjnych i opakowaniowych. Autorka prowadzi prace w zakresie zrównoważonej gospodarki cyrkularnej, począwszy od projektowania środowiskowego wyrobów, poprzez czystsze wytwarzanie, po innowacje w recyklingu. Specjalizuje się w procesach szeroko pojętej separacji i segregacji zmieszanych odpadów z tworzyw sztucznych.

DIMETYLOFOSFORAN WAPNIA – POLIMER HYBRYDOWY NUKLEUJĄCY FAZĘ BETA IZOTAKTYCZNEGO POLIPROPYLENU

Maciej Dębowski^{1*}, Zbigniew Florjańczyk¹, Maciej Dranka¹, Andrzej Ostrowski¹, Mateusz Kullas², Krystyna Czaja², Beata Sacher-Majewska², Marcin Bączek³

¹Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

²Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole

³Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała

*maciej.debowski@pw.edu.pl

Wstęp

Nukleanty stanowią ważną grupę dodatków wprowadzanych do polimerów; zwiększają szybkość krystalizacji, a także sprzyjają powstawaniu dużych ilości krystalitów o mniejszych rozmiarach, co przekłada się na poprawę właściwości optycznych oraz parametrów mechanicznych kompozycji polimerowych. Na poziomie molekularnym nukleant może także promować konkretny sposób uporządkowania makrołańcuchów danego związku wielkocząsteczkowego [1]. Przykładem takiego polimeru jest izotaktyczny polipropylen (iPP), którego faza krystaliczna może występować w kilku odmianach polimorficznych [2].

W zależności od rodzaju oraz zawartości poszczególnych polimorfów próbki iPP mogą różnić się właściwościami, w szczególności parametrami mechanicznymi [3]. Chociaż w standardowych warunkach iPP krystalizuje w układzie jednoskośnym (odmiana α iPP), intensywnie poszukuje się nukleantów umożliwiających otrzymywanie metastabilnej odmiany β iPP (β -iPP) charakteryzującej się m.in. lepszymi właściwościami termicznymi, poprawioną udarnością i odpornością na rozdarcie oraz zwiększoną plastycznością. Mechanizm odpowiedzialny za zarodkowanie oraz wzrost fazy β -iPP nie został jeszcze dokładnie poznany, ale najczęściej jako źródło proponowany jest proces krystalizacji epitaksjalnej indukowanej poprzez przestrzenne dopasowanie (w płaszczyźnie ich kontaktu) sieci krystalicznych nukleanta i β -iPP [1]. Do znanych dodatków nukleujących β -iPP można zaliczyć szereg związków organicznych (np. pochodne akrydonu, bis- i trisamidy, sole kwasów mono- i dikarboksylowych) lub nieorganicznych (np. tlenki i sole tytanu, glinu i cynku), a także minerały (np. glinokrzemiany, haloizyt) [4] – jak dotąd nie ma doniesień literaturowych o zastosowaniu w tej roli diorganofosforanów wapnia.

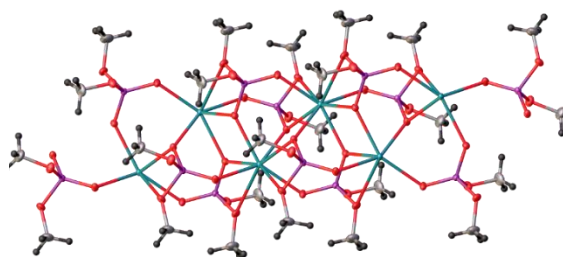
Część doświadczalna

Bis(dimetylofosforan) wapnia (CaDMP) otrzymano w reakcji CaCO_3 (99%, Sigma–Aldrich) z fosforanem trimetylu ($\geq 98\%$, Merck). Kompozyty iPP (Moplen HF501N, LyondellBasell) zostały przygotowane na bazie przedmieszki zawierającej 20% wag. CaDMP (reometr HAAKE PolyLab, Thermo Fisher Scientific) rozcieńczonej iPP do zakładanej zawartości CaDMP w laboratoryjnej wylączarce dwuślimakowej (IM-15, ZAMAK) sprzężonej z wtryskarką laboratoryjną (IMM-15n, ZAMAK).

Wyniki

Wyniki analizy elementarnej, pomiarów spektroskopowych i rentgenograficznych wykazały, że CaDMP stanowi przykład nieorganiczno-organicznego polimeru hybrydowego o architekturze molekularnej typu 1D i wzorze sumarycznym $\text{Ca}[\text{O}_2\text{P}(\text{OCH}_3)_2]_2$. Struktura polimeryczna powstaje w wyniku połączenia sąsiadujących ze sobą 8-koordynacyjnych jonów

Ca^{2+} mostkami tworzonymi przez trójkleszczowe ligandy dimetylofosforanowe (DMP); pojedynczy jon Ca^{2+} otoczony jest przez tleny 6 ligandów DMP, w których 1 grupa metoksylova pozostaje nieskoordynowaną i funkcjonuje jako podstawnik separujący sąsiadujące ze sobą łańcuchy CaDMP (rys. 1) – łańcuchy te organizują się w drobiny o kształcie prętów i heksagonalnym przekroju (analiza SEM). Pomiary TGA wskazują, że przy dostępie powietrza CaDMP jest stabilny termicznie do temperatury 260–294°C (zależnie od przyjętego kryterium początku termolizy), natomiast w atmosferze argonu związek ten zaczyna rozkładać się w temperaturach niższych o 8–12°C, uwalniając do fazy gazowej szereg lotnych drobin tlenofosforowych o potencjalnych właściwościach niepalniących (analiza produktów gazowych metodą kwadropolowej spektrometrii masowej).



Rys. 1. Budowa pojedynczego łańcucha CaDMP

Pomiary metodą DSC oraz WAXS wykazały, że w kompozytach iPP zawierających do 5% wag. CaDMP obecne są domeny krystaliczne β -iPP (względny udział krystalitów β -iPP wahał się w zakresie 0,57–0,70) – ich powstawanie można wytłumaczyć zjawiskiem epitaksji. W przeprowadzonych testach rozciągania osiowego badane układy kompozytowe charakteryzowały się wytrzymałością (R_m) porównywalną z samym iPP, jednocześnie ich wydłużenie przy zerwaniu ($\epsilon_{\max}$) ulegało znacznemu zwiększeniu; kompozyty te odznaczały się też wyższą udarnością (IS) – wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki pomiarów parametrów mechanicznych kompozytów iPP z dodatkiem 0,2–1%_{wag} CaDMP

Zawartość CaDMP [% _{wag}]	0	0,2	0,5	1,0
R_m^* [MPa]	37,7±0,5	36,7±0,6	36,4±2,5	36,1±2,5
$\epsilon_{\max}^*$ [%]	37±8	280±56	517±51	190±71
IS* [kJ/m ²]	5,57±0,18	7,78±0,14	7,58±0,46	7,26±0,61

* R_m – wytrzymałość na rozciąganie, $\epsilon_{\max}$ – wydłużenie przy zerwaniu w teście rozciągania, IS – udarność

Praca realizowana w ramach projektu „Polimery hybrydowe utworzone z organicznych fosforanów cynku, wapnia i magnezu: synteza, struktura, właściwości i zastosowanie w kompozytach polimerowych” (OPUS 11, projekt nr 2016/21/B/ST5/00126)

Literatura

1. Piorkowska E., Rutledge G.C.: *Handbook of Polymer Crystallization*, John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, USA 2013.
2. Karger-Kocsis J., Bárány T.: *Polypropylene Handbook*, Springer, Cham, Switzerland 2019.
3. Nitta K.H., Takashima T.: *Polypropylene – Polymerization and Characterization of Mechanical and Thermal Properties*, , United Kingdom 2018.
4. Papageorgiou D.G., Chrissafis K., Bikiaris D.N.: *Polymer Reviews* 2015, 55, 596.

Dr inż. Maciej Dębowski: stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii uzyskał w 2008 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, na którym jest zatrudniony jako adiunkt naukowo-badawczy. W swojej pracy badawczej zajmuje się syntezą oraz analizą właściwości polimerów hybrydowych tworzących cząstki typu 1D lub 2D i bazujących na nich (nano)kompozytów; procesami krystalizacji polimerów; aplikacją polimerów hybrydowych jako nukleantów polimerów oraz ich zastosowaniem w syntezie materiałów funkcjonalnych.

KOMPOZYCJE POLIOLEFINOWE DO PRODUKCJI RUR TERMOKURCZLIWYCH

Józef T. Haponiuk^{1,2*}, Izabela Rafalska², Karol Fifielski², Natalia Fierek²

¹Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Polimerów, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk.

²Radpol SA, ul. Batorego 14, 77-300 Czluchów

* jozef.haponiuk@pg.edu.pl

Badane mieszanki poliolefinowe uniepalnione są przeznaczone do produkcji w Radpol S.A. wyrobów termokurczliwych [1]. Mieszanki zawierają poliolefiny, takie jak PE i EVA, dodatki uniepalniające, aktywatory sieciowania, kompatybilizatory, stabilizatory przeciwutleniające oraz pigmenty wpływające na właściwości mechaniczne i termiczne produktu.

Kompozycje poliolefinowe wytworzono na laboratoryjnej linii do przetwórstwa tworzyw sztucznych z ekstruderem laboratoryjnym firmy Brabender z 4 podajnikami wagowo-grawimetrycznymi i granulatorem o wydajności do 10 kg na godzinę.

W wyniku doboru składu mieszanek uzyskano produkt poliolefinowy o podwyższonej odporności termicznej, odporności na procesy starzenia, bezhalogenowy, o wysokiej odporności na płomień, spełniający wymagania:

- minimalna wytrzymałość na zerwanie 7,0 MPa,
- wydłużenie przy zerwaniu min 200%,
- indeks tlenowy OI min 32%,
- czas indukcji utleniania OIT min 360 min.

W procesie technologicznym, wykorzystującym opracowane kompozycje poliolefinowe, wytłaczane są rury o różnej średnicy, które w kolejnym etapie są sieciowane radiacyjnie wiązką wysokoenergetycznych elektronów, przez co uzyskuje się trójwymiarową strukturę sieci polimerowej, odpowiedzialną za pamięć kształtu wyrobów termokurczliwych.

Praca realizowana w ramach projektu pt. „Opracowanie i wdrożenie technologii wytwarzania innowacyjnych polimerowych rur termokurczliwych sieciowanych radiacyjnie, wykonanych z materiałów polimerowych o podwyższonej odporności termicznej, odpornych na procesy starzenia, z bezhalogenowymi opóźniaczami rozprzestrzeniania płomienia, niskiej emisji dymów oraz współczynnika skurczu 2:1;3:1;4:1” Numer projektu POIR. 01.01.01-00-0104/18-00

Literatura

1. <https://www.radpol.eu/en/products>.
2. Sanchez-Olivares G., Sanchez-Solis A., Manero O., Pérez-Chávez R., Jaramillo M., Alongi J., Carosio F.: *Materials* 2019, **12**, 2393.

Prof. Józef T. Haponiuk: jest zatrudniony na Politechnice Gdańskiej na Wydziale Chemicznym w Katedrze Technologii Polimerów, której kierownikiem był w latach 2006–2020. Jego zainteresowania badawcze obejmują recykling polimerów i gumy, poliuretany, biopolimery, mieszaniny polimerowe, kompozyty i nanokompozyty oraz analizę termiczną polimerów. Jego publikacje dostępne są w bazie Politechniki Gdańskiej: <https://mostwiedzy.pl/pl/jozef-haponiuk,4242-1/publications>

NOWA KATALITYCZNA METODA SYNTEZY FUNKCJONALIZOWANYCH POLIOLEFIN

Rafał Januszewski^{*1,2}, Bartosz Orwat^{2,3}, Michał Dutkiewicz⁴, Ireneusz Kownacki^{1,2}

¹Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

²Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań

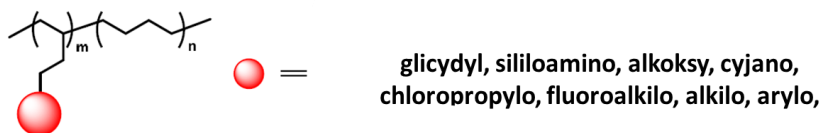
³Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź

⁴Poznański Park Naukowo-Technologiczny, Fundacja Uniwersytetu im. Adam Mickiewicza w Poznaniu, ul Rubież 46, 61-612, Poznań

*r.janusz@amu.edu.pl

Materiały polimerowe stały się nieodzownym elementem naszego życia dzięki możliwości precyzyjnego projektowania ich właściwości [1]. Polimerami o znaczeniu przemysłowym są poliolefiny, spośród których należy wyróżnić polietylen (PE) i polipropylen (PP) charakteryzujące się obojętnością biologiczną, dobrą stabilnością termiczną czy łatwością w przetwarzaniu. Poliolefiny składają się wyłącznie z atomów węgla i wodoru przez co są hydrofobowe, a brak grup organicznych skutkuje tym, że wykazują one słabe powinowactwo do materiałów polarnych i związków nieorganicznych, co ogranicza ich szersze zastosowanie. Głównym czynnikiem determinującym właściwości materiału polimerowego jest obecność grup funkcyjnych w jego strukturze. W związku z powyższym wbudowanie organicznych / metaloorganicznych grup funkcyjnych do łańcuchów poliolefinowych będzie miało istotne implikacje na ich właściwości oraz może uczynić niniejsze materiały bardziej wszechstronnymi o potencjale szerszego zastosowania. Niestety, klasyczna kopolimeryzacja olefin z polarnymi komonomerami jest zazwyczaj nieefektywna ze względu na dezaktywację katalizatora, wynikającą z koordynacji zasad Lewisa do centrum metalicznego. Z kolei bezpośrednia modyfikacja poliolefin w wyniku aktywacji wiązań C(sp³)-H jest trudna do przeprowadzenia ze względu na wysoką energię wiązania, co wymaga zastosowania wysokich stężeń katalizatorów. Ponadto opracowane dotychczas procesy postpolimeryzacyjne są ograniczone co do zakresu stosowanych substratów [2–4]. W związku z powyższym konieczne jest opracowanie uniwersalnej metodologii, umożliwiającej w selektywny sposób wbudowanie atrakcyjnych grup funkcyjnych do łańcuchów poliolefinowych.

W niniejszej prezentacji zostanie przedstawiona alternatywna metoda syntezy organofunkcjonalizowanych poliolefin z wykorzystaniem polibutadienu jako substratu. Polibutadien jest tanim i powszechnie dostępnym surowcem, który ulega łatwej funkcjonalizacji dzięki obecności wiązań podwójnych węgiel–węgiel, co wykorzystano w opracowanym szlaku syntetycznym, modyfikując polimer za pomocą reakcji katalitycznych w układzie *one-pot* [5].



Rys. 1. Wzór ogólny organofunkcjonalizowanych poliolefin

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki, projekt Sonatina 3 UMO-2019/32/C/ST4/00178.

Literatura

1. Kaminsky W.: *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I.*, Springer, Berlin 2013.

2. Boenigk N.K., Hillmyer M.A.: *Chemical Society Reviews* 2005, **34**, 267.
3. Plummer C.M., Li L., Chen Y.: *Polymer Chemistry* 2020, **11**, 6862.
4. Rodriguez G.M., Diaz-Requejo M.M., Perez P.J.: *Macromolecules* 2021, **54**, 4971.
5. Zgł. Pat. P.443126.

Dr Rafał Januszewski: doktorat obronił w 2019 r. pod promotorstwem prof. dr. hab. Bogdana Marcińca, uczestnik programu „*Synthos generation*” (2014–2019), obecnie zatrudniony jako adiunkt na Wydziale Chemii UAM, współautor 37 publikacji naukowych, kierownik dwóch grantów finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki. Zainteresowania badawcze: chemia krzemu, kataliza metaloorganiczna, chemia polimerów, chemia fosfazenów, postpolimeryzacja, niehalogenowe antypireny, silseskwioxany.

ZASTOSOWANIE SUBSTANCJI NATURALNYCH I ODPADOWYCH JAKO AKTYWNYCH SKŁADNIKÓW BEZHAŁOGENOWYCH ANTYPIRENÓW PĘCZNIEJĄCYCH

Michał Kędzierski*, Elżbieta Zakrzewska, Dorota Kijowska, Piotr Jankowski

Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 12, 01-793 Warszawa

**Michal.Kedzierski@ichp.pl*

Wstęp

W ostatnich latach wiele prac badawczych jest poświęconych zastosowaniu surowców odnawialnych jako składników układów ograniczających palność tworzyw sztucznych [1–3]. Naturalne substancje bogate w grupy hydroksylowe np. skrobia, lignina i celuloza mogą być stosowane jako czynniki karbonizujące w antypirenach pęczniejących (IFR). W przypadku surowców zawierających podstawniki aminowe (chityna, chitozan) związki azotu powstające w wyniku ich rozkładu mogą w układach IFR pełnić funkcję poroforów [4]. Interesujące wydaje się też użycie jako komponentów antypirenów trudno przetwarzalnych odpadów żywic termoutwardzalnych (melaminowych, fenolowych). Melamina zawierająca 66% wag. azotu jest często stosowana jako porofor w pęczniejących opóźniaczach palenia. Z kolei żywice fenolowe wykazują wysoką zawartość węgla i wydajność zwęglania. Istnieją doniesienia o próbach zastosowania zmielonych pianek fenolowych i melaminowych jako czynników zmniejszających palność drewna i pianek poliuretanowych [5, 6].

Celem naszej pracy była próba wykorzystania surowców naturalnych (wiórów drzewnych, chitozanu i chityny, a także produktów ich modyfikacji za pomocą związków azotu i fosforu) oraz odpadów tworzyw termoutwardzalnych (utwardzona żywica fenolowa, tłoczywo melaminowe) jako komponentów antypirenów pęczniejących zastępujących tradycyjnie stosowany czynnik karbonizujący (pentaerytrytol) w uniepalnianiu polipropylenu.

Część doświadczalna

Jako bazowy układ antypirenów zastosowano polifosforan amonowy (APP) – pentaerytrytol (PER) – hydroksycynian cynku (ZHS) w stosunku wagowym 12.8 : 8.6 : 0.7 dodawany do polipropylenu tak, żeby uzyskać kompozyt zawierający od 15 do 25 phr środka uniepalniającego. Kompozycje antypirenów z polipropylenem otrzymywano przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej ze ślimakami współbieżnymi Thermo Haake 16–25D, z pięcioma strefami grzejnymi, o średnicy ślimaków 16 mm i długości układu uplastyczniającego 25D. Efektywność działania antypirenów oceniano na podstawie oznaczenia wartości wskaźnika tlenowego zgodnie z normą ISO 4589-2. Wyniki przedstawiono na rysunku 1.

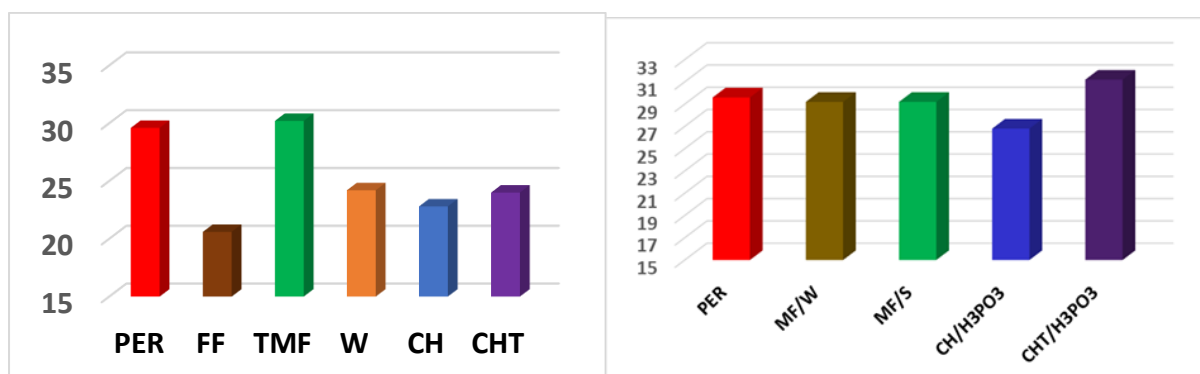
Wyniki badań

Zastąpienie za pomocą wiórów drzewnych połowy masy pentaerytrytolu w układzie APP-PER-ZHS pozwala uzyskać wskaźnik tlenowy $OI = 24,2\%$ dla kompozycji polipropylenu zawierającej 22 phr uniepalniacza. W przypadku użycia chityny i chitozanu uzyskano OI równy odpowiednio 24,0 i 22,8%. Zwiększanie udziału dodatku naturalnego do 75 i 100% (całkowite zastąpienie PER) powoduje wyraźne zmniejszenie efektywności układu IFR – spadek wartości OI do poziomu 21 lub mniej).

Wysoki stopień uniepalnienia PP (OI powyżej 29) można osiągnąć przy 22 phr uniepalniacza zawierającego od 12 do 20% wag. zmielonych wiórów drzewnych klejonych żywicą melaminową (MF/W). Najwyższe wartości OI osiągnięto, stosując żywicę

modyfikowaną dodatkiem sacharozy (MF/S). Stwierdzono, że wprowadzając do układu APP-PER-ZHS od 20 do 44% wag. zmielonego odpadu tłoczywa MF (zastępującego część APP i PER), można uzyskać polipropylen uniepalniony na poziomie OI od 25 do 31% (przy zawartości uniepalniacza odpowiednio 18 i 25 phr).

Poddając chitynę i chitozan dodatkowej modyfikacji za pomocą kwasu fosfonowego, uzyskuje się produkty, które zastępując połowę masy PER w kompozycji polipropylenu z antypirenem pęczniejącym, pozwalają osiągnąć wysokie wartości wskaźnika tlenowego od 26,8 do 31,2%. Uzyskane wstępne wyniki wskazują na potencjał aplikacyjny naturalnych surowców polihydroksylowych oraz odpadów tworzyw melaminowych (w tym płyt wiórowych klejonych żywicą) w układach ograniczających palność tworzyw sztucznych.



Rys. 1. Wskaźnik tlenowy kompozycji PP zawierających 22% wag. układu antypirenów APP:PER:ZHS, w której 50% PER zastąpiono produktem odnawialnym lub odpadowym (PER – pentaerytrytol, FF – żywica fenolowa, TMF – tłoczywo melaminowe, W – wióry drzewne, CH – chitozan, CHT – chityna, MF/W – drewno + żywica MF, MF/S żywica MF modyfikowana sacharozą, chitozan CH i chityna CHT modyfikowane kwasem fosfonowym H_3PO_3)

Praca realizowana w ramach subwencji Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Chemii Przemysłowej

Literatura

1. Hobbs C.E.: *Polymers* 2019, **11**, 224.
2. Costes L., Laoutid F., Brohez S., Dubois P.: *Materials Science & Engineering Reports* 2017, **117**, 1.
3. Villamil Watson D.A., Schiraldi D.A.: *Polymers* 2020, **12**, 849.
4. Xiao Y.Y., Zheng X., Wang Z.J., Chen Z.Xu.: *Journal of Applied Polymer Science*. 2014, **131**, 40845.
5. Zhang L., Liang S., Chen Z.: *Construction and Building Materials* 2018, **168**, 1.
6. Wang X., Shi Y., Liu Y. et al.: *Journal of Polymer Research* 2019, **26**, 57.

Dr inż. Michał Kędzierski: pracuje jako główny specjalista w Grupie Badawczej Technologii Polimerów w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego. Jest autorem i współautorem 21 publikacji naukowych i 5 patentów. Jego zainteresowania obejmują syntezę i modyfikację żywic utwardzalnych, technologię materiałów powłokowych, uniepalnianie polimerów oraz nanokompozyty polimerowe na bazie warstwowych materiałów nieorganicznych.

MATY POLIMEROWE NA BAZIE BIODEGRADOWALNYCH POLIESTRÓW

Aleksandra Korbut^{1*}, Sonia Zielińska¹, Paweł Piszko¹, Małgorzata Gazińska¹, Marcin Włodarczyk², Aleksandra Szwed-Georgiou², Karolina Rudnicka², Przemysław Płociński², Agnieszka Sobczak-Kupiec³, Paulina Tymowicz-Grzyb⁴, Monika Biernat⁴, Konrad Szustakiewicz¹.

¹*Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Polimerów, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

²*Uniwersytet Łódzki, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Instytut Mikrobiologii, Biotechnologii i Immunologii, Katedra Immunologii i Biologii Infekcyjnej, ul. Banacha 12/16, 90-237 Łódź*

³*Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Podchorążych 1, 30-084 Kraków*

⁴*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, ul. Postępu 9, 02-676 Warszawa*

*aleksandra.korbut@pwr.edu.pl

Wstęp

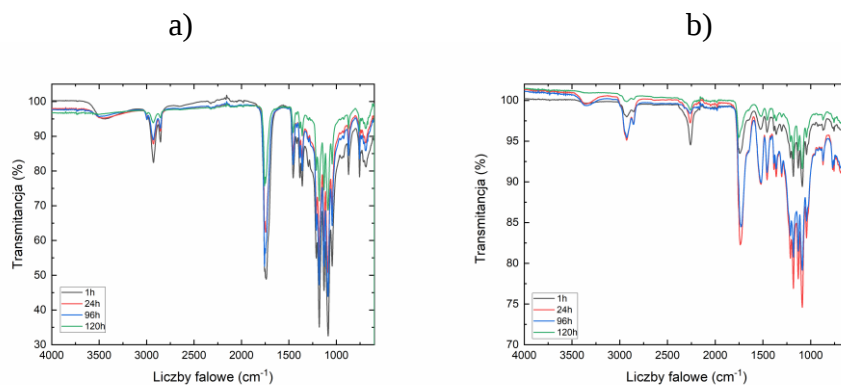
Elektroprzędzenie (ang. Electrospinning) to technika wykorzystująca siły elektrostatyczne do formowania bardzo cienkich włókien polimerowych o średnicy z zakresu od nano- do kilku mikrometrów. Materiały, które można uzyskać w procesie elektroprzędzenia, charakteryzują się wysoką porowatością, bardzo dużą powierzchnią na jednostkę masy, elastycznością oraz dobrą wytrzymałością mechaniczną. Z tego względu mogą być wykorzystane do wytwarzania włóknistych rusztowań dla inżynierii tkankowej, do opatrywania ran lub w mechanizmach dostarczania leków [1, 2].

Część doświadczalna

Przedmiotem badań były włókna polimerowe otrzymane z 6% wag. roztworu dwóch poliestrów: polilaktydu (PLLA) i prepolimeru poli(sebacynianu glicerolu) (prePGS) (50/50% wag.) oraz włókna kompozytowe zawierające cząstki apatytowe w ilości od 10 do 20% wag. w stosunku do masy obydwu polimerów. Proces elektroprzędzenia prowadzono, dobierając indywidualne parametry do każdego roztworu / mieszaniny, w celu otrzymania jak najlepszych włókien. Po wstępnych badaniach przyjęto dwie koncepcje sieciowania: sieciowanie termiczne prePGS na drodze autopolikondensacji oraz sieciowanie chemiczne z użyciem dwóch środków sieciujących: diizocyjanianu izoforonu (IDI) lub diizocyjanianu estru etylowego L-lizyny (LDI). Kolejno przeanalizowano wpływ warunków sieciowania na morfologię formowanych mat, przeprowadzono analizę FT-IR, zbadano właściwości termiczne (DSC, TGA), określono zwilżalność oraz dokonano oceny cytotoksyczności. Cytotegodność opracowanych materiałów zbadano w teście redukcji MTT względem fibroblastów mysich L929 oraz osteoblastów ludzkich hFOB 1.19.

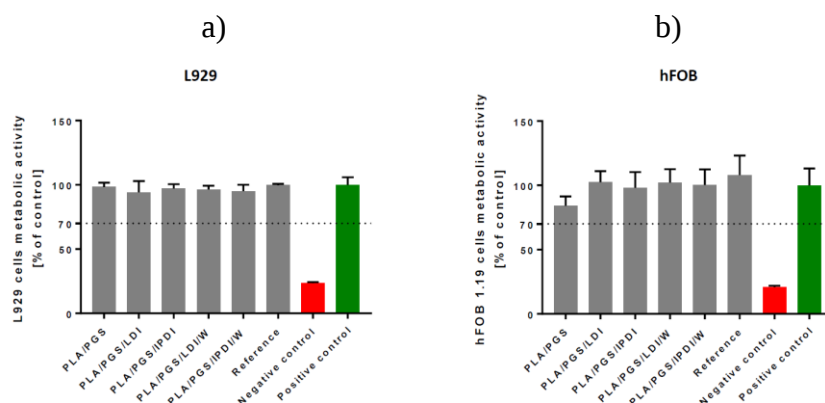
Wyniki

Obecność nowych wiązań estrowych oraz tworzenie trójwymiarowej sieci polimerowej potwierdzono w analizie FTIR (rys. 1), obserwując zmniejszenie intensywności pasma charakterystycznego dla grupy hydroksylowej wraz z rosnącym czasem sieciowania oraz przesunięcie chemiczne pasma położonego przy $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ w kierunku wyższych wartości. Wyniki FTIR potwierdzają również pomyślne utworzenie wiązań uretanowych między prePGS i IDI (lub LDI). Ponadto sieciowanie prePGS za pomocą diizocyjanianów skutkowało przesunięciami pików do niższych liczb falowych (np. 3342 cm^{-1} i 1731 cm^{-1}), co również wskazuje na tworzenie się wiązań uretanowych i wzrost siły wiązań wodorowych.



Rys. 1. Widma FTIR po różnym czasie sieciowania: a) maty PLLA-PGS, b) maty PLLA-PGS-IDI

Charakterystyka biologiczna wykazała, że otrzymane materiały nie posiadają właściwości cytotoksycznych względem fibroblastów mysich linii L929 oraz osteoblastów ludzkich linii hFOB 1.19, co zostało poparte wynikami żywotności komórek po 24-godzinnej ekspozycji na badane próbki (rys. 2).



Rys. 2. Ocena żywotności komórek L929 oraz hFOB 1.19 z wykorzystaniem testu MTT

Praca realizowana w ramach projektu „Wielofunkcyjne kompozyty aktywne biologicznie do zastosowań w medycynie regeneracyjnej układu kostnego”, który jest realizowany w ramach programu TEAM-NET Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowanego ze środków UE pochodzących z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój. POIR.04.04.00-00-16D7/18-01.

Literatura

1. Sharma D., Satapathy B.K: *Materials Today: Proceedings* 2019, **19**, 188.
2. Behtaj S., Karamali F., Masaeli E., Anissimov Y.G., Rybachuk M.: *Biochemical Engineering Journal* 2021, **166**, 107846.

Dr inż. Aleksandra Korbut: adiunkt badawczo-dydaktyczny w Katedrze Inżynierii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Prowadzi badania związane z modyfikacją polimerów naturalnych, syntezą polimerowych materiałów fotochromowych oraz wytwarzaniem nano- i mikrostruktur o różnej morfologii. Skupia się na wykorzystaniu techniki elektroprzędzenia do formowania włókien i mat biopolimerowych do zastosowań w medycynie regeneracyjnej jako implanty włókniste. Zajmuje się także wytwarzaniem porowatych i litych skafoldów polimerowych i kompozytowych do zastosowań jako implanty tkanki kostnej.

FOTOTELOMERYZACJA MONOMERÓW AKRYLANOWYCH

Agnieszka Kowalczyk*, Mateusz Weisbrodt, Agata Kraśkiewicz, Beata Schmidt

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

*Agnieszka.Kowalczyk@zut.edu.pl

Wstęp

Indukowane światłem procesy otrzymywania makrocząsteczek o ściśle zdefiniowanej strukturze są ważnym obszarem badawczym, przede wszystkim z powodu przemysłowych zastosowań. Wśród nich prym nadal wiedzie fotopolimeryzacja rodnikowa stosowana w produkcji materiałów powłokowych czy klejów, ale także w wysokospecjalistycznych technologiach jak optoelektronika czy nanolitografia [1]. Stosunkowo nowymi obszarami zastosowań fotopolimeryzacji jest produkcja reaktywnych żywic akrylanowych metodą bezrozpuszczalnikową [2]. W trend nowoczesnych i zrównoważonych metod otrzymywania funkcjonalizowanych (ko)polimerów czy semitelechelicznych polimerów i oligomerów wpisuje się telomeryzacja indukowana światłem, tj. fototelomeryzacja. Telomeryzacja jest traktowana jako pewien model polimeryzacji, która przebiega w obecności przenośnika łańcucha (zwanego telogenem), stanowiącego kluczowy składnik mieszaniny reakcyjnej. Ciężary cząsteczkowe telomerów są zależne od stechiometrii reagentów i nie wzrastają z-konwersją monomerów. W pracy przedstawiono wyniki badań nad przebiegiem procesu fototelomeryzacji wybranych monomerów akrylanowych w zależności od ich struktury, rodzaju fotoinicjatorów, telogenów oraz temperatury, dawki i zakresu promieniowania UV.

Część doświadczalna

Metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej z przystawką UV monitorowano proces fototelomeryzacji podstawowych monomerów akrylanowych (akrylan butylu, kwas akrylowy), monomerów metakrylanowych (metakrylan butylu, metakrylan laurylu) oraz monomerów z grupami funkcyjnymi (akrylan 2-hydroksyetylu, metakrylan hydroksyetylu), a także w mieszaninach z monomerem winylowym (styrenem). Badano wpływ rodzaju i ilości fotoinicjatorów (głównie pochodnych tlenków acylofosfiny oraz α -hydroksyalkilofenonów) oraz różnych telogenów (halogenoalkanów, alkoholi, związków fosforoorganicznych i krzemorganicznych). Oceniono efektywność inicjacji układów fotoinicjator–telogen. Wybrane układy scharakteryzowano także pod względem mas cząsteczkowych i polidispersyjności oraz struktury chemicznej.

Wyniki

W efekcie badań stwierdzono, że możliwe jest uzyskanie (semi)telechelicznych kopolimerów akrylanowych z terminalnymi atomami bromu, chloru, fluoru, fosforu, krzemu lub grupami hydroksylowymi, przy czym kluczowy jest dobór układu inicjującego i stężenie telogenu.

Literatura

1. Duc M., Ameduri B., Boutevin B.: *Molecules* 2021, **26(11)**, 3082.
2. Gziut K., Kowalczyk A., Schmidt B., Idzik T.J., Sośnicki J.G.: *Polymers* 2023, **15**, 926.

Dr hab. inż. Agnieszka Kowalczyk, prof. ZUT: w 2017 r. uzyskała tytuł doktora habilitowanego w dyscyplinie technologia chemiczna, specjalność – technologia polimerów. Tematyka badawcza: materiały adhezyjne, powłoki organiczne, fotopolimeryzacja, telomeryzacja, modyfikacja chemiczna żywic akrylanowych i epoksydowych.

ZASTOSOWANIE KOMPOZYTÓW NA BAZIE ODPADÓW WŁÓKIENNICZYCH W OCZYSZCZANIU ŚCIEKÓW – WYNIKI BADAŃ WSTĘPNYCH

Iwona Kucińska-Król*, Martyna Gloc, Renata ŻYŁŁA

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny, ul. M. Skłodowskiej-Curie 19/27, 90-570, Łódź

* iwona.kucinska-krol@lit.lukasiewicz.gov.pl

Wstęp

Rosnące zapotrzebowanie na wodę i światowy niedobór czystej wody wymagają nowych technologii oczyszczania ścieków. Do oczyszczania ścieków stosuje się m.in. bioreaktory ze złożem biologicznym. Wypełnienie służy jako „stelaż” dla mikroorganizmów, które rosnąc wypełniają medium filtracyjne, a w konsekwencji tworzą błonę biologiczną (biofilm). W trakcie przepływu przez warstwę filtracyjną mikroorganizmy zużywają substancje organiczne zawarte w ściekach do swoich procesów życiowych. Na skład, różnorodność i dynamikę formowania się biofilmu na elementach wypełnienia, a zatem na skuteczność procesu oczyszczania ma wpływ szereg czynników, w tym właściwości fizyczne i chemiczne powierzchni wypełnienia oraz czynniki środowiskowe takie jak pH i temperatura [1].

Współczesne bioreaktory ze złożem zraszanym z reguły są wypełnione elementami z tworzyw sztucznych (np. PVC). W ostatnich latach podjęto prace nad zastosowaniem materiałów odpadowych (takich jak opony, drewno, słoma, odpady opakowaniowe i inne) jako wypełnienia bądź jako surowca do budowy elementów konstrukcyjnych wypełnienia do biofiltrów [2]. Znalezienie racjonalnych i ekonomicznie uzasadnionych zastosowań różnego typu odpadów jako surowców wtórnych jest ważnym kierunkiem rozwoju gospodarki [3]. Wciąż też poszukuje się nowych rozwiązań konstrukcyjnych mających na celu poprawę efektywności oczyszczania ścieków.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem kompozytów na bazie odpadów włókienniczych jako elementów wypełnienia bioreaktora w procesie oczyszczania ścieków.

Część doświadczalna

Odpady produkcyjne wyrobów włókienniczych poliestrowych pozyskane z Miranda Sp. z o.o. zostały użyte do wytworzenia elementów konstrukcyjnych (kształtek) stanowiących wypełnienie bioreaktora. Jako środek wiążący do łączenia odpadów wykorzystano wodną dyspersję żywicy akrylowej Astrobinder RGD/AC (prod. Liberty Chemicals srl). Kształtki wytworzono zgodnie z opracowaną procedurą własną.

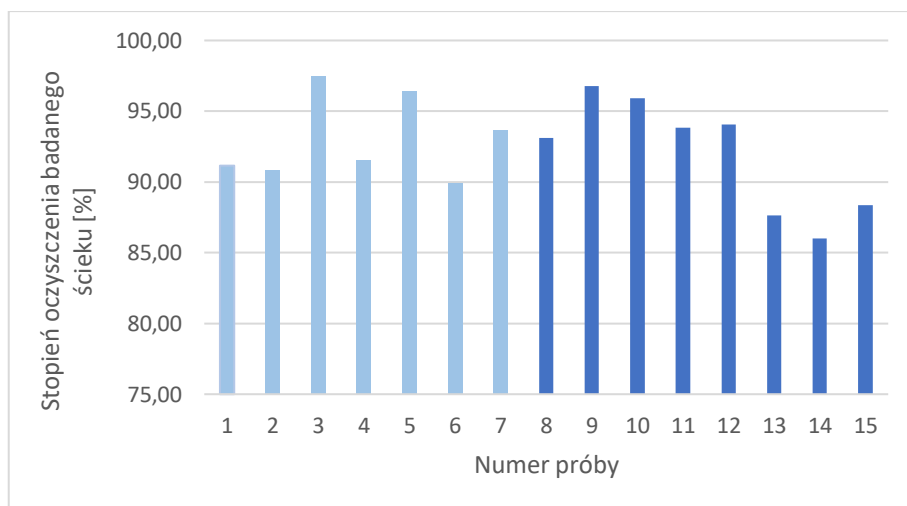
W badaniach oczyszczania ścieków wykorzystano bioreaktor z układem dwóch pomp perystaltycznych i systemem napowietrzania.

Ścieki modelowe (roztwór zasilający) przygotowywano zgodnie z normą PN-C-04550-10:1972. W celu przyspieszenia procesu zasiedlenia mikroorganizmów na elementach wypełnienia wykorzystano osad czynny pochodzący z oczyszczalni ścieków w Rzgowie. Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (ChZT) określano z użyciem spektrofotometru DR3900, Hach (USA). Analizę mikrobiologiczną próbek osadu czynnego i biofilmu przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopu BA200, Motic.

Wyniki

Określenie optymalnych parametrów pracy bioreaktora ze złożem biologicznym jest procesem skomplikowanym i długotrwałym. Należy zapewnić rozwój zasiedlającym go

mikroorganizmom, a tym samym stworzyć im warunki do efektywnego oczyszczania ścieków. Podczas badań wykonywano pomiary wartości ChZT oczyszczonego strumienia oraz świeżego roztworu zasilającego. Zaobserwowano zmniejszanie się stężenia ChZT w czasie, co świadczy o rozwoju zasiedlających go mikroorganizmów. Wyniki badań określone ubytkiem wartości ChZT w czasie przedstawiono na rysunku 1. Kolorami oznaczono wyniki dla dwóch różnych stężeń pożywki dla mikroorganizmów zasiedlających bioreaktor.



Rys. 1. Ubytek ChZT w zasiedlonym mikroorganizmami bioreaktorze

Na podstawie otrzymanych wyników (rys. 1) można stwierdzić, że uzyskano co najmniej w 85% poziom usunięcia organicznych związków węgla (mierzonych jako ChZT), a w kilku przypadkach nawet ponad 95% poziom. Wynik ten wskazuje również na skuteczne i stabilne oczyszczanie ścieków przez bioreaktor. Mikroskopowe obserwacje osadu czynnego i biofilmu pochodzącego z powierzchni elementów nowo opracowanego wypełnienia potwierdziły różnorodną społeczność mikroorganizmów, co będzie punktem odniesienia do pracy z innym typem ścieków.

Literatura

1. Renner, L.D., Weibel, D.B.: *MRS Bull.* 2011, **36**, 347.
2. Moga I.C., Moisescu C., Ardelean I.I., Petrescu G., Voicea I., Doroftei B.I.: *International Journal of Conservation Science* 2019, **10(1)**, 187.
3. Komunikat komisji do Parlamentu Europejskiego, Rad, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów, COM/2020/98

Dr Iwona Kucińska-Król, dr nauk chemicznych (CBMM PAN w Łodzi, 2005). Tematyka badawcza: badania polimerów oraz kompozytów polimerowych za pomocą różnych technik badawczych (m.in. DSC, AFM, SEM), opracowywanie i badania wyrobów kompozytowych na bazie materiałów włókienniczych, w tym wyrobów balistycznych, modyfikacje materiałów włókienniczych i ich charakterystyka, zastosowanie cieczy zagęszczanych ścinaniem i magnetoreologicznych w innowacyjnych wyrobach, zastosowanie tekstyliów technicznych w wyrobach przeznaczonych dla służb podległych / nadzorowanych przez MSWiA, wykorzystanie materiałów włókienniczych pochodzących z recyklingu m.in. na cele oczyszczania ścieków, procesy sorpcyjne, recykling odpadów włókienniczych. Kierownik / wykonawca 22 projektów rozwojowych, badawczych, wdrożeniowych krajowych i międzynarodowych, autor / współautor 18 wystąpień na konferencjach międzynarodowych oraz 15 krajowych i 12 posterów, autor / współautor 29 publikacji, monografii i artykułów w materiałach konferencyjnych, 8 uzyskanych patentów i 7 udzielonych praw ochronnych na wzory użytkowe. W Instytucie Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny (wcześniej Łukasiewicz – Instytut Włókiennictwa) zatrudniona od maja 2021 r.

WPLYW STRUKTURY CHEMICZNEJ BIOPIANEK POLIURETANOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI OTRZYMANÝCH Z NICH REBIOPOLIOLI

Maria Kurańska*, Marcin Zemła, Michał Kucała, Elżbieta Malewska, Klaudia Kamińska, Sławomir Michałowski, Aleksander Prociak

Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

**maria.kuranska@pk.edu.pl*

Wstęp

Obecnie Unia Europejska, jak również pozostałe kraje stoją przed poważnym problemem związanym z nadmiernym wytwarzaniem odpadów. Koniecznym jest opracowanie technologii, w których odpad będzie stanowił surowiec w innej technologii, co pozwoli stworzyć tzw. „symbiozę przemysłu”. Gospodarowanie odpadami w sposób przyjazny środowisku jest poważnym wyzwaniem, które musi być podjęte w związku ze zrównoważonym rozwojem. Najnowsze trendy w dziedzinie materiałów polimerowych dotyczą zastępowania komponentów pochodzenia petrochemicznego komponentami ze źródeł odnawialnych. Drugim nurtem badawczym intensywnie rozwijanym przez naukowców jest recykling polimerów. Dotychczas podejmowane badania dotyczą recyklingu chemicznego materiałów polimerowych syntezowanych z pochodnych ropy naftowej, natomiast w dłuższej perspektywie należy brać pod uwagę możliwość recyklingu nowych biomateriałów polimerowych syntezowanych z udziałem modyfikowanych biokomponentów roślinnych.

Podstawową metodą recyklingu chemicznego pianek poliuretanowych otrzymanych z surowców petrochemicznych jest reakcja glikolizy. Glikoliza jest to degradacja poliuretanu powodująca rozpad ugrupowań uretanowych i/lub mocznikowych, zachodząca w określonych warunkach pod wpływem glikoli lub ich mieszanin z aminami. Najczęściej stosowane są małowartościowe glikole o liczbie atomów węgla nie większej od sześciu (glikol etylenowy, propylenowy, butylenowy, dietylenowy, dipropylenowy) oraz glikole polietylenowy lub polipropylenowy [1]. Rodzaj związków użytych do glikolizy ma decydujący wpływ na czas i temperaturę reakcji, na tendencję mieszaniny reakcyjnej do rozdziału na odrębne fazy oraz na skład tych faz. Produktami reakcji są różne związki zakończone grupami hydroksylowymi i/lub aminowymi.

Wprowadzenie biopolioli zmienia strukturę chemiczną pianek poliuretanowych w porównaniu do pianek otrzymanych z polioli petrochemicznych, co zostało potwierdzone licznymi badaniami. Celem niniejszych badań była analiza wpływu struktury chemicznej biopolioli (biopoliiole otrzymane metodą transestryfikacji olejów roślinnych dwoma różnymi czynnikami oraz dwuetapową metodą epoksydacji i otwarcia pierścieni oksiranowych) użytych do syntezy biopoliuretanów na przebieg procesu chemolizy oraz właściwości otrzymanego recyklatu. Określono także wpływ zawartości biopolioli w biopoliuretanie poddanemu chemolizie na właściwości otrzymanego recyklatu.

Część doświadczalna

Na pierwszym etapie badań otrzymano trzy różniące się strukturą chemiczną biopoliiole. Biopoliiole otrzymano w reakcji epoksydacji oleju rzepakowego i otwarcu pierścieni oksiranowych glikolem dietylenowym (EPO_DEG), reakcji transestryfikacji oleju rzepakowego glikolem dietylenowym (TRE_DEG) oraz reakcji transestryfikacji trietanolaminą (TRE_TEA). Następnie otrzymano pianki poliuretanowe charakteryzujące się różną zawartością biopolioli (25, 50, 75 i 100% mas.). Każda z pianek została otrzymana

z udziałem innego biopoliolu. Otrzymane pianki scharakteryzowano poprzez wyznaczenie m.in. gęstości pozornej, zawartości komórek zamkniętych, współczynnika przewodzenia ciepła, wytrzymałości mechanicznej, kruchości i poddano je reakcji glikolizy. Reakcje glikolizy biopianek poliuretanowych prowadzono z zastosowaniem glikolu dietylenowego oraz katalizatora w postaci wodorotlenku potasu. Stosunek masowy glikolu dietylenowego do pianki wynosił 1:1,5. Reakcję prowadzono w temp. 180°C i w ciągu 4 h. Otrzymane rebiopolirole scharakteryzowano pod kątem wyznaczenia ich liczby hydroksylowej, liczby aminowej, lepkości, gęstości, średniej masy cząsteczkowej, funkcyjności.

Wyniki

Otrzymane w wyniku modyfikacji chemicznej oleju rzepakowego biopolirole EPO_DEG, TRE_DEG i TRE_TEA charakteryzowały się następującymi liczbami hydroksylowymi: 245, 257 i 358 mg KOH/g. Zastosowanie biopolioli w recepturach sztywnych pianek poliuretanowych do 100% mas. pozwoliło na otrzymanie biomateriałów w zakresie gęstości pozornych od 74,5 do 93,4 kg/m³. Zawartość komórek zamkniętych wynosiła od 87 do 92%. Wytrzymałość mechaniczna otrzymanych pianek była w zakresie od 839 do 160 kPa. Większość materiałów była stabilna wymiarowo.

W wyniku glikolizy biopianek otrzymano rebiopolirole o liczbach hydroksylowych w zakresie od 478 do 515 mg KOH/g, liczbach aminowych od 4 do 7 oraz liczbowo średnich masach molowych od 364 do 449 g/mol. Stwierdzono, że zwiększenie zawartości biopoliolu w biopiance poddanej glikolizie wpływa na zmniejszenie lepkości rebiopoliolu. Nie stwierdzono istotnego wpływu zawartości biopoliolu w biopiance na wartość liczby hydroksylowej otrzymanego z niej rebiopoliolu.

Badania realizowano w ramach projektu SONATA UMO-2021/43/D/ST5/01222 „Analiza możliwości chemolizy biomateriałów poliuretanowych syntezowanych z biopolioli o różnej strukturze chemicznej i analiza wpływu otrzymanych biorecyklatów na proces ekspansji i właściwości nowych biopoliuretanów” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura

1. Prociak A., Kurańska M., Cabulis U., Ryszkowska J., Leszczyńska M., Uram K., Kirpluks M.: *Industrial Crops and Products* 2018, **120**, 262.

Dr hab. inż. Maria Kurańska, prof. PK: jest zatrudniona na stanowisku profesora Politechniki Krakowskiej na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej tej uczelni. W swojej pracy badawczej zajmuje się otrzymywaniem biokomponentów pochodzących ze źródeł odnawialnych do syntezy materiałów poliuretanowych. Obecnie realizowany projekt badawczy dotyczy recyklingu chemicznego pianek poliuretanowych syntezowanych z udziałem biokomponentów i ponownego wykorzystania recyklatów do wytwarzania materiałów poliuretanowych.

WPLYW RODZAJU REBIOPOLIOLU NA WŁAŚCIWOŚCI PIANEK POLIURETANOWYCH

Elżbieta Malewska, Maria Kurańska*, Marcin Zemła, Michał Kucała, Aleksander Prociak
Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

*maria.kuranska@pk.edu.pl

Wstęp

Ochrona środowiska naturalnego, oszczędzanie zasobów naturalnych oraz efektywne gospodarowanie odpadami to tematy obecnie niezwykle istotne. W Unii Europejskiej produkuje się ponad 2,5 miliarda ton odpadów rocznie [1]. Parlament Europejski pracuje nad przepisami, które mają poprawić gospodarkę odpadami i pomóc w przejściu od gospodarki liniowej do gospodarki o obiegu zamkniętym. Na czele tej idei stoi ponowne użycie i recykling materiałów już wprowadzonych do obiegu [2].

Piankowe materiały poliuretanowe są powszechnie stosowane na całym świecie. Roczne zapotrzebowanie na sztywną piankę poliuretanową w Europie w roku 2018 wyniosło ok. 4 miliony ton [3]. Sztywne pianki poliuretanowe są głównie stosowane jako wydajny materiał termoizolacyjny stosowany w budownictwie oraz w chłodnictwie. Coraz częściej do produkcji pianek poliuretanowych, również w skali przemysłowej, stosowane są tzw. biopoliole, czyli poliole otrzymywane z surowców odnawialnych takich jak oleje roślinne czy zużyte oleje spożywcze [4, 5].

Mimo swoich wielu zalet pianki poliuretanowe po zakończeniu ich eksploatacji są postrzegane jako kłopotliwy odpad, który zalega na składowiskach śmieci, jako trudny do recyklingu. Dlatego niezwykle istotnym jest opracowanie prostych metod zagospodarowania tego odpadu.

Istnieją trzy metody radzenia sobie z odpadami: składowanie, spalanie oraz recykling. Pianki poliuretanowe można poddać recyklingowi fizycznemu oraz chemicznemu [6]. Recykling chemiczny odbywa się na drodze degradacji i podzielić go można m.in. na alkoholizę, hydrolizę, glikolizę [7]. W wyniku tego procesu odpady poliuretanowe stopniowo depolimeryzują do początkowych reagentów lub innych oligomerów, a nawet małowcząsteczkowych związków organicznych. Naukowcy wielokrotnie podejmowali badania dotyczące recyklingu pianek poliuretanowych, brak jednak w literaturze wiadomości na temat recyklingu tzw. biopianek poliuretanowych coraz chętniej wprowadzanych na rynek.

Celem prowadzonych badań było otrzymanie rebiopolioli na drodze glikolizy biopianek poliuretanowych, a następnie sprawdzenie możliwości zastosowania tego typu nowego surowca w syntezie sztywnych pianek poliuretanowych.

Część doświadczalna

Do otrzymywania zamkniętokomórkowych pianek poliuretanowych zastosowano rebiopoliole o wartościach liczb hydroksylowych w zakresie od 478 do 515 mgKOH/g. Rebiopoliole otrzymano w wyniku reakcji glikolizy biopianek poliuretanowych zawierających biopoliole. Biopoliole te były wytworzone trzema metodami: epoksydacji oleju rzepakowego i otwarciu pierścieni oksiranowych glikolem dietylenowym, transestryfikacji oleju rzepakowego glikolem dietylenowym oraz transestryfikacji trietanolaminą. Udział biopolioli w biopiankach poddanych glikolizie wynosił od 25 do 100 php (g na 100 g polioli). Tak otrzymane różnego typu rebiopoliole zastosowano następnie do otrzymania poliuretanowych materiałów piankowych, w których 100% polioliu petrochemicznego zastąpiono nowo otrzymanymi rebiopoliolami.

Otrzymane materiały piankowe zgodnie z normami poddano analizie struktury komórkowej oraz wybranych właściwości fizykomechanicznych, tj. gęstość pozorną, wytrzymałość na ściskanie, współczynnik przewodzenia ciepła. Ponadto wykonano analizę procesu spieniania, mierząc temperaturę wewnątrz pianki, ciśnienie oraz polaryzację dielektryczną.

Wyniki

Z punktu widzenia otrzymywania porowatych materiałów istotnym jest określenie wpływu nowych biokomponentów na proces spieniania. To w trakcie tego procesu formowana jest struktura komórkowa, która ma istotny wpływ zarówno na właściwości termoizolacyjne, jak również mechaniczne pianek poliuretanowych. Zastosowane rebiopolioli wpłynęły na znaczne zwiększenie reaktywności systemów poliuretanowych do otrzymywania pianek sztywnych. Zwiększenie ilości surowców pochodzących z recyklingu spowodowało zwiększenie temperatury w rdzeniu pianki podczas jej otrzymywania.

Otrzymane zamkniętokomórkowe pianki poliuretanowe z udziałem rebiopolioli charakteryzowały się gęstościami pozornymi w zakresie od 89,2 do 107,2 kg/m³, wytrzymałością mechaniczną w zakresie od 625 do 990 kPa w kierunku równoległym oraz od 403 do 790 kPa w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu pianki. Większość otrzymanych materiałów piankowych zawierała powyżej 87% komórek zamkniętych.

Badania realizowano w ramach projektu SONATA UMO-2021/43/D/ST5/01222 „Analiza możliwości chemolizy biomateriałów poliuretanowych syntezowanych z biopolioli o różnej strukturze chemicznej i analiza wpływu otrzymanych biorecyklatów na proces ekspansji i właściwości nowych biopoliuretanów” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura

1. www.Euoparl.Europa.Eu/News/Pl/Headlines/Society/20180328STO00751/Zarzadzanie-Odpadami-w-Ue-Fakty-i-Liczby-Infografika.
2. Sileryte R., Sabbe A., Bouzas V., Meister K., Wandl A., van Timmeren A.: *Journal of Cleaner Production* 2022, **358**, 131767.
3. Zahedifar P., Pazdur L., Vande Veld C.M.L., Billen P.: *Sustain.* 2021, **13**, 13063583.
4. Kurańska M., Polaczek K., Auguścik-Królikowska M., Prociak A., Ryszkowska J.: *Polimery* 2020, **65**, 216.
5. Kaikade D.S., Sabnis A.S.: *Polymer Bulletin* 2023, **80**, 2239.
6. Yang W., Dong Q., Liu S., Xie H.,; Liu L., Li J.: *Procedia Environmental Science* 2012, **16**, 167.
7. Bielenia M.: *Environmental and Economic Aspects.* 2021, **67**, 1.

Dr inż. Elżbieta Malewska: jest absolwentką Politechniki Krakowskiej oraz Akademii Górniczo-Hutniczej. W 2008 r. została zatrudniona w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów Politechniki Krakowskiej. W roku 2014 uzyskała tytuł doktora nauk technicznych. Główne zainteresowania badawcze autorki skupiają się wokół chemii poliuretanów, otrzymywania sztywnych i elastycznych pianek poliuretanowych, syntezy biokomponentów oraz recyklingu chemicznego materiałów poliuretanowych.

BIODEGRADOWALNE KOMPOZYTY POLIMEROWE WZMACNIANE CELULOZĄ BAKTERYJNĄ (BNC)

Anna Masek^{1*}, Stanisław Bielecki², Matilde Arese³

¹Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwinków, Wydział Chemiczny, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

²Politechnika Łódzka, International Center for Research on Innovative Biobased Materials, ul. Stefanowskiego 2/22, 90-924 Łódź

³University of Torino, Department of Chemistry, Via Verdi, 8 - 10124 Torino, Italy

*anna.masek@p.lodz.pl

Celuloza bakteryjna (BNC) posiada unikalne właściwości fizykochemiczne wyróżniające ją na tle innych biomateriałów pochodzenia bakteryjnego i roślinnego. BNC jest materiałem wytrzymałym, o niskiej gęstości, wysokiej porowatości, wysokiej krystaliczności oraz charakteryzuje się wysokim stopniem polimeryzacji. Ze względu na sposób pozyskiwania celuloza bakteryjna cechuje się bardzo dużą zawartością wody. Dodatkowo materiał ten wyróżnia się wysoką czystością, jest biokompatybilny i hipoalergiczny. Właściwości bakteryjnej nanocelulozy są zależne od procesu produkcji, dlatego próbki tego materiału mogą mieć różne właściwości użytkowe. Próbki BC, pochodzące od różnych bakterii, różnią się od siebie strukturą, wielkością porów i geometrią włókien, co ma znaczący wpływ na właściwości tego materiału. Ze względu na dobrą wytrzymałość mechaniczną oraz pełną biodegradowalność BC zyskuje coraz większe zainteresowanie jako wzmocnienie kompozytów polimerowych oraz ekologiczna alternatywa dla włókien szklanych oraz węglowych, a nawet włókien celulozy roślinnej [1–4].

Tabela 1. Średnie wartości składowej dyspersyjnej, polarnej oraz energii powierzchniowej dla próbki BNC

Parametr	[mN/m]
Energia powierzchniowa	64,56
Składowa dyspersyjna	27,68
Składowa polarna	36,88



Rys. 1. Zdjęcie próbki celulozy bakteryjnej po wysuszeniu

Literatura

1. Hickey R.J., Pelling A.E.: *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 2019, **7**, 45.
2. Ates B., Koytepe S., Ulu A., Gurses C., Thakur V.K.: *Chemical Reviews* 2020, **120**, 9304.

3. Trache D., Thakur V.K., Boukherroub R.: *Nanomaterials* 2020, **10**.
4. Seddiqi H., Oliaei E., Honarkar H., Jin J., Geonzon L., Bacabac R., Klein-Nulend J.: *Cellulose* 2021, **28**, 1893.

Dr hab. inż. Anna Masek, prof. PŁ: doktor habilitowany w zakresie technologii polimerów, obecnie jest zatrudniona na stanowisku profesora uczelni w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników PŁ. Jest kierownikiem nagrodzonego w konkursie Łódzkie Eureka wyróżniającego się zespołu badawczego zajmującego się biokompozytami oraz analizą procesów starzenia. A. Masek kieruje unikalnym na skalę krajową laboratorium do starzenia materiałów polimerowych. Na podkreślenie zasługuje znaczący wpływ pracy naukowej i opracowanych rozwiązań na globalną ochronę środowiska naturalnego, w tym wdrażanie wysoce ekologicznych biomateriałów polimerowych z kontrolowanym czasem degradacji po skończonym czasie eksploatacji. Wynalazki opracowane przez dr hab. Masek zostały nagrodzone kilkunastoma medalami i nagrodami specjalnymi na międzynarodowych targach i wystawach wynalazków organizowanych m.in. w Kanadzie, Tajlandii, w tym nagrodą główną IX Światowego Konkursu Wynalazków Chemicznych, współorganizowanego przez Światową Federację Stowarzyszeń Wynalazczych w ramach Międzynarodowej Warszawskiej Wystawy Wynalazków IWIS 2020 oraz uzyskało prestiżowe wyróżnienie PARP w konkursie Polski Produkt Przyszłości.

ZASTOSOWANIE ZWIĄZKÓW POCHODZENIA ROŚLINNEGO DO MODYFIKACJI I OTRZYMYWANIA ŻYWIC CHEMOUTWARDZALNYCH

Danuta Matykiewicz^{1*}, Katarzyna Skórczewska²

¹ Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań

² Politechnika Bydgoska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

*danuta.matykiewicz@put.poznan.pl

Jedną z szeroko opisywanych metod ograniczenia negatywnego wpływu tworzyw sztucznych na środowisko jest produkcja polimerów ze źródeł odnawialnych i wprowadzanie do nich biododatków [1]. Komercyjnie używane żywice epoksydowe otrzymywane są z materiałów ropopochodnych, dlatego też aktualnym tematem badań jest poszukiwanie metod wytwarzania oraz zastosowania biożywic w materiałach konstrukcyjnych. W literaturze opisano kilkanaście związków pochodzenia roślinnego nadających się jako surowiec do syntezy żywic chemoutwardzalnych. Kardanol z odpadów przemysłowych z orzechów nerkowca wykorzystano do otrzymania układu żywicy składającego się z benzoksazyny i prepolimeru epoksydowego [2]. Olej sojowy, słonecznikowy czy tungowy był z powodzeniem stosowany w produkcji żywic epoksydowych [3, 4]. Również oligomery epoksydowe na bazie waniliny stanowią ważną grupę materiałów do syntezy biożywic epoksydowych [5]. Kolejnym szeroko opisywanym odnawialnym źródłem do produkcji żywicy epoksydowej jest lignina [6].

Celem tego przeglądu było scharakteryzowanie żywic chemoutwardzalnych, głównie epoksydowych, wytworzonych na bazie pochodnych eugenolu i ich kompozytów. Eugenol ($C_{10}H_{12}O_2$) jest powszechnie stosowany w kosmetyce. Występuje w formie oleistej cieczy i jest składnikiem olejku goździkowego. Obecność grupy hydroksylowej i grupy allilowej w cząsteczkach eugenolu czyni go związkiem zdolnym m.in. do eteryfikacji i estryfikacji [7]. Może być stosowany do otrzymywania reaktywnych monomerów polimerowych, utwardzaczy i modyfikatorów, które z powodzeniem zastępują substancje syntetyczne [8]. Żywice na bazie eugenolu w porównaniu z syntetyczną żywicą epoksydową wykazują korzystne właściwości antykorozyjne, przeciwutleniające, wytrzymałościowe i termiczne. Zastosowanie naturalnych związków pochodzenia roślinnego stwarza możliwość produkcji materiałów polimerowych zgodnie z założeniami gospodarki o obiegu zamkniętym.

Praca realizowana w ramach projektu ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki Rzeczypospolitej Polskiej, numer projektu 0613/SBAD/4820.

Literatura

1. Polman E.M.N., Gruter G.J.M., Parsons J.R., Tietema A.: *Science of the Total Environment* 2021, **753**, 141953.
2. Rao B.S., Palanisamy A.: *European Polymer Journal* 2013, **49**, 2365-2376.
3. Nicolas S., Richard T., Dourdan J., Lemiègre L., Audic J.: *Journal of Applied Polymer Science* 2021, **138**, 50904.
4. Yang X., Guo L., Xu X., Shang S., Liu H.: *Materials and Design* 2020, **186**, 108248.
5. Nabipour H., Niu H., Wang X., Batool S., Hu Y.: *Reactive and Functional Polymers* 2021, **168**, 105034.
6. Ferdosian F., Yuan Z., Anderson M., Xu C.: *RSC Advances* 2014, **4**, 31745.
7. Zari A.T., Zari T.A., Hakeem K.R.: *Molecules* 2021, **26**, 7407.
8. Kumar B., Agumba D.O., Pham D.H., Kim H.C., Kim J.: *Journal of Applied Polymer Science* 2022, **139**, 51532.

Dr hab. inż. Danuta Matykiewicz: jest pracownikiem w Zakładzie Tworzyw Sztucznych Instytutu Technologii Materiałów na Wydziale Inżynierii Mechanicznej Politechniki Poznańskiej, w ramach realizowanej tematyki badawczej podejmuje prace w zakresie modyfikacji i wytwarzania kompozytów polimerowych na osnowie żywic chemoutwardzalnych.

ZASTOSOWANIE FOTOPOLIMERYZACJI KATIONOWEJ DO PROCESÓW DRUKU 3D-DLP- NOWE MOŻLIWOŚCI PROJEKTOWANIA MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Joanna Ortyl^{1,2,3*}, Magdalena Jankowska¹, Filip Petko^{1,3}, Andrzej Świeży^{1,3}, Mariusz Galek³, Paweł Stalmach¹

¹*Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków*

²*Photo4Chem, ul. Lea 114, 30-133 Kraków*

³*Photo HiTech Ltd., ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków*

*jortyl@pk.edu.pl

Wstęp

Aktualnie wiele uwagi poświęca się rozwojowi technologii fotopolimeryzacji kationowej, który to proces jest odporny na działanie tlenu atmosferycznego i w trakcie jego przebiegu nie zachodzi zjawisko inhibicji tlenowej. Procesy fotopolimeryzacji kationowej są więc szczególnie interesujące i co niezwykle ważne, są także stosunkowo szeroko rozpowszechnione w przemysłowych aplikacjach, ponieważ posiadają kilka zasadniczych zalet, które stanowią o praktycznym aplikacyjnym zastosowaniu tego procesu. Żyjący charakter fotopolimeryzacji kationowej gwarantuje, że reakcja przebiega nadal efektywnie nawet po wyłączeniu źródła promieniowania, proces ten jest nazywany dark polymerization. Dzięki temu możliwe jest uzyskiwanie dużego stopnia przereagowania, co odgrywa niezwykle istotne znaczenie w praktyce przemysłowej. Z tego względu współcześnie fotoinicjowana polimeryzacja kationowa na rynkach światowych odgrywa coraz większe znaczenie jako metoda otrzymywania fotoutwardzalnych powłok polimerowych. Dynamiczny postęp w zakresie rozwoju tego typu fotopolimeryzacji wynika także z szerokiego spektrum wyboru monomerów polimeryzujących według mechanizmu kationowego. W procesie fotopolimeryzacji kationowej do roli monomerów zazwyczaj stosuje się cykloalifatyczne żywice epoksydowe lub etery winylowe. Do monomerów polimeryzujących według mechanizmu kationowego zalicza się również siloksany, oksetany, cykliczne acetale, siarczki cykliczne, laktony i laktamy.

Pomimo szeregu wymagań, jakie powinny spełniać związki chemiczne do roli fotoinicjatorów polimeryzacji kationowej, to z aplikacyjnego punktu widzenia najważniejsza nadal pozostaje charakterystyka absorpcji potencjalnych inicjatorów. Wynika to z faktu, iż do efektywnego i wydajnego procesu fotopolimeryzacji wymagane jest, aby użyty do procesu inicjator absorbował w całości lub w znacznej większości promieniowanie świetlne emitowane przez przemysłowe źródła światła. Tym samym charakterystyka absorpcji handlowych inicjatorów powinna być kompatybilna z widmem emisji stosowanych źródeł światła. Niestety, wydajność świetlna komercyjnych soli diaryljodoniowych przy dłuższych długościach fali promieniowania ultrafioletowego z zakresu UV-A jest stosunkowo niska. Obecnie projektowanie, a także rozwój nowych związków do roli fotoinicjatorów procesów polimeryzacji kationowej stanowi duże wyzwanie oraz wyraźnie przyciąga uwagę wielu badaczy zajmujących się procesami fotoindukowanej polimeryzacji.

Część doświadczalna

Materiał badawczy stanowiła grupa nowo zsyntezowanych soli jodoniowych, które sprawdzono pod kątem przydatności do roli fotoinicjatorów kationowych. Do monitorowania przebiegu fotopolimeryzacji kationowej wykorzystano następujące metody badawcze: spektroskopia w podczerwieni z transformacją fouriera, gdzie jako źródła światła zastosowano diody UV- oraz Vis-LED (@365 nm, @405 nm oraz @415 nm), a także metodę DSC

(różnicowa kalorymetria skaningowa), dzięki której sprawdzono stabilność termiczną i fotostabilność.

Wyniki

Badanie efektywności fotoinicjowania podzielono na 2 etapy. Pierwszym było sprawdzenie możliwości fotoinicjowania kationowej polimeryzacji monomeru epoksydowego CADE. Drugi etap polegał na sprawdzeniu przydatności pochodnych kumaryny do fotoinicjowania kationowej fotopolimeryzacji monomerów winylowych. Pomiary żywici kationowych przeprowadzono z wykorzystaniem jako źródeł światła UV-LED@365nm, VIS-LED@405nm oraz VIS-LED@415nm. Aktywność fotoinicjowania oceniano na podstawie 3 parametrów: konwersji monomeru kationowego, czasu indukcji oraz krzywej nachylenia profilu kinetycznego, mówiącej o szybkości procesu fotopolimeryzacji. Wszystkie kumarynowe sole jodoniowe wykazują aktywność pod wpływem promieniowania UV-LED@365nm i VIS-LED@405nm w przypadku monomeru CADE, gdzie prosta sól diarylodonowa IOD pozostaje nieaktywna. Podobną aktywność obserwuje się w przypadku monomeru winylowego TEGDVE. W tym przypadku sole kumaryny wykazują aktywność fotoinicjacyjną nawet przy napromienianiu VIS-LED@415 nm.

Aktywność fotopolimeryzacji soli jodoniowej na bazie kumaryny wobec mniej aktywnych monomerów jak OXT-221 i BADGE badano metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej. Aktywność soli oceniano pod względem stopnia konwersji monomeru, szybkości procesu fotopolimeryzacji R_p oraz przepływu ciepła. Pomiary foto-DSC wskazują wyraźnie, że większa ilość grup donorowych w chromoforze kumarynowym prowadzi do większej fotoaktywności. Podsumowując, nowe sole jodoniowe na bazie kumaryny wykazują wysoką aktywność fotoinicjacyjną nawet przy napromienianiu LED@415 nm. Są one w stanie fotoinicjować kationową polimeryzację mało reaktywnych monomerów, takich jak oksetany i etery glicydylowe. Ich aktywność fotoinicjacyjna jest jeszcze większa w podwyższonej temperaturze. Zjawisko to zbadano za pomocą pomiarów termicznych – DSC. Wyniki wskazują, że sole jodoniowe kumaryny mogą oddziaływać z bogatymi w elektrony monomerami w wyższej temperaturze z uwolnieniem kwasu. Prowadzi to do wniosku, że w próbkach fotoinicjowanych solami kumaryny zachodzą dwie, foto- i termiczne, ścieżki rozkładu nowych soli jodoniowych. Takie zachowanie nowych fotoinicjatorów może zniwelować wadę fotoutwardzania kompozytów, jaką jest eliminacja problemów z rozpraszaniem. Ta zaleta nowych soli została potwierdzona w druku DLP 3D-VAT nanokompozytów. Wydrukowane wzory mają wysoką rozdzielczość niezależnie od tego, czy zostały uzyskane z czystej kompozycji, czy z kompozycji zawierającej nanododatki (obecność nanocząstek nie zakłóciła procesu drukowania).

Praca realizowana w ramach projektu współfinansowanego z Narodowego Centrum Nauki z projektu OPUS LAP nr umowy 2020/39/I/ST5/03556.

Literatura

1. Topa M., Hola E., Galek M., Petko F., Pilch M., Popielarz R. et al.: *Polymer Chemistr* 2020, **11**, 5261.
2. Liu S.Y., Zhang K., Sun B., Graff, P., Xiao F., Dumur J. L.: *European Polymer Journal* 2021, **147**, 110300.

Dr hab. inż. Joanna Ortyl: jest profesorem na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Jest również dyrektorem generalnym i współwłaścicielem firmy Photo HiTech Ltd., która specjalizuje się w opracowywaniu jednoskładnikowych kationowych fotoinicjatorów działających w świetle widzialnym. Stopień doktora nauk chemicznych (specjalność Fotochemia) uzyskała w 2012 roku na Politechnice Krakowskiej. Ukończyła również kurs Master of Business Economics (MBE) w Haas School of Business na Uniwersytecie Kalifornijskim w Berkeley (USA). Pracowała jako Visiting Professor w grupie prof. Jacques Lalevée w Institute de Science des Matériaux de Mulhouse w 2015, 2016 i 2019 roku. Za swoje badania otrzymała ponad 50 międzynarodowych i krajowych nagród.

SKROBIA TERMOPLASTYCZNA W OPAKOWALNICTWIE – OTRZYMYWANIE, PRZETWÓRSTWO, KIERUNKI ZASTOSOWAŃ

Justyna Ostrowska^{1*}, Waldemar Sadurski¹, Magdalena Paluch¹, Piotr Tyński¹, Karolina Sołtan¹, Anna Iuliano²

¹*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Aleja Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A, 24-110 Puławy*

²*Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa*

*justyna.ostrowska@ins.lukasiewicz.gov.pl

Wstęp

Skrobia to znany surowiec w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym i chemicznym. W branży opakowań ekologicznych coraz większego znaczenia nabiera skrobia termoplastyczna (TPS) otrzymywana w procesie wytlaczania natywnej formy w obecności plastyfikatorów. Dostępność, konkurencyjna cena oraz biodegradowalność są wiodącymi cechami skrobi w odniesieniu do innych komercyjnie dostępnych polimerów biodegradowalnych. Z kolei słabe właściwości mechaniczne, wysoka higroskopijność czy też tendencja do migracji plastyfikatorów na powierzchnię wyrobów to główne wady ograniczające bezpośrednie zastosowanie skrobi termoplastycznej na rynku opakowań. Można je zniwelować, łącząc TPS z innymi poliestrami biodegradowalnymi, jak PLA, PBS czy PBAT w celu otrzymania blend o optymalnych właściwościach termicznych oraz mechanicznych. Niewątpliwym atutem jest możliwość przetwórstwa kompozycji polimerowych na bazie TPS przy użyciu standardowych technik jak: wytłaczanie, wtrysk, prasowanie czy termoformowanie. Granulat TPS można użyć jako substrat w otrzymywaniu folii bądź kształtek do zastosowań w opakowalnictwie. Ekonomia procesu, wydajność czy cykl życia produktu końcowego są to wybrane czynniki wpływające na wdrażanie skrobiowych tworzyw biodegradowalnych, ich potencjał i kierunki zastosowań, jakie przedstawiono w niniejszym komunikacie. Analizę rynku tworzyw biodegradowalnych odniesiono do bieżących regulacji prawnych dotyczących branży opakowań [1–3].

Część doświadczalna

Przeprowadzono proces ekstruzji skrobi termoplastycznej oraz biodegradowalnych blend z jej udziałem w skali laboratoryjnej oraz wielkolaboratoryjnej, porównując parametry przetwórstwa. W tym celu wykorzystano wytłaczarkę dwuślimakową współbieżną o średnicy ślimaków 20 mm lub 26 mm i odpowiednio L/D równym 48 lub 52. Jako substraty użyto skrobię ziemniaczaną oraz polilaktyd (PLA 2003D, NatureWorks). Do kontroli procesu uplastyczniania skrobi zastosowano spektroskopię w podczerwieni (FTIR), chromatografię żelową (GPC), różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) oraz dyfrakcję rentgenowską (XRD). Wytworzone granulaty TPS/poliester posłużyły jako surowiec do prób wytłaczania folii metodą rozdmuchiwania oraz wylewu przy użyciu linii do przetwórstwa stosowanych w warunkach przemysłowych. Wyznaczono wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, udarność oraz wytrzymałość na przedzieranie biodegradowalnych folii TPS/PLA, porównując je do polietylenu. Dodatkowo folie na bazie skrobi poddano degradacji enzymatycznej z użyciem handlowej α -amylazy.

Wyniki

Podczas uplastyczniania skrobi ziemniaczanej następują charakterystyczne zmiany w widmie FTIR. Pasma absorpcji przy około 996 cm^{-1} przypisywane wiązaniom glikozydowym w skrobi natywnej ulega przesunięciu do niższych liczb falowych (995 cm^{-1}), zaś przy około 1016 cm^{-1} obserwuje się nowe pasmo absorpcji pochodzące od wiązań C-O w C-O-C. Skrobia termoplastyczna ma charakter amorficzny o ujemnej temperaturze zeszklenia, co wynika z analiz DSC. Średni ciężar cząsteczkowy skrobi natywnej wynosi 33,63 MDa, zaś uplastycznionej około 3,52 MDa. Skrobia termoplastyczna wykazuje tendencję do retrogradacji w trakcie przechowywania.

Wydajność procesu wytłaczania granulatów TPS oraz blend z ich udziałem zwiększa się wraz ze zwiększeniem skali procesu, przy czym pozostaje wielokrotnie niższa w porównaniu do przetwórstwa polietylenu. Folie na bazie TPS/PLA charakteryzują się niższymi parametrami wytrzymałościowymi w odniesieniu do folii wytwarzanych z poliolefin, a ich właściwości zmieniają się w zależności od warunków kondycjonowania. Dla przykładu w tabeli 1 przedstawiono wyniki badań mechanicznych dla elastycznej folii wytworzonej metodą rozdmuchu z granulatu TPS/PLA [50/50].

Tabela 1. Właściwości mechaniczne folii TPS/PLA [50/50] otrzymanej w procesie wytłaczania metodą rozdmuchu

TPS/PLA [50/50]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Masa uszkodzenia udarowego [g]	Wytrzymałość na przedzieranie [N/mm]
przed kondycjonowaniem	$27,68 \pm 0,82$	$230,6 \pm 14,3$	-	$2,82 \pm 1,01$
po kondycjonowaniu w komorze klimatycznej (23°C, wilgotność 50%)	$22,16 \pm 0,61$	$252,3 \pm 17,6$	461,8	$13,10 \pm 1,46$

Folia polimerowa na bazie TPS/PLA o zawartości TPS równej 50% wag. poddana degradacji enzymatycznej po 7 dniach charakteryzuje się ubytkiem masy rzędu 20%. Prowadzenie procesu wymaga wymiany enzymów, których aktywność wyczerpuje się po około 72 godz. Enzymy α -amylazy zastosowane do degradacji skrobi w minimalnym stopniu wpływają na zmianę masy drugiego składnika blendy – polilaktydu.

Projekt pn. „Opracowanie technologii otrzymywania nowych biodegradowalnych materiałów polimerowych na bazie skrobi termoplastycznej przeznaczonych do wytwarzania folii” (nr LIDER/36/0198/L-10/18/ NCBR/2019) jest finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu LIDER X.

Literatura

1. Rosenboom J.G., Langer R., Traverso G.: *Nature Reviews Materials* 2022, **7**, 117.
2. Garcia-Guzman L., Cabrera-Barjas G., Soria-Hernandez C.G., Castano J., Guadarrama-Lezama A.Y., Liamazares S.R.: *Polysaccharides* 2022, **3**, 136.
3. Bangar S.P., Whiteside W.S., Ashogbon A.O., Kumar M.: *Food Packaging and Shelf Life* 2021, **30**, 100743.

Dr inż. Justyna Ostrowska: kierownik Grupy Badawczej Tworzywa Biodegradowalne w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntezy Chemicznych. W ŁINS realizuje badania dotyczące otrzymywania nowoczesnych tworzyw na bazie surowców odnawialnych, w tym jako kierownik Projektu Lider X Edycja. Stopień doktora w dziedzinie nauk chemicznych uzyskała na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Trzykrotnie nagradzana za wyróżnioną rozprawę doktorską w Konkursie Innowator Mazowsza VII, XVII Edycji Konkursu Fiata oraz Giovanni Agnelli Award 1st Edition. Stypendystka dwóch projektów systemowych Samorządu Województwa Mazowieckiego. Współautorka publikacji naukowych oraz patentów z zakresu chemii i technologii polimerów. Laureatka Polskiej Nagrody Inteligentnego Rozwoju 2020 w kategorii Naukowiec Przyszłości.

WPLYW ZAWARTOŚCI FAZY CIĄGŁEJ NA WŁAŚCIWOŚCI MULTIBLOKOWYCH ELASTOMERÓW TERMOPLASTYCZNYCH

Joanna Rokicka*

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów, 17, 70-310, Szczecin

*joanna.rokicka@zut.edu.pl

Wstęp

Zdecydowaną większość elastomerów termoplastycznych TPE stanowią układy wielofazowe [1–3]. Jedynymi obecnie znanymi TPE nie wykazującymi budowy heterofazowej są materiały oparte na jonomerach oraz Alcryn® (amorficzny elastomer specjalny wytwarzany przez Advanced Polymer Alloys) [3, 4]. W konwencjonalnych TPE na skutek separacji fazowej wyodrębnia się przynajmniej dwie fazy (miękką i twardą) związane ze sobą wiązaniami chemicznymi lub wzajemnie zdyspergowane [5, 6]. Faza miękka odpowiedzialna jest za elastyczność oraz stanowi ciągłą matrycę, w której zawieszone są domeny fazy twardej odpowiedzialnej za właściwości wytrzymałościowe oraz przetwórcze materiału. Oddziaływania pomiędzy blokami fazy miękkiej powinny być stosunkowo słabe, aby umożliwiać swobodę ruchu i rotacji krótkich sekwencji łańcucha. Bloki budujące fazę twardą musi cechować tendencja do wzajemnej agregacji. Dochodzi wówczas do przyciągania się bloków i termicznie odwracalnego „pseudosieciowania”. Silna kohezja bloków sztywnych dodatkowo stabilizuje strukturę fazową całego układu polimerowego. W rezultacie agregacji jednakowych bloków polimerowych tworzy się struktura matrycowo-domenowa o rozmiarach koloidalnych. Rozmiar krystalicznych domen w kopolimerach blokowych jest zazwyczaj o 1–2 rzędy mniejszy niż w mieszaninach polimerowych [1, 6, 7]. Małe rozmiary domen są jednym z powodów makrojednorodności i transparentności kopolimerów blokowych w stanie uplastycznionym oraz w warunkach przechłodzenia.

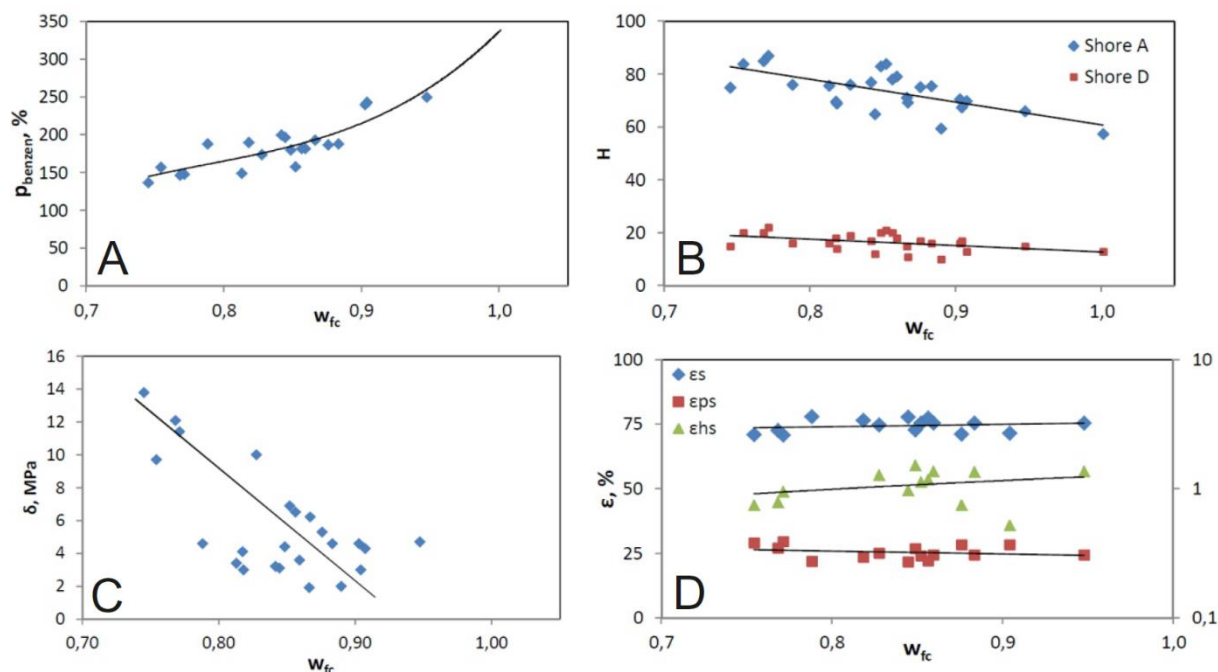
Część doświadczalna

Multiblokowe elastomery termoplastyczne zsyntetyzowano, stosując dwuetapową metodę polikondensacji w stopie. Surowce stanowiły: tereftalan dimetylu, odpowiednie glikole w nadmiarze 1:1,8, odpowiednie diole oraz otrzymane we własnym zakresie dikarboksylowe oligoamidy. Do syntez wykorzystano również katalizator tytanowy, stabilizator termiczny: trietylofosforan, stabilizatory termooksydacyjne: Irganox 1010 i Irgafos 126 oraz rozgałęziacz łańcucha: pentaerytryt. Synteza blokowych terpolimerów polegała na zastąpieniu w makrocząsteczce poli(tereftalanu multimetylenu) pewnej części sekwencji pochodzących od kwasu tereftalowego dikarboksylowym blokiem oligoamidowym, a pochodzących od glikolu propylenowego diolowym blokiem oligoeterowym lub alifatycznym.

Mikrostrukturę kopolimerów zbadano za pomocą metod DSC, DMTA oraz WAXS. Ocenę składu fazowego kopolimerów oparto na wyliczeniach stopnia separacji i stopnia krystaliczności fazy ciągłej oraz stopnia krystaliczności fazy rozproszonej.

Wyniki

Zsyntezowane układy zbudowane były z przynajmniej trzech faz: amorficznej (miękkiej), krystalicznej (twardej) i pośredniej (międzyfazy). Faza miękka wraz z międzyfazą tworzą ciągłą matrycę polimeru, od której budowy i zawartości zależą wiele właściwości terpolimerów.



Rys. 1. Zależność wybranych właściwości TPE od udziału fazy ciągłej: A – nasiąkliwość w benzenie, B – twardość, C – wytrzymałość na zerwanie, D – wydłużenie trwałe ϵ_{ps} , sprężyste ϵ_s i wysokoelastyczne ϵ_{hs}

Wraz ze wzrostem zawartości fazy ciągłej rosła nasiąkliwość w benzenie oraz wydłużenie przy zerwaniu. Powstaje wówczas coraz lepiej wykształcona matryca polimeru zdolna do przenoszenia dużych obciążeń. Wzrost zawartości fazy ciągłej powodował również spadek temperatury topnienia, twardości oraz wytrzymałości na zerwanie TPE (rys. 1.). Wynika z tego, że zmniejszał się stopień krystaliczności oraz pogarszała się jakość fazy twardej w kopolimerach. Udowodniono również, że faza ciągła odpowiedzialna jest za powrót materiału do stanu sprzed naprężenia. Wraz ze wzrostem jej udziału maleje energia rozproszona (zarówno sprężysta, jak i wysoko elastyczna). Z kolei wartość energii skumulowanej w pierwszym cyklu jest niezależna od zawartości fazy ciągłej, a wpływa na nią przede wszystkim struktura chemiczna bloków tworzących amorficzną matrycę.

Literatura

1. Holden G.: *Thermoplastic Elastomers. Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Hoboken 2010.
2. Drobny J.G.: *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, William Andrew Pub., Norwich 2014.
3. Mark J.E., Erman B., Roland M.: *The science and technology of rubber*, Elsevier Academic Press, Amsterdam, Boston 2013.
4. Rzymski W.M., Smejda-Krzewicka A., Kmiotek M.: *Polimery* 2010, **16(5)**, 461.
5. Fakirov S.: *Handbook of condensation thermoplastic elastomers*. Wiley-VCH, Weinheim 2005.
6. Knychala P.: *Nanostruktury w układach kopolimerów wieloblokowych badane sieciowymi metodami Monte Carlo*, [Rozprawa doktorska], Poznań 2012.
7. van Krevelen D.W., te Nijehuis K.: *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam 2009.

Dr inż. Joanna Rokicka: w 2010 roku ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Tytuł doktora nauk technicznych otrzymała w marcu 2017 w dyscyplinie technologia chemiczna, specjalność: technologia polimerów. Zatrudniona na stanowisku adiunkta w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

ELEKTROPRZĘDZONE WŁÓKNINY DO ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH

Karolina Rolińska^{1,2}, Hadi Bakhshi³, Maria Balk⁴, Amit Panwar^{5,6,7}, Anna Blocki^{5,6,7}, Paweł Parzuchowski¹, **Magdalena Mazurek-Budzyńska^{1*}**

¹ Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

² Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

³ Department of Life Science and Bioprocesses, Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research IAP, Geiselbergstraße 69, 14476 Potsdam, Germany

⁴ Institute of Active Polymers, Helmholtz-Zentrum Hereon, Kantstraße 55, 14513 Teltow, Germany

⁵ Institute for Tissue Engineering and Regenerative Medicine, The Chinese University of Hong Kong, HKSAR

⁶ School of Biomedical Sciences, Faculty of Medicine, The Chinese University of Hong Kong, HKSAR

⁷ Center for Neuromusculoskeletal Restorative Medicine, The Chinese University of Hong Kong, HKSAR

*magdalena.budzyńska@pw.edu.pl

Wstęp

Rosnące zapotrzebowanie na narządy i tkanki do przeszczepów stanowi jedno z największych wyzwań inżynierii tkankowej. Rusztowania stosowane w inżynierii tkankowej powinny być biogodne z daną tkanką oraz zachowywać odpowiednie właściwości mechaniczne w złożonym środowisku wewnętrznym organizmu. Umożliwiają one przywrócenie funkcji lub regenerację, działając jako matryca pozwalająca na namnażanie komórek i wspomagając wzrost tkanki rodzimej organizmu [1]. Ważnym aspektem inżynierii tkankowej jest stopień naśladowania struktury włóknistej macierzy zewnątrzkomórkowej (ECM), dzięki czemu zapewnione mogą być podstawowe cele dotyczące organizacji komórek, ich przetrwania oraz funkcji. Jedną z metod umożliwiających tworzenie struktur włóknistych podobnych do naturalnej ECM jest elektroprzędzenie (ES) [2]. Włókniny otrzymywane tą metodą charakteryzują się małą średnicą włókien (nano- i mikrometryczne), dużą powierzchnią właściwą oraz możliwością bezpośredniego zastosowania jako gotowe membrany polimerowe [3].

Prezentowany projekt obejmował opracowanie elektroprzędzonych rusztowań na podstawie poli(węglano-uretano-moczników) (PCUU) do celów biomedycznych. PCUU wykazują większą odporność na czynniki hydrolityczne niż poliestry oraz poli(estro-uretany) [4]. Zarówno poliwęglany, jak i poliuretany otrzymane na ich podstawie stosowane są w urządzeniach i aplikacjach biomedycznych [5]. Ponadto PCUU zdolne są do wykazywania efektu pamięci kształtu [6].

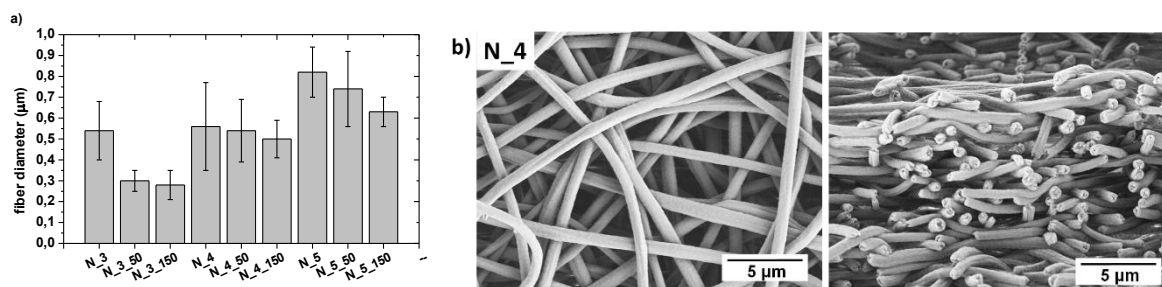
Część doświadczalna

W celu otrzymania elektroprzędzonych włókien próbek PCUU zostały rozpuszczone w równowagowej mieszaninie DMF i THF. Następnie przygotowane roztwory zostały wykorzystane w procesie elektroprzędzenia przy użyciu kolektora płytkowego oraz rotacyjnego. Włókniny scharakteryzowano w celu oceny ich morfologii i porowatości (SEM), wytrzymałości mechanicznych, termicznych (DSC) oraz termomechanicznych (DMTA). Następnie przeprowadzono ocenę cytotoksyczności oraz możliwość zasiedlania mezenchymalnymi komórkami macierzystymi (MSC) i ludzkimi komórkami śródbłónki (HUVEC).

Wyniki

Uzyskano włókniny PCUU o średnicach włókien w zakresie od $0,28 \pm 0,07$ do $0,82 \pm 0,12 \mu\text{m}$ o średniej porowatości około 50% do 60%. Otrzymane włókniny charakteryzowały się szerokim zakresem wytrzymałości na rozciąganie (0,3–9,6 MPa), wydłużeniem przy zerwaniu (90–290%) oraz modułem Younga (5,7 do 26,7 MPa), który silnie zależał od rodzaju kolektora i stężenia roztworu (rys. 1). Charakterystyka termiczna wykazała,

że podczas ES stopień krystaliczności wzrasta najprawdopodobniej w wyniku krystalizacji indukowanej odkształceniem. Ponadto próbki pobrane na kolektorze płytkowym wykazały efekt pamięci kształtu ze współczynnikiem odzyskania kształtu pierwotnego (R_r) około 99% i współczynnikiem utrwalenia kształtu tymczasowego (R_f) około 96%. Ocena biologiczna potwierdziła stabilność i brak cytotoksyczności włókien PCUU. Co więcej, na materiałach wysiano dwa typy komórek: MSC i HUVEC, co ujawniło, że MSC są w stanie rosnąć na powierzchni włókien. W oparciu o zalety morfologii i właściwości mechaniczne można oczekiwać, iż omawiane włókniny będą potencjalnie wykorzystywane do celów sercowo-naczyniowej inżynierii tkankowej.



Rys. 1. a) Średnica włókien w otrzymanych włókninach PCUU; b) obraz SEM włókniny N_4 – widok z góry (po lewej) oraz widok przekroju poprzecznego (z prawej). Próbki są nazwane N_X_Y, gdzie X oznacza stężenie roztworu użytego do procesu ES (%wag.), a Y prędkość obrotową kolektora w obrotach na minutę (o ile był stosowany kolektor rotacyjny). Na przykład N_3_50 oznacza, że matę otrzymano, stosując 3%wag. roztwór PCUU na kolektorze obrotowym z prędkością 50 obr./min.

This work was financed by (POB Biotechnology and Biomedical Engineering) of Warsaw University of Technology (WUT) within the Excellence Initiative: Research University (IDUB) programme; BIOTECHMED-2 Project No. 504/04496/1020/45.010413, and by the Department of Chemistry of WUT under the Project No. 504/04365/1020/44.000000. Karolina Rolińska acknowledges financial support from Project TRI-BIO-CHEM, which was implemented under the Operational Program Knowledge Education Development 2014–2020 co-financed by the European Social Fund, Project No POWR.03.02.00-00-I007/16-00 (POWER 2014–2020). Project was also supported by the Helmholtz Association through program-oriented funding and received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No. 824074 (GrowBot). The biological evaluation was supported by Health@InnoHK, Innovation and Technology Commission, the Government of the Hong Kong Special Administrative Region of the People's Republic of China.

Literatura

1. Naureen B., Haseeb A.S.M.A., Basirun W.J., Muhamad F.: *Materials. Science and Engineering C* 2021, **118**, 111228.
2. Rim N.G., Shin C.S., Shin H.: *Biomedical Materials* 2013, **8**, 014102.
3. Teo W.E., Inai R., Ramakrishna S.: *Science and Technology of Advanced Materials* 2011, **12**, 013002.
4. Brannigan R.P., Dove A.P.: *Biomaterials Science* 2017, **5**, 9.
5. Guillaume S.M., Mespouille L.: *Journal of Applied Polymer Science* 2014, **131**, 39822
6. Mazurek-Budzyńska M., Yasar M. et al. *Polymers for Advanced Technologies* 2017, **28**, 1285.

Dr inż. Magdalena Mazurek-Budzyńska: od 2019 roku zatrudniona na stanowisku adiunkta na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Podczas doktoratu w swoich badaniach skupiała się na syntezie i charakterystyce polimerów opartych na pochodnych dwutlenku węgla, takich jak poliwęglany alifatyczne, poli(węglano-uretany), poli(estro-węglany) oraz bezizocyjanianowe poliuretany. Po ukończeniu doktoratu w 2015 roku spędziła trzy lata w Institute of Biomaterial Science, Helmholtz-Zentrum Geesthacht jako pracownik naukowy ze stopniem doktora. Jej zainteresowania naukowe w tym czasie dotyczyły głównie projektowania, syntezy i charakteryzacji polimerów z pamięcią kształtu. Ponadto zajmowała się drukiem 3D aktywnych i wielofunkcyjnych polimerów, a także metodami syntezy i przetwarzania polimerów biodegradowalnych. Obecnie jej badania naukowe koncentrują się na syntezie i elektroprzędzeniu nowych biomateriałów polimerowych oraz aktywnych polimerów.

KOMPOZYTY PEX_B O ZWIĘKSZONEJ PRZEWODNOŚCI CIEPLNEJ

Kamila Salasińska^{1*}, Paulina Latko-Durałek¹, Michał Kubiś², Paulina Kozera¹, Karol Pietrak², Karol Szlązak¹, Piotr Łapka², Anna Boczkowska¹

¹Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

²Instytut Techniki Ciepłej, Politechnika Warszawska, ul. Nowowiejska 21/25, 00-665 Warszawa

*kamila.salasinska@pw.edu.pl

Wstęp

W przemyśle stosuje się 3 sposoby sieciowania polietylenu (metoda nadtlenkowa PEX_a, silanowa PEX_b, elektronowa PEX_c), a powstałe między łańcuchami wiązania wyraża się ilościowo za pomocą gęstości usieciowania. Wzrost gęstości usieciowania wpływa na właściwości PEX, powodując m.in. zwiększenie sztywności, odporności na ścieranie i pękanie naprężeniowe oraz temperaturę pracy, przy jednoczesnym zachowaniu odporności chemicznej i niewielkiej masy [1]. Ze względu na właściwości PEX jest stosowany do produkcji kabli i rur, w tym gruntowych wymienników ciepła. W tym przypadku niezwykle istotny parametr stanowi przewodność cieplna, gdyż większa efektywność wymiany ciepła między przepływającym czynnikiem roboczym a gruntem pozwala na ograniczenie długości instalacji podziemnej [2].

Zadaniem prowadzonych prac było zwiększenie przewodności cieplnej PEX_b do wartości 0,675 W/(m·K). W tym celu zastosowano cztery napełniacze, których udział ustalono za pomocą narzędzia do modelowania (ich udział masowy uwzględniono w skróconej nazwie próbek), a wytworzone kompozyty poddano analizie.

Część doświadczalna

Osnowę kompozytu stanowił system HDPE do sieciowania metodą silanową firmy SILON s.r.o. o nazwie TABOREX, składający się z polimeru TA 1132 HD i katalizatora TA 2120 HD mieszanych w stosunku 95:5. Jako napełniacz zastosowano wielościennie nanorurki węglowe (MWCNT) NC7000 firmy Nanocyl (MWCNT), azotek boru HeBoFill®CL-ADH 020 firmy Henze BNP (BN), minerał modyfikowany grupami silanowymi Silatherm Advance firmy Quarzwerke Gruppe GmbH (SA) i grafit MG 192 firmy Sinograf (MG 192). Komponenty poddano procesowi mieszania przy użyciu mikrowytlaczarki dwuślimakowej współbieżnej HAAKE MiniLab firmy Thermo Scientific (T = 210°C, n = 25 rpm). Otrzymane próbki sieciowano w wodzie o temperaturze 90°C przez 4 i 24 godziny.

Wyniki

Analiza wyników przedstawionych w tabeli 1 pozwala zaobserwować, że dłuższy czas przebywania w gorącej wodzie zwiększył gęstość usieciowania od około 5% dla PEX_b nawet do 20% dla kompozytu z grafitem. Ponieważ sieciowanie zachodziło w uformowanym polimerze, a HDPE charakteryzuje się dość wysokim stopniem krystaliczności, proces ten był utrudniony. W efekcie dłuższy czas przebywania materiałów w gorącej wodzie, a tym samym zwiększona penetracja wody, sprzyjał hydrolizie i kondensacji grup hydroksylowych umożliwiających zajście procesu sieciowania [3]. Wartości uzyskane dla PEX i większości kompozytów po 24 h sieciowania były zbliżone i wynosiły $83 \pm 1,0\%$, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi, opisującymi brak wpływu rodzaju wypełniacza na analizowany parametr [4]. Jedyne różnice odnotowano w przypadku PEX+28% BN, dla którego stopień usieciowania osiągnął wartość 91% (85% dla sieciowania przez 4 godziny). Prawdopodobnie dodanie napełniacza o znacznych rozmiarach cząstek oraz kulistym kształcie spowodowało zwiększenie odległości między łańcuchami polimeru i zmniejszenie stopnia

krystaliczności, co sprzyjało dyfuzji wody i umożliwiło zwiększenie wartości analizowanego parametru.

Tabela 1. Wartości parametrów określonych dla analizowanych kompozytów na bazie PEX_b

Materiał	Czas sieciowania [h]	Gęstość usieciowania [%]	Przewodność cieplna [W/(m·K)]	T _m [°C]	X _c [%]	T _c [°C]
PEX	4	77,2	0,467	-	-	-
PEX	24	84,4	0,421	129	59,8	115
PEX+1,9% MWCNT	4	76,7	0,411	-	-	-
PEX+1,9% MWCNT	24	84,5	0,458	129	60,1	116
PEX+5% MG 192	4	62,9	0,581	-	-	-
PEX+5% MG 192	24	82,5	0,622	130	61,0	116
PEX+28% BN	4	84,9	0,840	-	-	-
PEX+28% BN	24	91,4	0,937	129	55,1	116
PEX+35% SA	4	75,2	0,449	-	-	-
PEX+35% SA	24	84,6	0,624	129	65,0	117

Analiza wyników pozwala zauważyć, że im dłuższy czas sieciowania, tym wyższa przewodność cieplna kompozytów. Przewodność czystego PEX_b po 24 godzinach wyniosła 0,421 W/(m·K), co jest bliskie wartości podawanej dla rur PEX. Najwyższą wartość równą 0,937 W/(m·K) uzyskano dla PEX_b+28% BN, zaś najniższą z kompozytów odnotowano dla PEX z 1,9% mas. MWCNT. Na uzyskane wyniki istotny wpływ wywarł kształt i rozmiar cząstek napełniaczy, które warunkowały dyspersję napełniaczy w polimerowej osnowie.

O braku istotnego wpływu napełniaczy na przebieg procesu krystalizacji świadczą prawie niezmienione temperatury topnienia (T_m) i krystalizacji (T_c). Udział stopnia krystaliczności wyniósł około 60% dla niemodyfikowanego PEX i pozostał na podobnym poziomie dla kompozytów z MWCNT i grafitem. W przypadku PEX+35% SA zaobserwowano wzrost, zaś dla PEX+35% BN spadek o około 5%. Zmniejszenie udziału stopnia krystaliczności w wyniku wprowadzenia napełniacza o dużych rozmiarach cząstek jest zgodne z obserwacjami dotyczącymi stopnia usieciowania.

Praca realizowana w ramach projektu pt.: „Opracowanie innowacyjnych systemów geotermalnych opartych o nowe sondy o podwyższonej efektywności wymiany ciepła do zastosowań w gruntowych pionowych wymiennikach ciepła” w ramach Działania 1.1 „Projekty B+R przedsiębiorstw”, Poddziałania 1.1.1 „Badania przemysłowe i prace rozwojowe realizowane przez przedsiębiorstwa (tzw. „szybka ścieżka”) Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego nr: POIR.01.01.01.-00-0188/20-00.

Literatura

1. Ritums J.E., Mattozzi A., Gedde U.W., Hedenqvist M.S., Bergman G., Palmlöf M.: *Journal of Polymer Science B* 2005, **44**, 641.
2. Roumeli E., Markoulis A., Kyratsi Th., Bikiaris D., Chrissafis K.: *Polymer Degradation and Stability* 2014, **100**, 42.
3. Pereira de Melo R., de Oliveira A.V., de Fátima V.M.M.: *Materials Research* 2015, **18**, 313.
4. Dastjerdi J., Garmabi H.: *Advances in Polymer Technology* 2018, **37**, 21733.

Dr Kamila Salasińska: w roku 2007 ukończyła studia na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej. W 2015 r. uzyskała stopień doktora na Wydziale Inżynierii Materiałowej tej samej uczelni. W latach 2015–2021 była pracownikiem Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego, a obecnie pracuje na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Specjalność – inżynieria materiałowa, kompozyty polimerowe, ograniczanie palności materiałów polimerowych.

KONCEPCJE OTRZYMYWANIA NOWYCH MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH Z ZASTOSOWANIEM SUBSTRATÓW POCHODZĄCYCH ZE ŹRÓDEŁ ODNAWIALNYCH

Izabela Zaborniak^{1*}, Paweł Chmielarz¹

¹*Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Fizycznej, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów*

*i.zaborniak@prz.edu.pl

Wstęp

Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP) jest jedną z nielicznych metod umożliwiających syntezę makrocząsteczek o precyzyjnie projektowanej zarówno topologii, jak i składzie chemicznym łańcuchów polimerowych [1]. Na przestrzeni lat opracowano wiele koncepcji ATRP, począwszy od początkowo stosowanej klasycznej metody charakteryzującej się wysokim stężeniem katalizatora aż po techniki, w których znacznie zredukowano ilość wprowadzanego katalizatora do układu reakcyjnego do poziomu ppm, stosując chemiczne oraz niechemiczne czynniki redukujące [2]. Opracowano również technikę, w której wyeliminowano katalizator z układu reakcyjnego, zastępując go fotokatalizatorem. Obecnie rozwój metod ATRP ma na celu udoskonalenie istniejących strategii polimeryzacji w kierunku prostych i ekonomicznych procesów. Jednym z rozwiązań jest zastosowanie substratów pochodzących ze źródeł odnawialnych, które mogą pełnić różnorodną rolę podczas polireakcji [3–5]. Kierunki badawcze w proponowanej koncepcji obejmują zastosowanie dostępnych w przyrodzie, nietoksycznych związków chemicznych w roli rdzenia do syntezy układów rozgałęzionych [3, 4], ponadto zastosowanie ich jako chemiczne czynniki redukujące w technikach charakteryzujących się zredukowanym stężeniem katalizatora [5], a także jako fotokatalizatory w technice bez metalicznego kompleksu katalitycznego [3].

Część doświadczalna

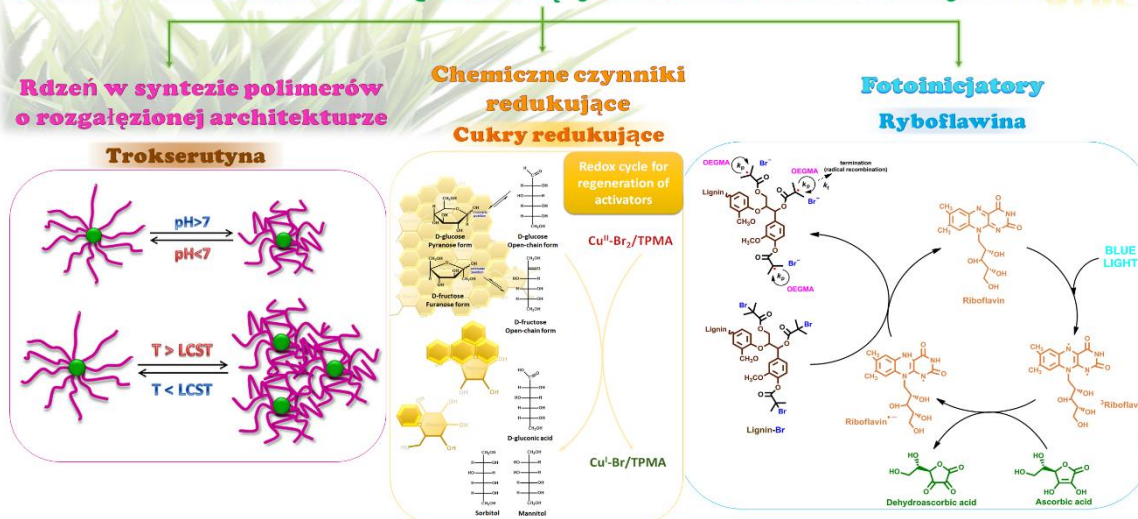
W celu udoskonalenia technik ATRP w kierunku opracowania ekonomicznych oraz ekologicznych koncepcji zastosowano następujące związki pochodzenia naturalnego (rys. 1):

- trokserutynę – pochodną rutyny, szeroko dostępną w popularnych napojach (herbata, kawa), w owocach i warzywach. Trokserutynę zastosowano w roli rdzenia polimerów gwiazdzistych zbudowanych z dziesięciu łańcuchów bocznych poli(kwasu akrylowego) (PAA) lub poli(metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu) (PDMAEMA) [4];
- cukry redukujące (glukoza i fruktoza) w postaci miodu – zastosowano szereg roztworów różnorodnych miodów w celu polimeryzacji monomerów o charakterystyce hydrofilowej w wodzie oraz monomerów hydrofobowych w miniemulsji [5];
- witaminę B₂ (ryboflawina) – cząsteczkę składającą się z dwóch zasadniczych elementów strukturalnych – łańcucha rybitolowego zawierającego cztery reaktywne grupy hydroksylowe oraz pierścienia izoalloksazyny, który absorbuje promieniowanie z zakresu widzialnego. Ze względu na wspomnianą właściwość ryboflawinę zastosowano jako fotokatalizator w dwuskładnikowym układzie fotokatalitycznym z kwasem askorbinowym (witaminy C) w roli donora elektronu w technice ATRP bez udziału katalizatora metalicznego (metal-free ATRP) [3].

Wyniki

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano szereg ekonomicznych oraz ekologicznych koncepcji ATRP oraz produktów polimerowych o różnorodnych właściwościach.

Zastosowanie substratów pochodzących ze źródeł odnawialnych w ATRP



Rys. 1. Zastosowanie substancji pochodzenia naturalnego w ATRP celem opracowania ekonomicznych oraz ekologicznych strategii otrzymywania nowych materiałów polimerowych

Uzyskano polimery gwiaździste o rdzeniu trokserutyny oraz o ramionach zbudowanych z polielektrolitów, które posiadają zdolność do przenoszenia oraz uwalniania substancji aktywnych w zależności od zmiany pH środowiska [4]. Uzyskano również szereg struktur liniowych oraz rozgałęzionych o charakterystyce hydrofilowej i hydrofobowej po zastosowaniu w tym celu roztworów miodu jako środowiska reakcyjne. Natomiast w pełni biokompatybilny układ fotokatalityczny zastosowano do modyfikacji ligniny, wbudowując w jej strukturę łańcuchy polimerowe o właściwościach termoczułych.

Praca realizowana w ramach projektu Sonata Bis 10 (Narodowe Centrum Nauki, nr projektu: 2020/38/E/ST4/00046) oraz Preludium 19 (Narodowe Centrum Nauki, nr projektu: 2020/37/N/ST4/01991).

Literatura

1. Matyjaszewski K.: *Advanced Materials*. 2018, **30**, 1706441.
2. Pan X., Fantin M., Yuan F., Matyjaszewski K.: *Chemical Society Reviews* 2018, **47**, 5457.
3. Zaborniak I., Macior A., Chmielarz P., Najarro C. M., Iruthayaraj J.: *Polymer* 2021, **219**, 123537.
4. Zaborniak I., Macior A., Chmielarz P.: *Molecules* 2021, **26**, 1918.
5. Zaborniak I., Chmielarz P.: *European Polymer Journal* 2023, **183**, 111735.

Dr inż. Izabela Zaborniak: w roku 2021 uzyskała tytuł doktora nauk inżynierjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna, aktualnie jest zatrudniona w Katedrze Chemii Fizycznej na Politechnice Rzeszowskiej na stanowisku adiunkta w grupie pracowników bad.-dyd., specjalista w dziedzinie syntezy polimerów o zróżnicowanej architekturze technikami ATRP. Jest kierownikiem projektu realizowanego w ramach konkursu Preludium 19 (NCN), głównym wykonawcą w projekcie Sonata Bis 10 (NCN) oraz laureatem Stypendium Ministra Edukacji i Nauki dla wybitnych młodych naukowców. Odbyła 3-miesięczny staż naukowo-badawczy w Carnegie Mellon University (Pittsburgh, USA) oraz 7 krótkoterminowych staży w zagranicznych ośrodkach naukowych (University of Genoa, University of Palermo, dwukrotnie w University of Padova, University of Konstanz, University of Milan, Aarhus University). Dorobek naukowy obejmuje 28 publikacji w czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej oraz 2 rozdziały w książkach wydawnictwa Elsevier i ACS. Łączny 5-letni Impact Factor opublikowanych prac wynosi 118, liczba cytowań – 332, a indeks Hirscha – 11 (wg Scopus).

BADANIA NAD SIECIOWANIEM POLI(SEBACYNIANU GLICEROLU) CZYNNIKAMI CHEMICZNYMI I FIZYCZNYMI

Sonia Zielińska^{1*}, Aleksandra Korbut¹, Paweł Piszko¹, Małgorzata Gazińska¹, Bartłomiej Kryszak¹, Konrad Szustakiewicz¹, Marcin Włodarczyk², Aleksandra Szwed-Georgiou², Karolina Rudnicka², Przemysław Płociński², Agnieszka Sobczak-Kupiec³, Monika Biernat⁴

¹*Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Polimerów, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

²*Uniwersytet Łódzki, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Instytut Mikrobiologii, Biotechnologii i Immunologii, Katedra Immunologii i Biologii Infekcyjnej, ul. Banacha 12/16, 90-237 Łódź*

³*Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Podchorążych 1, 30-084 Kraków*

⁴*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, ul. Postępu 9, 02-676 Warszawa*

*sonia.zielińska@pwr.edu.pl

Wstęp

Poli(sebacynian glicerolu) (PGS) jest nowym poliestrem otrzymywanym z surowców pochodzenia naturalnego, o dużym potencjale wykorzystania w dziedzinie inżynierii biomedycznej z uwagi na łatwość kształtowania właściwości poprzez wykorzystanie różnych czynników sieciujących oraz stopnia usieciowania prepolimeru [1, 2]. Prepolimer poli(sebacynianu glicerolu) (pPGS) otrzymuje się poprzez polikondensację kwasu sebacynowego i gliceryny prowadzoną w temperaturze 120–130°C pod obniżonym ciśnieniem. Ma on postać woskowatego, lepkiego ciała stałego i walorów użytkowych nabiera dopiero po usieciowaniu. Sieciowanie pPGS można prowadzić na drodze autopolikondensacji prepolimeru – proces ten wymaga jednak stosowania wysokich temperatur, co powoduje jednoczesną degradację termooksydacyjną polimeru. Obniżenie temperatury procesu sieciowania pPGS możliwe jest poprzez wprowadzenie do jego struktury reaktywnych grup funkcyjnych (np. akrylanowych) lub też poprzez zastosowanie czynników chemicznych umożliwiających tworzenie wiązań poprzecznych pomiędzy łańcuchami (np. diizocyjaniany) [3].

W niniejszej pracy przedstawione zostaną badania nad sieciowaniem pPGS z wykorzystaniem diizocyjanianu izoforonu, diizocyjanianu estru etylowego L-lizyny oraz izocyjanianu 3-(trietoksylilo)propylu wraz z odniesieniem do pPGS sieciowanego termicznie. Proces sieciowania rozważany będzie również w układach kompozytowych z usieciowanym pPGS jako osnową i hydroksyapatytem jako napełniaczem.

Część doświadczalna

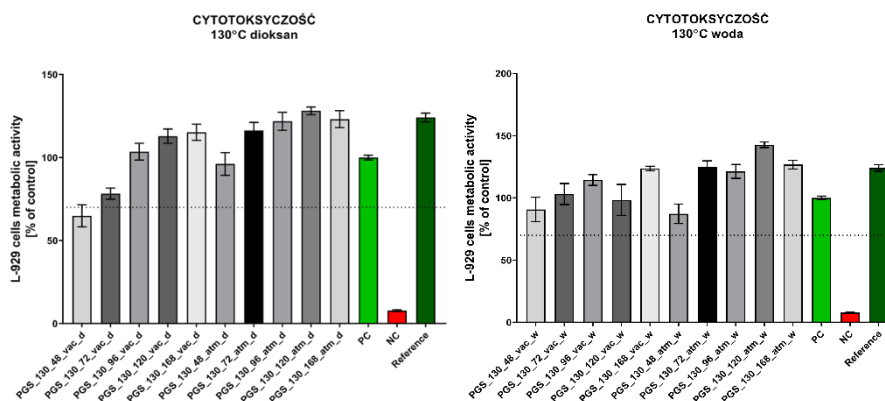
Prepolimer poli(sebacynianu glicerolu) otrzymano w procesie atmosferycznej polikondensacji równomolowej mieszaniny kwasu sebacynowego i gliceryny prowadzonej w temperaturze 130 °C przez 48 godzin. Produkt charakteryzowano strukturalnie technikami ¹H NMR i ATR-FTIR (na podstawie widma ¹H NMR wyznaczono średnią licznosc wolnych grup hydroksylowych w 1 g prepolimeru). Prepolimer poddawano następnie reakcji sieciowania termicznego z wykorzystaniem jako poroforu NaCl o ziarnistości 500–600 μm w temperaturze 120–140°C (metoda TIPS-SL). Ponadto przeprowadzono również wstępną reakcję sieciowania pPGS diizocyjanianem izoforonu lub diizocyjanianem estru etylowego L-lizyny w bezwodnym dioksanie (4 h, 50°C). Roztwór bezpośrednio po syntezie przenoszono do form wypełnionych ziarnami NaCl, liofilizowano i sieciowano w temperaturze 60–90°C. W przypadku izocyjanianu 3-(trietoksylilo)propylu przeprowadzono reakcję addycji do pPGS, a następnie poddano reakcjom hydrolizy i polikondensacji ugrupowań etoksylilowych

(w formie, w temperaturze 60–90°C). W pracy przedstawione zostaną wyniki badań TGA, DSC, ATR-FTIR pPGS usieciowanego w różnych warunkach i z wykorzystaniem różnych czynników chemicznych w postaci porowatych scaffoldów. Porównane zostaną właściwości czystych matryc polimerowych oraz kompozytów. Ocenie poddano również cytozgodność otrzymanych materiałów w teście redukcji MTT względem fibroblastów mysich L929 oraz osteoblastów ludzkich hFob 1.19.

Wyniki

Tabela 1. Zestawienie wybranych parametrów termicznych pPGS usieciowanego różnymi czynnikami (ICPTES – izocyjanian 3-(trietoksylilo)propylu, IDI – diizocyjanian izoformonu, 15/30 – zawartość hydroksyapatytu w kompozycie [%wag.] HAP – hydroksyapatyt, HAPlys – hydroksyapatyt zmodyfikowany powierzchniowo L-lizyną

Parametr	T _g [°C]	T-5% [°C]		T _g [°C]	T-5% [°C]		T _g [°C]
ICPTES	6,4	274	IDI	20,2	279	120°C/168h/atm	17,0
ICPTES15HAP	-2,7	294	IDI15HAP	14,4	300	130°C/168h/atm	17,6
ICPTES15HAPlys	20,2	271	IDI15HAPlys	24	273	140°C/168h/atm	-22,5
ICPTES30HAP	-4,8	318	IDI30HAP	23,4	295	140°C/120h/atm	-24,3
ICPTES30HAPlys	13,7	293	IDI30HAPlys	25,4	287	140°C/120h/vac	-28,0



Rys. 1. Cytozgodność pPGS sieciowanego termicznie w różnych warunkach temperatury, ciśnienia i czasu w teście redukcji MTT względem fibroblastów mysich L929 (po lewej dla scaffoldów przemywanych wodą, po prawej dla scaffoldów przemywanych wodą i 1,4-dioksanem)

Praca realizowana w ramach projektu „Wielofunkcyjne kompozyty aktywne biologicznie do zastosowań w medycynie regeneracyjnej układu kostnego”, który jest realizowany w ramach programu TEAM-NET Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowanego ze środków UE pochodzących z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój. POIR.04.04.00-00-16D7/18-0.1



Literatura

1. Godinho B., Gama N., Ferreira A.: *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 2022, **10**, 1033827.
2. Wu Z., Jin K., Wang L., Fan Y.: *Journal of Applied Polymer Science* 2023, **140**, e53700.
3. Jaber N., Fakhri V., Zeraatkar A., Jafari A., Uzun L., Shojaei S., Asefnejad A., Rezaei V.F., Goodarzi V., Su C.H., Anbaran S.R.G.: *Journal of Biomedical Materials Research* 2022, **110**, 2217.

dr inż. Sonia Zielińska: pracuje jako adiunkt w Katedrze Inżynierii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. W zakresie zainteresowań badawczych zawiera się synteza, modyfikacja i charakterystyka polimerów funkcjonalnych o różnorodnym przeznaczeniu (obecnie polimery fotoaktywne oraz biomateriały do zastosowań w medycynie regeneracyjnej). Wiceprezes Zarządu Oddziału SITPChem we Wrocławiu, sekretarz czasopisma „Chemik”.

KOMUNIKATY MŁODYCH

NADANIE WŁAŚCIWOŚCI ANTYBAKTERYJNYCH PŁASKIM WYROBOM WŁÓKIENNICZYM

Dominik Borkowski^{1,2,*}, Zbigniew Draczyński², Konrad Sulak¹, Piotr Czarnecki¹, Sławomir Kęska¹, Karolina Gzyra-Jagiela^{1,2}, Krystyna Guzińska¹

¹Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny, ul. Marii Skłodowskiej-Curie 19/27, 90-570 Łódź

²Politechnika Łódzka, Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów, Instytut Materiałoznawstwa Tekstyliów i Kompozytów Polimerowych, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

*dominik.borkowski@lit.lukasiewicz.gov.pl

Wstęp

Celem badań było opracowanie dwóch rodzajów włókien z komercyjnie dostępnych polimerów, tj. polilaktyd (PLA) oraz poli(bursztynian) butylenu (PBS) i dobranie odpowiednich stężeń modyfikatorów do otrzymania układów charakteryzujących się właściwościami antybakteryjnymi. Kompozyty te mogą zostać użyte jako materiały filtracyjne, o potencjalnym zastosowaniu np. w układach zbiorników wody do produkcji rybackiej. W ramach prowadzonych badań użyto nanododatków, tj.: tlenek cynku, ditlenek tytanu oraz srebro. Związki te charakteryzują się właściwościami antybakteryjnymi i nie są rozpuszczalne w wodzie. Do potwierdzenia aktywności bakteriobójczej związków wykonano badania biologiczne oraz sprawdzono rozmieszczenie wyżej wymienionych dodatków w strukturze materiału filtracyjnego za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Część doświadczalna

Pierwszym etapem było otrzymanie włókien metodą igłowania. Struktura włókien została wytworzona klasyczną techniką włókninową, gdzie runo formowano z włókien ciętych tworzyw PLA oraz PBS. Maszynę zasilano włóknem w ilości 30 g/pole szczeblaka zasilającego i formowano włókninę o średniej masie powierzchniowej PLA – 218 g/m², PBS – 204 g/m². Następnie nanoszono ZnO, TiO₂ oraz Ag na powierzchnię otrzymanych włókien. Nanododatki naniesiono na włókninę za pomocą aerografu w postaci wodnej zawiesiny. Roztwory przygotowano na zasadzie homogenizacji dodatków (1,5%, 3%, 4,5% względem masy modyfikowanej włókniny) z kwasem akrylowym (w stosunku 1:1), środkiem sieciującym oraz fotoinicjatorem, całość poddano sieciowaniu promieniowaniem UV.

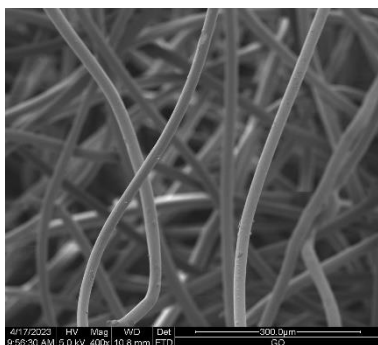
Wyniki

Badanie aktywności przeciwdrobnoustrojowej obejmowały ilościowe oznaczenie antybakteryjnego działania materiałów włókienniczych metodą ASTM E2149-13a Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions. Do badań wykorzystano mikroorganizmy testowe – *Escherichia coli* ATCC 11 229 oraz *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

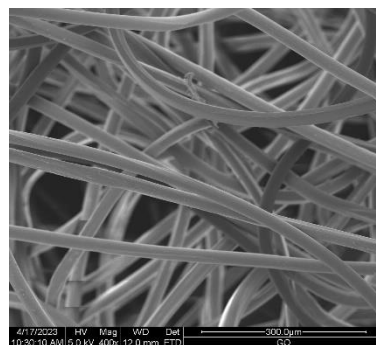
Tabela 1. Właściwości bakteriobójcze otrzymanych włókien

Próbka	<i>Escherichia coli</i> ATCC 11 229		<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	
	redukcja po 1h	redukcja po 24h	redukcja po 1h	redukcja po 24h
PLA	-	-	-	-
PLA + 3% Zn	63,39%	100%	0%	98,70%
PLA + 3% TiO ₂	64,57%	99,98%	0%	96,40%
PLA + 3% Ag	100%	100%	29,60%	100%
PBS	-	-	-	-
PBS + 3% Zn	42,08%	99,99%	0%	99,70%
PBS + 3% TiO ₂	70,75%	99,99%	0%	99,20%
PBS + 3% Ag	100%	100%	16,90%	100%

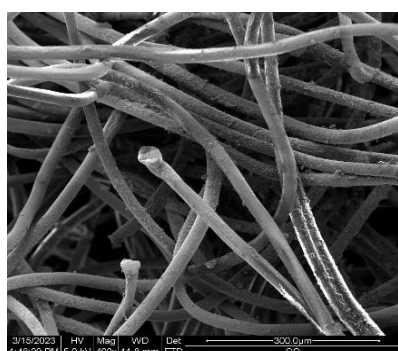
W ramach potwierdzenia obecności nanododatków na strukturze otrzymanych włókien przeprowadzono badanie polegające na obserwacji struktury mikroskopowej za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Poniższe zdjęcia przedstawiają powierzchnię włókien PLA i PBS bez modyfikatorów oraz z 3% ich udziałem względem masy próbki.



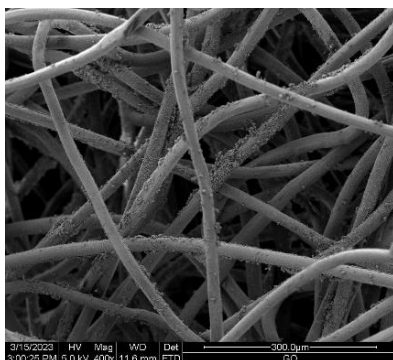
Rys. 1. Włóknina PLA



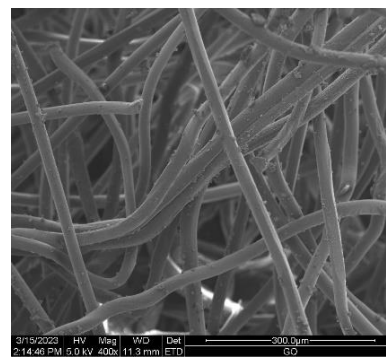
Rys. 2. Włóknina PBS



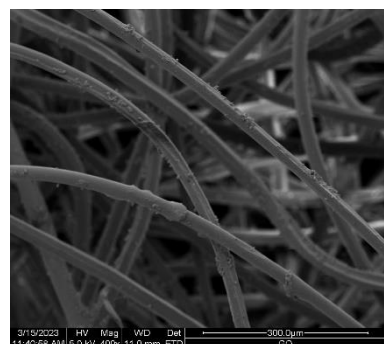
Rys. 3. Włóknina PLA + 3% Ag



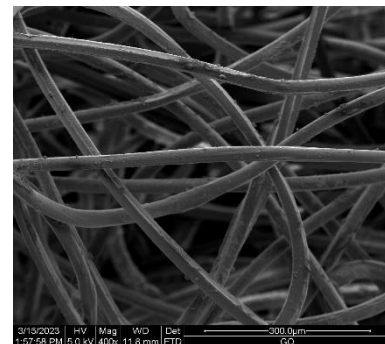
Rys. 4. Włóknina PLA + 3% TiO₂



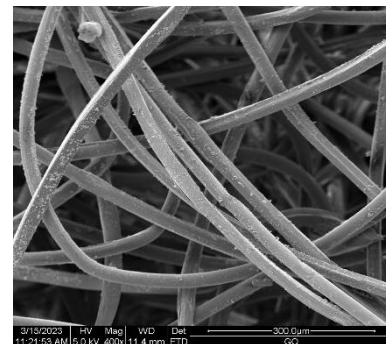
Rys. 5. Włóknina PLA + 3% Zn



Rys. 6. Włóknina PBS + 3% Ag



Rys. 7. Włóknina PBS + 3% TiO₂



Rys. 8. Włóknina PBS + 3% Zn

Praca realizowana w ramach pracy doktoranckiej na Politechnice Łódzkiej.

Mgr inż. Dominik Borkowski: doktorant Politechniki Łódzkiej, uczestnik studiów doktoranckich, kierunek inżynieria materiałowa, a także pracownik Sieci Badawczej Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny w Łodzi. Starszy specjalista ds. naukowo-badawczych, lider Grupy Badawczej Syntez Chemicznych i Tworzyw Sztucznych, posiada doświadczenie związane z syntezą, modyfikacją i przetwórstwem polimerów i kopolimerów termoplastycznych.

METODA WYZNACZANIA ROZKŁADU NAPRĘŻEŃ RESZTKOWYCH W MATERIAŁACH POLIMEROWYCH NA PODSTAWIE ANALIZY ZABIELENIA PODCZAS ODKSZTAŁCENIA

Paweł Brzek*, Karol Bula

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, ul. Piotrowo 3, 61-138, Poznań

**Pawel.Brzek@put.poznan.pl*

Wstęp

Naprężenia resztkowe mają szczególne znaczenie dla wyprasek wtryskowych. Mogą wpływać na ich deformację, technologiczne i konstrukcyjne tolerancje wymiarowe oraz obniżać nominalne właściwości materiałów inżynierskich, wykorzystanych do wytwarzania wyrobów. Naprężenia resztkowe wzmagają także zjawiska korozji naprężeniowej [1]. Znajomość rozkładu naprężeń resztkowych okazuje się przydatna również w technologii wytłaczania. Niekorzystny rozkład naprężeń może prowadzić do przedwczesnego pęknięcia rur czy powstawania przebiegów w kablach wysokiego napięcia [2].

Pomiar rozkładu naprężeń resztkowych jest możliwy, z wykorzystaniem metod badawczych: niszczących i nieniszczących. Metody niszczące najczęściej opierają się na usunięciu części materiału i obserwacji odkształceń wynikających z braku równoważenia się naprężeń. Można zaliczyć do nich: usuwanie warstw (*layer removal*), wiercenie otworów (*hole drilling*), rozcinanie (*slitting*). Metody nieniszczące wykorzystują inne zjawiska spowodowane przez naprężenia resztkowe, takie jak zmiana dwójłomności (elastoptyka) czy różnice odległości między płaszczyznami krystalograficznymi (X-ray) [1]. Każda z metod ma swoje ograniczenia i szereg czynników, które na nie wpływają. Nie powstała jeszcze metoda uniwersalna, a dotychczas znane są ewaluowane i rozwijane. Praca ta stanowi uzupełnienie i poszerza informacje dotyczące metod badań naprężeń resztkowych. Przedstawia nowe podejście w badaniach naprężeń resztkowych, wykorzystując zjawisko zabielenia materiału podczas odkształcenia.

Część doświadczalna

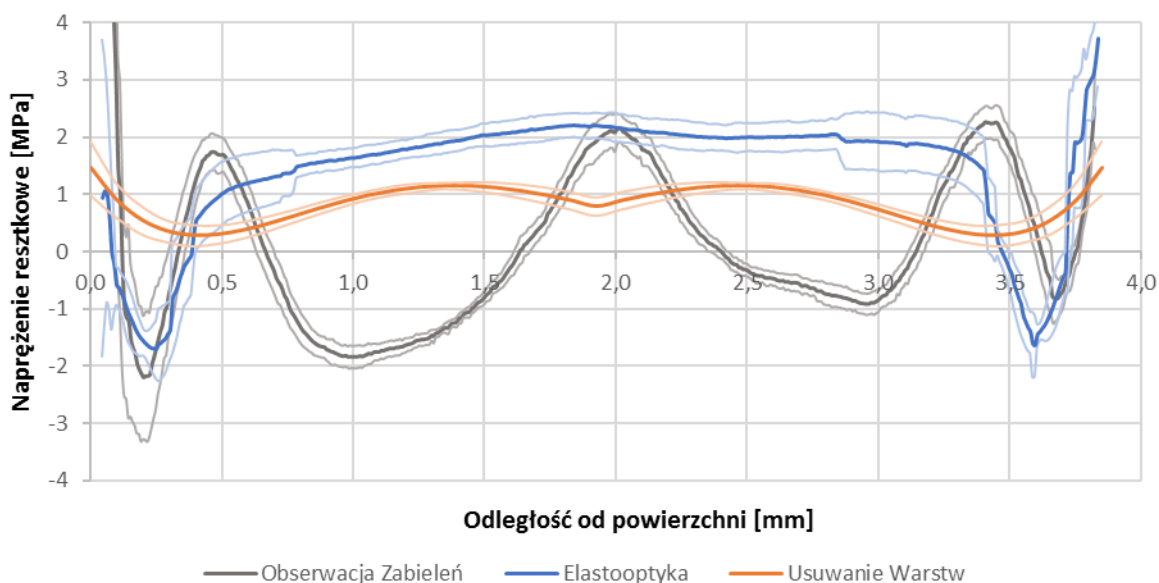
W pracy porównano autorską metodę badania naprężeń resztkowych na podstawie obserwacji zabielenia z dwiema znanymi i stosowanymi metodami: z elastoptyką i z usuwaniem warstw. Ze względu na zachodzące zjawisko zabielenia podczas odkształcenia oraz transparentność do eksperymentu wybrano kopolimer Metakrylan Akrylonitryl Butadien Styren (MABS) o nazwie handlowej Toyolac 920-555. Prostopadłościennie płytki o wymiarach 100 x 100 x 4 mm otrzymywano metodą wtryskiwania. Ze względów na przewidywalny stan naprężeń jako obszar największego zainteresowania wytypowano centralną część wypraski. Z płytek wycięte zostały kształtki do rozciągania typ 1BA (PN-EN ISO 527), pobrane z zachowaniem orientacji dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków, które posłużyły do badania metodą obserwacji zabielenia. W analogiczny sposób wycięto belki o szerokości 5 mm do badania metodą elastoptyczną i usuwania warstw.

Metoda elastoptyczna i usuwania warstw jest szeroko opisana w literaturze [3, 4]. Metoda obserwacji zabielenia opiera się na tym, że zabielenie ujawnia się przy stałej lokalnej wartości odkształcenia. Ze względu na występujące w materiale naprężenie resztkowe po procesie wtryskiwania odkształcenie lokalne jest niezerowe. W trakcie statycznej próby rozciągania do tego odkształcenia dodane zostaje równomierne odkształcenie wynikające

z działania zewnętrznych sił. Efektem tego jest nierównomierne zabielenia się materiału w trakcie rozciągania. Zależy ono jest od stanu naprężeń występujących w materiale przed rozciąganiem. Aby możliwe było odtworzenie tego stanu, konieczne jest zarejestrowanie obrazu próbki podczas rozciągania i zestawienie go z wynikami naprężenia i odkształcenia uzyskanymi z maszyny do rozciągania. W niniejszej pracy badaniu poddano rozkład naprężeń na grubości płytki w dwóch prostopadłych kierunkach.

Wyniki

Testowano serię próbek wtryskiwanych przy tych samych parametrach procesu trzema metodami i zestawiono ich wyniki. Przykład dla jednej z serii został przedstawiony na rysunku 1. Prezentowane wyniki mają cechy zbieżne, jak i wyraźne różnice. W metodzie obserwacji zabielenia i elastooptycznej widoczna jest analogia w strefie przyściennej (do około 0,5 mm z każdej ze stron), w której występuje duży gradient naprężenia. W części środkowej próbki metody elastooptycznej wykazały naprężenia rozciągające o zbliżonej stałej wartości, gdzie metoda zabielenia pokrywa się z nimi jedynie w odległości około 0,5 mm od ścianki i w środkowej części próbki. W pozostałej części metoda ta wskazuje naprężenia ściskające lub nie rozpoznaje naprężeń rozciągających i interpretuje je jako ściskające. Metoda usuwania warstw przedstawia przebieg naprężeń zbliżony do uzyskanego z metody elastooptycznej, lecz jest on bardzo spłaszczony. Wyznaczone wartości naprężenia resztkowego są znacznie mniejsze, utrudniona jest ocena gradientu naprężeń. Można zaobserwować naprężenia rozciągające przy ściance wyrobu (0 i 3,8 mm), zmniejszenie naprężeń w warstwie przyściennej i wzrost ich wartości w części środkowej przekroju próbki.



Rys. 1. Naprężenia resztkowe na grubości badanej płytki, wyniki różnych metod pomiaru dla wybranej serii

Praca realizowana w ramach projektu 0613/SBAD/4822.

Literatura

1. Guevara-Morales A., Figueroa-López U.: *Journal of Materials Science* 2014, **49**, 4399.
2. Poduška J., Hutař P., Kučera J. et al.: *Polymer Testing* 2016, **54**, 288.
3. Ramesh K.: *Digital Photoelasticity*, Berlin, Heidelberg 2000.
4. White J.R.: *Polymer Testing* 1984, **4**, 165.

Mgr inż. Paweł Brząk: jest doktorantem na ostatnim roku, na Politechnice Poznańskiej. Doktorat poświęcił na opracowanie nowej metody badań naprężeń resztkowych. Poza tym zajmuje się technologią wtryskiwania

materialów termoplastycznych. Ma 4-letnie doświadczenie zawodowe przy produkcji w zakresie przetwórstwa tworzyw sztucznych w technologii wtryskiwania i wytłaczania.

POROWATE STRUKTURY WŁÓKNINOWE Z BIOPBS O POTENCJALNYM ZASTOSOWANIU W OGRODNICTWIE

Karolina Chmielewska-Pruska^{1*}, Michał Puchalski¹, Izabella Krucińska¹, Piotr Siwek², Grzegorz Szparaga¹

¹Politechnika Łódzka, Instytut Materiałoznawstwa Tekstyliów i Kompozytów Polimerowych, ul. Żeromskiego 116, budynek A33, 90-924, Łódź

²Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kollątaja, Wydział Biotechnologii i Ogrodnictwa, Katedra Ogrodnictwa, ul. 29 Listopada 54, 31-425, Kraków

*karolina.chmielewska-pruska@dokt.p.lodz.pl

Wstęp

Obecnie do produkcji materiałów wspierających rolnictwo i ogrodnictwo wykorzystuje się szeroką gamę tworzyw polimerowych. Przykładem są wyroby chroniące młode rośliny przed negatywnymi czynnikami atmosferycznymi, gdzie stosuje się folie i włókniny. Materiały te z powodzeniem stosowane są do przykrywania struktur tunelowych czy bezpośrednich ochron ściółkowych. Mogą również być bazą do produkcji doniczek rozsadowych [1]. Ich głównym celem jest zachowanie wilgotności i stabilizacja temperatury gleby w celu poprawy warunków wzrostu. Podstawowym wyzwaniem dla producentów materiałów rolniczych, jest zapewnienie dostępności nowoczesnych i przyjaznych dla środowiska materiałów, których celem jest eliminacja odpadów. Jednym z materiałów przyjaznych dla środowiska jest poli(bursztynian butylenu), który przez lata był produkowany z ropy naftowej przez Showa Deco pod znakiem towarowym BionolleTM i stwarzał nowe możliwości produkcji w pełni biodegradowalnych materiałów opakowaniowych lub włóknin dla rolnictwa i ogrodnictwa [2]. Obecnie jednak firma zaprzestała produkcji biodegradowalnych tworzyw BionolleTM [3], ale rozwój biotechnologii w ostatnich dziesięcioleciach przyczynił się do opracowania substratów do syntezy poli(bursztynianu butylenu) z produktów fermentacji biomasy przez mikroorganizmy, wprowadzanych do obrotu przez połączone przedsiębiorstwa PTT Global Chemical Public Company Limited i Mitsubishi Chemical Corporation pod znakiem towarowym BioPBSTM [3]. Fakt ten sprawił, że BioPBSTM jest jednym z najbardziej obiecujących tworzyw o szerokim zakresie zastosowań, w tym kompozytów filmowych i włókninowych [4].

Część doświadczalna

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano biopochodny BioPBS FZ71PM, z którego metodą pneumatyczną otrzymano 20 wariantów materiałów włókninowych, różniących się prędkością wytłaczania oraz odległością odbieralnika od głowicy formującej runo. Parametry wytwarzania przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie parametrów wytwarzania włóknin z BioPBS [5]

Zakres temperatur stref wytłaczarki, °C								Zakres temperatur powietrza, °C	Ciśnienie powietrza, kPa	Prędkość wytłaczania, obr./min	Odległość odbieralnika, cm
Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	G1				
140	140	140	160	160	200	200-220	200-220	200-240	125	20-30	20-40

Dla otrzymanych włókien wyznaczono: masę powierzchniową wg PN-EN 29073-1:1994; gęstość pozorną; przepuszczalność powietrza wg PN-EN ISO 9073-15:2009; chropowatość wg systemu Kawabata KES FB4; wartość kąta zwilżania metodą osadzanej kropli, odporność na zerwanie wg PN-EN ISO 9073-4:2002 oraz odporność na przebicie kulą wg PN-EN ISO 9073-5:2002. Przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego wykonano zdjęcia powierzchni włókien i wyznaczono grubości włókien.

Wyniki

W poniższej tabeli 2 przedstawiono porównanie wybranych wariantów próbek pod względem różnic we właściwościach fizycznych.

Tabela 2 Wybrane oznaczenia dla włókien wykonanych z BioPBS

Nr	Gęstość pozorna, kg/m ³	Przepuszczalność powietrza, l/m ² s		MIU,- μm		MIU,- μm		Średnia grubość włókien, nm	Siła zrywająca, N	Maksymalne obciążenie ściskające, N
		Strona od głowicy	Strona od bębna odbieralnika	Strona od głowicy		Strona od bębna odbieralnika				
1	456,26	583	645	0,229	1,418	0,204	19,428	17,979	15,166	16,763
5	201,18	839	1039	0,339	1,212	0,185	7,791	21,712	18,951	17,203
6	263,67	921	938	0,346	1,808	0,241	10,308	27,529	16,233	14,531
10	115,59	1904	1983	0,347	1,107	0,205	16,023	33,239	16,401	55,126
11	348,18	685	759	0,346	1,988	0,305	10,208	131,339	15,257	13,491
15	256,67	1121	1225	0,331	1,543	0,244	10,872	167,913	12,344	12,004
16	287,06	893,1	1038	0,376	0,673	0,341	9,162	150,170	21,398	17,393
20	240,74	1513	1546	0,381	1,188	0,374	15,208	120,303	15,699	12,283

Na podstawie analizy otrzymanych włókien wnioskuje się, że zmiany parametrów procesu wytwarzania takich jak: temperatura wytłaczania, temperatura powietrza, prędkość wytłaczania oraz odległość odbieralnika od głowicy formującej mają znaczący wpływ na właściwości otrzymanych materiałów. Zmiana parametrów procesu wpływa na gęstość pozorną materiału, a tym samym na zmiany przepuszczalności powietrza. Im dalej znajduje się kolektor, uzyskuje się bardziej chropowaty materiał i przedostaje się przez niego więcej powietrza. Otrzymane włókieniny charakteryzują się odmiennymi właściwościami powierzchni zróżnicowanymi pod względem chropowatości, co pokazują zmiany przeciętnego odchylenia grubości próbki (SMD) od strony głowicy formującej i od strony bębna odbieralnika. Otrzymane włókieniny dzięki swojej charakterystyce mogą znaleźć zastosowanie w rolnictwie przy pokryciach rozsądów, ale również stanowią obiecującą bazę do wyrobu innych produktów, np. doniczek.

Praca realizowana w ramach pracy doktorskiej.

Literatura

1. Siwek P., Domagała-Świątkiewicz I., Bucki P., Puchalski M.: *Polimery*, 2021, **64(7-8)**, 480.
2. Sourbh T., Jyoti C., Pardeep S., Walaa F.A., Grammatikos S.A., Kumar V.T.: *Bioresource Technology* 2022, 344.
3. <https://www.pttmcc.com/>
4. Xu J.; Guo B.: *Biotechnolgy. Journal* 2010, **5**, 1149.
5. Zgł. Pat. P.442079 (2022).

Mgr inż. Karolina Chmielewska-Pruska: doktorantka w trakcie kształcenia w szkole doktorskiej Politechniki Łódzkiej. W ramach doktoratu zajmuje się badaniem wpływu struktury nadcząsteczkowej na kinetykę degradacji polimerów alifatycznych, szczególnie takich, które mogą znaleźć zastosowanie w rolnictwie i ogrodnictwie.

WYSOKOWYDAJNE FOTOKATALITYCZNE SYSTEMY INICJUJĄCE DEDYKOWANE DO OTRZYMYWANIA NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH

Magdalena Jankowska^{1*}, Małgorzata Noworyta¹, Weronika Wańczyk¹, Joanna Ortyl^{1,2,3}

¹*Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków*

²*Photo4Chem ul. Lea 114, 30-133 Kraków*

³*Photo HiTech Ltd., ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków*

*magdajankowska11@gmail.com

Wstęp

Fotopolimeryzacja pełni niezwykle istotną rolę w wielu gałęziach przemysłu zarówno chemicznego, jak i medycznego. Wynika to z szeregu zalet tego procesu, które można podzielić na kilka aspektów, a mianowicie środowiskowy, społeczny i ekonomiczny. Aspekt ekonomiczny to przede wszystkim wymagania dotyczące czasu i pieniędzy. Proces fotopolimeryzacji idealnie odpowiada tym wymaganiom, gdyż czas utwardzania jednej warstwy jest bardzo krótki (trwa kilka sekund), natomiast aparatura stosowana do otrzymywania obiektów trójwymiarowych w technologiach inicjowanych światłem jest niskobudżetowa. Proces fotopolimeryzacji ma również tę zaletę, że może być prowadzony w temperaturze pokojowej i nie ma potrzeby dostarczania ciepła do układu reakcyjnego. Obecnie coraz większą uwagę zwraca się na zasady zielonej chemii i ochronę środowiska. Proces fotopolimeryzacji jest proekologiczny, gdyż podczas sieciowania do środowiska nie są emitowane szkodliwe substancje, proces jest bezrozpuszczalnikowy. Wszystkie te zalety wpływają na szeroki zakres aplikacyjny procesu. Znajduje on zastosowanie na przykład: w motoryzacji do otrzymywania powłok ochronnych, w stomatologii do utwardzania wypełnień dentystycznych, w inżynierii tkankowej oraz – coraz częściej – w inicjowanym światłem druku 3D do otrzymywania fotoutwardzalnych nanokompozytów polimerowych.

Druk 3D-VAT jest metodą wytwarzania addytywnego, która uważana jest za jedną z najbardziej zaawansowanych metod wytwarzania materiałów. Jest to głównie spowodowane brakiem konieczności stosowania form i mechanicznej obróbki otrzymanych przedmiotów. Techniki druku 3D oparte na fotopolimeryzacji, takie jak stereolitografia (SLA) czy cyfrowa obróbka świetlna (DLP), przyciągają obecnie wiele uwagi ze względu na ich wszechstronność i możliwość dostosowania do potrzeb użytkownika. Charakteryzują się one wieloma zaletami, do których można zaliczyć m.in.: wytwarzanie materiałów o ściśle określonej geometrii i wysokiej rozdzielczości optycznej, przy jednoczesnym zachowaniu rozsądnych szybkości narastania materiału.

Materiały kompozytowe to klasa materiałów wielofunkcyjnych, które cieszą się ogromną popularnością ze względu na swoje korzystne właściwości. Na szczególną uwagę zasługują materiały nanokompozytowe, w których dodatek nanonapełniacza zmienia końcowe właściwości wyrobu, np.: poprawia jego właściwości termomechaniczne, zwiększa odporność cieplną, zapewnia właściwości przewodzące. Końcowe właściwości zależą od doboru odpowiedniego nanonapełniacza, wśród których szeroko stosowanymi dodatkami są nanorurki węglowe, krzemionka, tlenki glinu, włókna naturalne i polimerowe.

Część doświadczalna

Materiał badawczy stanowiło 9 pochodnych antracenu, które różniły się rodzajem podstawnika dołączonego do drugiego pierścienia fenyłowego w strukturze stilbenu, które zbadano pod kątem przydatności do roli fotosensybilizatorów soli jodoniowej do inicjowania fotopolimeryzacji kationowej, rodnikowej i hybrydowej. Do badania kinetyki procesu

fotopolimeryzacji zastosowano metodę real time FT-IR, technika ta pozwoliła na wyznaczenie stopnia przereagowania grup funkcyjnych obecnych w badanych żywicach światłoutwardzalnych. Dodatkowym aspektem, który został poruszany w niniejszej pracy był druk 3D fotoutwardzalnych nanokompozytów polimerowych w technologii inicjowanej światłem.

Wyniki

Badania rozpoczęto od sprawdzenia właściwości spektroskopowych pochodnych antracenu. Przeprowadzone badania pokazały, że związki te absorbują promieniowanie sięgające do zakresu widzialnego do 450 nm. Następnie sprawdzono właściwości fotosensybilizujące pochodnych antracenu. Sprawdzono możliwość inicjowania fotopolimeryzacji: kationowej monomeru epoksydowego CADE, rodnikowej monomeru akrylowego TMPTA oraz hybrydowej za pomocą dwuskładnikowych systemów fotoinicjujących (pochodna antracenu + sól jodoniowa IOD). Poniższa tabela przedstawia wyniki otrzymane w trakcie fotopolimeryzacji hybrydowej, gdzie jako źródło światła zastosowano diodę LED@405 nm.

Tabela 1. Konwersje grup epoksydowych i akrylanowych uzyskane w trakcie fotopolimeryzacji hybrydowej

Żywica	Warunki pomiaru	Grubość	Monitorowane pasma	Konwersja grup funkcyjnych			
				ANT-SCH ₃	ANT-C ₆ H ₅	ANT-CH ₃	ANT-Cl
CADE /TMPTA/ M100 (2/2/1 w/w/w)	Laminat	25 µm	EPOKSYD 790 cm ⁻¹	29	25	18	22
			AKRYLAN 1.635 cm ⁻¹	35	32	28	32
	Pastylka	25 µm	EPOKSYD 790 cm ⁻¹	37	29	22	28
			AKRYLAN 1.635 cm ⁻¹	21	20	16	18
	Grube warstwy	1.16 mm	EPOKSYD 3.700 cm ⁻¹	30	34	24	27
			AKRYLAN 6.165 cm ⁻¹	49	40	35	39

Kolejnym etapem prowadzonych badań było sprawdzenie wpływu nanocząstek na kinetykę procesu fotopolimeryzacji, na parametry druku 3D, a także możliwość otrzymywania fotoutwardzalnych kompozytów polimerowych. Stwierdzono, że ilość każdego nanododatku wymaga optymalizacji. Dobór odpowiedniej ilości nanododatku, składu żywicy, a także parametrów druku 3D jest niezbędny do prawidłowego procesu drukowania nanokompozytów, a także do uzyskania wydruku o wysokiej jakości i bardzo dobrej rozdzielczości. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zastosowanie nanododatków takich jak ZnO czy AlZnO pozwala na znaczne obniżenie wartości energii krytycznej, co w kolejnych badaniach może przełożyć się na skrócenie czasu druku. Przeprowadzone badania dowodzą, że nowe układy inicjujące oparte na pochodnych antracenu pozwalają na uzyskanie wydruków o bardzo wysokiej rozdzielczości zarówno z żywic rodnikowych, jak i z hybrydowych, które zawierają monomery polimeryzujące według mechanizmu rodnikowego i kationowego.

Praca realizowana w ramach projektu współfinansowanego z Narodowego Centrum Nauki z projektu OPUS LAP nr umowy 2020/39/I/ST5/03556.

Literatura

1. Topa M., Hola E., Galek M., Petko F., Pilch M., Popielarz R., Morlet-Savary F., Graff B., Laleveé J., Ortyl J.: *Polymer Chemistry* 2020, **11**, 5261.
2. Tomal W., Krok D., Chachaj-Brekiesz A., Lepcio P., Ortyl J.: *Additive Manufacturing* 2021, **48**, 102447.
3. Hola E., Topa M., Chachaj-Brekiesz A., Pilch M., Fiedor P., Galek M., Ortyl J., *RSC Advances* 2020, **10**, 7509.

Mgr inż. Magdalena Jankowska: jest doktorantką II roku na Politechnice Krakowskiej na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej, swój doktorat realizuje w dyscyplinie – inżynieria chemiczna. Jest absolwentką studiów inżynierskich i magisterskich na kierunku technologia chemiczna ze specjalnością technologia polimerów. Jest także absolwentką studiów podyplomowych na Politechnice Krakowskiej (kierunek: zarządzanie jakością według norm ISO 9000). W swojej pracy badawczej zajmuje się badaniem systemów inicjujących dedykowanych do żywic fotoutwardzalnych, które znajdują zastosowanie w druku 3D w technologii SLA oraz DLP.

NAGRZEWANIE GRAWEROWANEJ ZAPRASKI METALOWEJ WE WTRYSKIWANYCH ZŁĄCZACH ZAKŁADKOWYCH POLIMER-METAL

Bartosz Korzeniewski*, Karol Bula

¹*Zakład Tworzyw Sztucznych, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań.*

*bartosz.korzeniewski@doctorate.put.poznan.pl

Wstęp

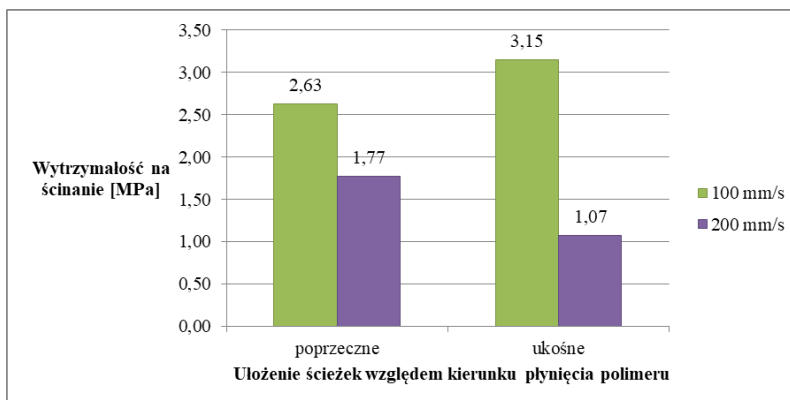
Zapraski obtryskiwane w złączach polimer-metal poddaje się wpięrow fakturowaniu powierzchni oraz ogrzaniu do temperatury przetwórstwa polimeru [1]. Fakturowanie zwiększa adhezję i tworzy połączenia kształtowe na granicy faz, bez ingerencji w kształt zapraski. Do fakturowania można zastosować grawerowanie laserowe, które w powierzchni metalu tworzy żłobienia z wystającą wypływką. Ogrzewanie zapraski jest istotne z uwagi na spadek lepkości stopionego polimeru podczas jego chłodzenia, np. przy kontakcie z zimną zapraską metalową. Zmniejszenie lepkości polimeru lub efekt nagłego zastygania w kontakcie z powierzchnią metalu może bardzo ograniczyć wnikanie polimeru w chropowatości [2]. Ponadto podgrzana zapraska może na drodze rozszerzalności cieplnej kurczyć się razem z polimerem, zmniejszając naprężenia na granicy faz powstałe w wyniku skurczu. Jednym ze sposobów podgrzewania zaprask jest zewnętrzny piec z koniecznością transferu zapraski do formy. Usprawnieniem procesu może być stosowanie nagrzewnic na ramieniu robota.

Część doświadczalna

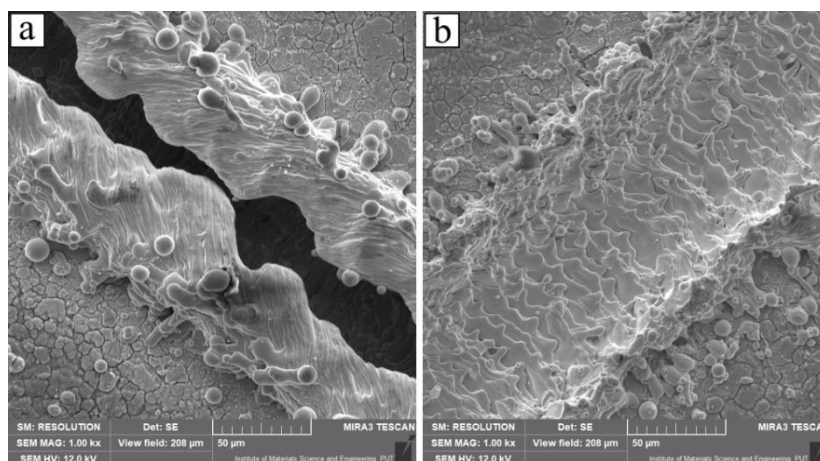
Zapraski metalowe wykonano poprzez grawerowanie laserem światłowodowym, impulsowym, płyt ze stali 316L, z których wycięto kształtki. Obróbkę laserem podzielono pod względem prędkości skanowania wiązki oraz ułożenia ścieżek względem kierunku płynięcia strugi stopionego polimeru. Wykonano zdjęcia mikroskopem skaningowym. Zapraski umieszczano w formie i podgrzewano za pomocą promiennika podczerwieni zamontowanego na ramieniu robota, a potem obtryskiwano poliamidem 6 o zawartości 30% włókna szklanego. Wykonano próbę wytrzymałości na ścinanie w oparciu o normę dla złączy zakładkowych.

Wyniki

Wyniki prób wytrzymałościowych dla próbek o różnej prędkości skanowania wiązki przedstawiono na rysunku 1. Większą wytrzymałość wykazały próbki trawione z prędkością wiązki 100 mm/s. Korelując wyniki ze zdjęciami SEM (rys. 2), zauważono, że wzrost wytrzymałości wynika z głębszego rowka z wydatną wypływką, co wykazano wcześniej [3].

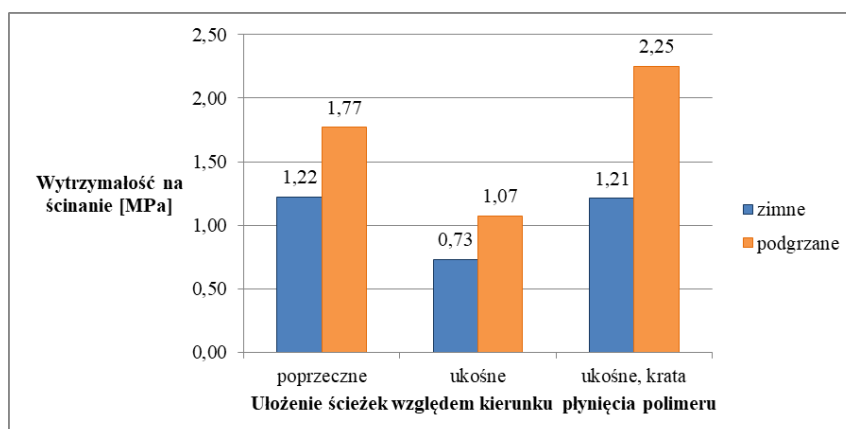


Rys. 1. Wytrzymałość na ścinanie zależna od ułożenia ścieżek lasera na zaprasce metalowej i od prędkości skanowania wiązki lasera dla zaprask podgrzewanych



Rys. 2. Zdjęcia z mikroskopu skaningowego powierzchni zaprask metalowych o różnych prędkościach skanowania wiązki lasera: 100 mm/s (a) i 200 mm/s (b)

Wpływ nagrzewania zapraski metalowej przedstawiono na rysunku 3. Zapraski poddane nagrzewaniu tuż przed zamknięciem formy wykazały znacznie większą wytrzymałość od zaprask o temperaturze otoczenia.



Rys. 3. Wytrzymałość na ścinanie zależnie od ułożenia ścieżek lasera na zaprasce metalowej oraz z uwzględnieniem nagrzewania zaprask metalowych przed obtryskiwaniem

Praca realizowana częściowo w ramach projektu 0613/SBAD/4822.

Literatura

1. Kacperski M.: *Polimery* 1997, **1**, 175.
2. Geminger T., Jarka S.: *Injection Molding of Multimaterial Systems*, 2016, **4**, 165.
3. Bula K., Korzeniewski B.: *Polymers* 2022, **14**, 288.

Mgr inż., Bartosz Korzeniewski: doktorant drugiego roku Szkoły Doktorskiej Politechniki Poznańskiej. Tematyką doktoratu są złącza polimer-metal w technologii wtryskiwania z mikrostrukturyzacją powierzchni części metalowej oraz alternatywnymi sposobami podgrzewania metalu przed obtryskiwaniem.

SYNTEZA (HIPER)ROZGAŁĘZIONYCH OLIGOMERÓW ALKOKSYSILANOWYCH W KIERUNKU OTRZYMYWANIA SILANIZOWANYCH PREPOLIMERÓW URETANOWYCH

Sebastian Kowalczyk*, Maciej Dębowski, Anna Iuliano, Andrzej Plichta

Katedra Chemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

*sebastian.kowalczyk@pw.edu.pl

Wstęp

W ciągu ostatnich dziesięcioleci polimery dendrytyczne, zwłaszcza dendrymery i polimery hiperrozgałęzione wzbudziły ogromne zainteresowanie. Ta klasa makrocząsteczek wykazuje unikalne właściwości skorelowane z ich architekturą, do których między innymi należą: niezwykle małe dyspersje rozkładu mas molowych, właściwości płynów newtonowskich nawet przy bardzo dużych masach molowych, a także mniejsze objętości hydrodynamiczne, bardziej zwarte cząsteczki, większe rozpuszczalności i niższe lepkości niż odpowiadające im analogi liniowe o tej samej masie molowej. Naukowcy skupili się również na syntezie hiperrozgałęzionych polimerów na bazie krzemu, otrzymywanych za pomocą stosunkowo wąskiego zestawu reakcji, takich jak hydrosililowanie, reakcje Grignarda i kontrolowana kondensacja silanoli. Całkowita konwersja wszystkich grup funkcyjnych jest niezbędna do stworzenia dobrze zdefiniowanych cząsteczek dendrymeru, może to jednak stanowić wyzwanie ze względu na dużą liczbę grup funkcyjnych w jednej makrocząsteczce, które muszą ulegać reakcji w tym samym czasie (generacji) [1, 2].

Celem badań była synteza (hiper)rozgałęzionych oligomerów na bazie trialkoksysilanu w różnych warunkach. Zbadano wpływ temperatury i rodzaju katalizatora na wydajność powstawania (hiper)rozgałęzionych oligomerów. Otrzymane produkty wykorzystano do modyfikacji prepolimeru uretanowego (PUR), tworząc silanizowany prepolimer uretanowy (SPUR). Określono wpływ rodzaju czynnika silanizującego na właściwości (mechaniczne, termiczne) otrzymanych materiałów SPUR [4].

Część doświadczalna

Jako monomer do homokondensacji zastosowano trialkoksysilan zakończony grupami hydroksylowymi, otrzymany w reakcji 3-aminopropylotrialkoksysilanu (APTES) z węglanem etylenu (EC). Następnym etapem była kondensacja poprzez podstawienie grup etoksyłowych na atomie krzemu, z końcowymi grupami hydroksyalkilowymi obecnymi w produkcie pierwotnym wraz z wydzielaniem etanolu. Całość procesu obrazuje rysunek 1. W celu analizy przebiegu reakcji mierzono konwersję EC wraz z wydzielaniem etanolu za pomocą chromatografii gazowej (Agilent 7820A GC System wyposażony w kolumnę HP-5), co pozwoliło określić powstawanie produktu monomerycznego APTES-OH jak i oligomerycznych produktów kondensacyjnych. W kolejnym etapie dokonano charakteryzacji strukturalnej wybranych produktów przy pomocy takich technik jak ^1H NMR i ^{29}Si NMR (Varian NMR System 500 MHz), chromatografii żelowej wykluczeniowej (system Viscotek zawierający GPCmax i TDA 305) oraz spektroskopii mas MALDI-ToF (Bruker Daltonics UltrafleXtreme™). Kolejnym krokiem była synteza PUR, która odbywała się na drodze reakcji poli(tlenku propylenu) (PETOL 56-2, $M_n=2000$ g/mol) z diizocyjanianem tolueno-2,4-dyłu (TDI) w stosunku molowym 1:2, aby zapewnić izocyjanianowe grupy końcowe i możliwie niską masę molową. Następnie ugrupowania izocyjanianowe wykorzystano do reakcji z dwoma wybranymi (oligo)merami alkoksysilanowymi, wykorzystując produkty jako czynniki

Wyniki

The reaction scheme shows the synthesis of POTMA from 2,2,5-trimethyl-6-oxo-1,3-dioxane-5-carboxylic acid and 3-((trimethoxysilyl)amino)propan-1-ol (H₂N-CH₂CH₂CH₂-Si(OEt)₃) under conditions of 20-25 °C. The product is a poly(ether amine) with a trimethoxysilyl end group.

Two graphs show the dependence of the degree of conversion (K) on time (t) for different catalysts and temperatures. The left graph shows the results for temperatures ranging from 20 °C to 110 °C, while the right graph shows the results for different catalysts at 50 °C. The x-axis represents the degree of conversion (K) in %, and the y-axis represents the degree of conversion (K) in %.

The legend for the left graph (Temperatury reakcji) is as follows:

- 20 °C (black circles)
- 30 °C (red triangles)
- 40 °C (blue squares)
- 50 °C (green diamonds)
- 70 °C (cyan stars)
- 80 °C (magenta crosses)
- 110 °C (yellow pluses)

The legend for the right graph (Katalizator) is as follows:

- Ph3P (black circles)
- TEA (red triangles)
- DMAP (blue squares)
- DMAC (green diamonds)
- SnCl₄ (cyan stars)
- ZnCl₂ (magenta crosses)
- SnCl₄ (yellow pluses)
- SnCl₄ (black circles)

The graphs show that the degree of conversion increases with time and temperature, and that the reaction is catalyzed by various catalysts. The right graph also shows the dependence of the degree of conversion (K) on time (t) for different catalysts at 50 °C.

The chemical structure of the product is shown as a poly(ether amine) with a trimethoxysilyl end group. The structure is a linear polymer with a repeating unit of -[O-CH₂CH₂-O-C(=O)-N-CH₂CH₂CH₂-Si(OEt)₃]-.

The chemical structure of the product is shown as a poly(ether amine) with a trimethoxysilyl end group. The structure is a linear polymer with a repeating unit of -[O-CH₂CH₂-O-C(=O)-N-CH₂CH₂CH₂-Si(OEt)₃]-.

Rys. 1. Schemat syntezy (hiper)rozgałęzionych oligomerów alkoksylanowych

Literatura

1. Dvornic P.R., Owen M.J.: *Silicon-Containing Dendritic Polymers*, Dordrecht, 2009.
2. Malmström E., Hult A.: *Journal of Macromolecular Science, Part C* 1997, **37**, 555.
3. Kowalczyk S., Debowski M., Iuliano A. et al.: *Molecules* 2022, **27**, 2790.

Mgr inż. Sebastian Kowalczyk: asystent badawczo-dydaktyczny w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Tytuł magistra uzyskał w 2017 roku (Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej). Jego zainteresowania badawcze dotyczą głównie: syntezy i modyfikacji (silanizowanych) prepolimerów uretanowych, otrzymywania kompozytów i blend na bazie matryc polimerowych, kontrolowanych metod polimeryzacji, chemii sprzęgania segmentów (reakcja typu „click”), nośników polimer-
lek o kontrolowanym czasie uwalniania, polimerów biodegradowalnych oraz otrzymywanych ze źródeł odnawialnych, przetwórstwa tworzyw sztucznych.

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE, ANTYBAKTERYJNE I ANTYKOROZYJNE FOTOUTWARDZALNYCH POWŁOK Z TELOMERÓW FOSFOROWYCH

Agata Kraśkiewicz*, Agnieszka Kowalczyk, Krzysztof Kowalczyk

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin*

*agata.kraskiewicz@zut.edu.pl

Wstęp

Ze względu na rozwój technologiczny i związaną z nim potrzebę poprawy funkcjonalności powszechnie produkowanych materiałów powłokowych niezwykle istotne jest poszukiwanie nowego rodzaju funkcjonalizowanych polimerów nadających powłokom atrakcyjne właściwości użytkowe. W tym kontekście szczególnie interesujące są fosforowane (met)akrylany i poli(met)akrylany pozwalające na wytworzenie powłok cechujących się m.in. zwiększoną ognioodpornością i adhezją do podłoża lub zmniejszoną podatnością na korozję [1]. W niniejszej pracy przeprowadzono badania dotyczące możliwości zastosowania telomerów fosforowych jako składników materiałów powłokowych. Według najnowszej wiedzy autorek tego rodzaju zagadnienia badawcze nie zostały dotychczas opisane w literaturze.

Część doświadczalna

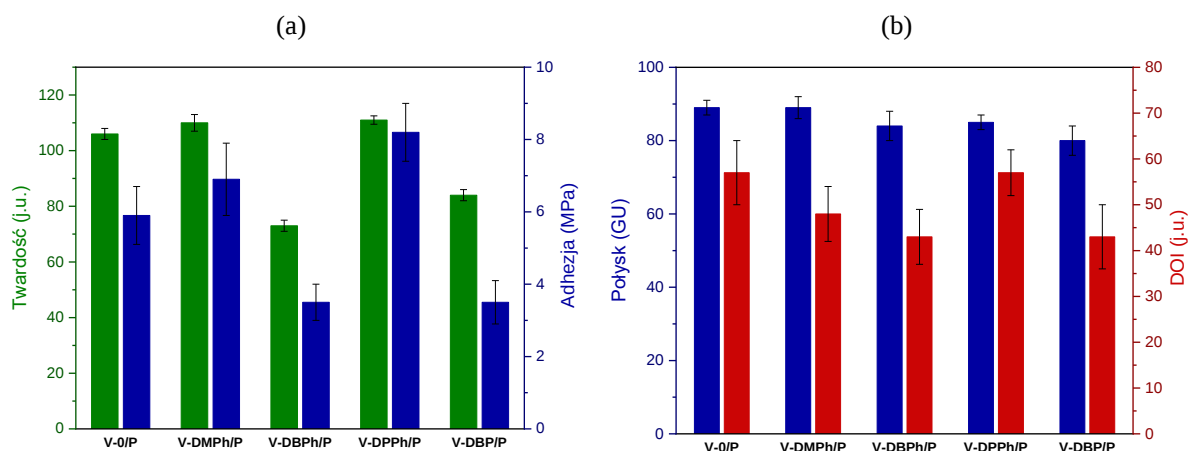
Przygotowano fotoutwardzalne materiały powłokowe, których dominującym składnikiem były telomery fosforowe (a dokładniej roztwory telomerów fosforowych w nieprzereagowanych monomerach) zsyntezowane wcześniej w procesie fotoindukowanej telomeryzacji w masie wybranych (met)akrylanów i styrenu z dodatkiem związków fosforoorganicznych (tj. fosforynu dimetylu – DMPH, fosforynu dibutyli – DBPH, fosforynu difenyli – DPPH lub fosforanu dibutyli – DBP) oraz fotoinicjatora z grupy tlenków acylofosfiny. Kompozycje powłokowe zawierały również wielofunkcyjny monomer sieciujący (PETIA) oraz fotoinicjator z grupy α -hydroksyketonów. Uzyskane układy fotoutwardzalne sieciowano przy użyciu średniociśnieniowej lampy rtęciowej w zakresie promieniowania UV-ABC.

Określono wybrane właściwości fizykochemiczne otrzymanych syropów telomerowych (tj. lepkość, zawartość części stałych, masy cząsteczkowe telomerów). Zbadano również poszczególne cechy wytworzonych materiałów powłokowych: twardość, adhezję do podłoża szklanego i stalowego, połysk, parametr DOI, odporność na zarysowania, działanie wody destylowanej i rozpuszczalników organicznych, chropowatość powierzchni, a także podatność na korozję oraz na działanie bakterii.

Wyniki

Obecność telomerów fosforowych w kompozycjach powłokowych umożliwiła wytworzenie materiałów o interesujących właściwościach. Spośród utwardzonych powłok najbardziej wyróżniały się układy z fosforynem dimetylu charakteryzujące się największą twardością (111 j.u., rys.1a) oraz najbardziej zadowalającą odpornością na zarysowania, działanie wody destylowanej, rozpuszczalników organicznych oraz bakterii. Natomiast najwyższą adhezją odznaczały się powłoki na bazie telomerów z fosforynem difenyli, przy czym adhezja do szkła (8,2 MPa, rys.1a) była wyższa niż do stali (5,7 MPa). Z kolei największą odporność na korozję wykazały materiały powłokowe z fosforynem dibutyli. Ponadto wszystkie uzyskane powłoki cechowały się gładką powierzchnią ($R_a < 0,1 \mu m$). Warto również

podkreślić, że rodzaj telomerów fosforowych nie wpłynął istotnie na wartości połysku, jednakże bardziej zauważalne różnice w wynikach zanotowano podczas pomiarów parametru DOI (rys. 1b).



Rys. 1. Wartości twardości i adhezji do szkła (a) oraz połysku pod kątem 20° i parametru DOI (b) fotoutwardzonych powłok z telomerów fosforowych modyfikowanych wielofunkcyjnym monomerem sieciującym PETIA

Literatura

1. Monge S., Ghislain D.: *Phosphorus-Based Polymers. From Synthesis to Applications*, Royal Society of Chemistry, Cambridge 2014.

Mgr inż. Agata Kraśkiewicz: w 2020 r. ukończyła studia magisterskie na Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie (kierunek: technologia chemiczna, specjalność: technologia leków i pestycydów). Od 2021 r. jest doktorantką w Szkole Doktorskiej ZUT w Szczecinie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Realizuje badania dotyczące otrzymywania (foto)reaktywnych żywic akrylanowych, fotosieciowania kompozycji powłokowych oraz charakterystyki właściwości fizykochemicznych i mechanicznych materiałów adhezyjnych i powłokowych.

FOTOPOLIMERYZACJA INICJOWANA KROPKAMI WĘGLOWYMI JAKO NOWEJ KLASY PRZESTRAJALNYMI FOTOINICJATORAMI KWANTOWYMI DEDYKOWANYMI DO PROCESÓW DRUKU 3D-VAT

Dominika Krok¹, Małgorzata Noworyta¹, Dawid Kiesiewicz¹, Joanna Ortyl^{1,2,3*}

¹Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszkiul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

²PhotoHiTech Ltd., ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348, Kraków

³Photo4Chem, ul. Lea 114, 30-349, Kraków

*dominika.krok11@interia.pl

Wstęp

Kropki węglowe są nanometrycznymi materiałami, które od niedawna stanowią obszar intensywnych badań. Powodem takiego zainteresowania wspomnianymi materiałami są niewątpliwie ich cechy charakterystyczne oraz wynikające z nich zalety. Do wspomnianych zalet można zaliczyć unikalne właściwości optyczne, a także dobre właściwości fotochemiczne, fotoluminescencyjne i chemiluminescencyjne[1, 2] Dodatkowo warto podkreślić szeroki zakres zastosowania kropek węglowych od czujników chemicznych do ukierunkowanych zastosowań w medycynie, gdyż wspomniane materiały nie są toksyczne. Aktualnie nie tylko tematyka materiałów węglowych stanowi intensywny obszar badań naukowców, ale również techniki związane z polimeryzacją pod wpływem światła[3]. Procesy te mają przewagę nad pozostałymi m.in. ze względu na szybkość procesu, ale również ze względu na fakt stosowania bezpiecznych źródeł światła. Istnieje jednak wciąż niewiele efektywnie działających inicjatorów z zakresu widzialnego. Tak zrodził się pomysł stworzenia zielonych fotokatalizatorów do procesów fotopolimeryzacji inicjowanej światłem z zakresu widzialnego.

Część doświadczalna

Zsyntezowano 3 rodzaje kropek węglowych na bazie kwasu cytrynowego, stosując technikę „one-pot-bottom”. Pierwsze z nich powstały jako materiały referencyjne (CA), kolejne dwa rodzaje kropek węglowych domieszkowano azotem w formie etylenodiaminy oraz amoniaku (kropki CA+ED₂ oraz CA+NH₃). Następnie (po poznaniu właściwości spektroskopowych, takich jak absorbancja, fluorescencja, fotoliza) otrzymane materiały zastosowano jako składniki wydajnych systemów fotoinicjujących do inicjowania procesów fotopolimeryzacji rodnikowej monomerów akrylowych (TMPTA, HEA). Stosowano źródło światła o długości fali 405 nm. Do tego celu zastosowano układy 2-składnikowe oraz 3-składnikowe wzbogacone inicjatorem w postaci soli jodoniowej SpeedCure 938 oraz koinicjatorem w postaci aminy MDEA. Wybrane układy inicjujące zawierające określone rodzaje kropek węglowych przetestowano pod kątem tworzenia materiałów trójwymiarowych przy pomocy biodrukarki dedykowanej do otrzymywania biomateriałów, wyposażonej w kompatybilne źródło światła do tego stosowanego przy pomiarach kinetyki fotopolimeryzacji.

Wyniki

Otrzymane materiały węglowe posiadają zdolność do inicjowania procesów fotopolimeryzacji rodnikowej. Jak wykazały badania procesów fotopolimeryzacji, osiągane są duże stopnie konwersji, zwłaszcza w przypadku układów 3-składnikowych. Potwierdza to mechanizm redukująco-utleniający kropek węglowych, w którym nanomateriały ulegają jednocześnie utlenieniu oraz redukcji w obecności inicjatora oraz koinicjatora. Dodatkowo systemy inicjujące na bazie zsyntezowanych kropek węglowych nadają się do zastosowania ich

w technologiach addytywnych. Ważnym aspektem jest fakt, że istniejąca dotychczas luka badawcza zostaje powoli zapełniona, a niniejsze badania się do tego przyczyniają, gdyż opracowane systemy inicjujące wzbogacone w nanomateriały efektywnie inicjują procesy fotopolimeryzacji rodnikowej.

Praca realizowana w ramach projektu OPUS „Nowe strategie projektowania i funkcjonalizacji kropek węglowych jako wielofunkcyjnych, dynamicznych, zielonych fotoinicjatorów i fotokatalizatorów uczestniczących w procesach fotopolimeryzacji” – finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN), nr umowy UMO-2021/41/B/ST5/04533.

Literatura

1. Wang L., Wang Y., Hu Y.Y., Wang G.Z., Dong S.L.: *Colloid and Interface Science*, 2019, **539**, 203.
2. Yan Y., Gong J., Chen J., Zeng Z., Huang W., Pu K., Liu J., Chen P.: *Advanced Materials*, 2019, **31**, 1808283
3. Prasannan A., Imae T., Facile T.: *American Chemical Society*, 2020, **159**, 105357.

Mgr inż. Dominika Krok: absolwentka studiów pierwszego i drugiego stopnia na kierunku technologia chemiczna na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej. Od 2022 roku doktorantka w Szkole doktorskiej na Politechnice Krakowskiej w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Od 2019 roku czynnie działa w Kole Fotochemii i Spektroskopii Optycznej. W swojej pracy badawczej zajmuje się opracowaniem efektywnych systemów inicjujących do zastosowań w druku 3D-VAT, jak również technologiami addytywnymi. Dotychczas zajmowała się badaniami związanymi z fotosensybilizacją soli jodoniowych, a także syntezą nanomateriałów. Za pracę inżynierską nagrodzona Brązowym Medalem Chemii oraz wyróżnieniem firmy Du Point. Aktualnie kierownik projektu otrzymanego w ramach dofinansowania przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Perły Nauki”. Kilkukrotna stypendystka stypendiów MEiN oraz Rektora PK.

ORGANOFOSFORANY METALI JAKO SUBSTANCJE OBNIŻAJĄCE PALNOŚĆ POLI(BURSZTYNIANU BUTYLENU)

Mateusz Kullas^{1*}, Maciej Dębowski², Krystyna Czaja¹

¹ Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii, ul. Oleska 48, 45-052 Opole

² Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

*mateusz.kullas@uni.opole.pl

Wstęp

W pracy otrzymano kompozyty poli(bursztynianu butylenu) (PBS) z 20 proc. udziałem organofosforanów wapnia, cynku oraz glinu, wytypowanych na podstawie wcześniejszych badań nad ich uniepalniającym działaniem w odniesieniu do izotaktycznego polipropylenu. Oznaczono podstawowe właściwości użytkowe otrzymanych materiałów i stwierdzono, że nie ustępują one odpowiednim wartościom cechującym czystą osnowę PBS. Głównym akcentem pracy była jednak ocena badanych napełniaczy fosforanowych jako substancji uniepalniających. Zbadano zatem szerzej podatność do palenia kompozytów zawierających te fosforany na podstawie oznaczeń indeksu tlenowego oraz prób metodą UL-94 oraz scharakteryzowano proces palenia na podstawie oceny przebiegu spalania badanych materiałów w kalorymetrze ubytku masy (ang. *mass loss calorimeter* – MLC). Na podstawie badań ciekłych oraz stałych produktów pirolizy organofosforanów wyjaśniono mechanizm ich działania jako antypirenów PBS.

Część doświadczalna

Bis(dimetylo fosforan wapnia) (CaDMP), bis(dimetylo fosforan cynku) (ZnDMP) otrzymane zostały w prowadzonej w wodzie reakcji fosforanu trimetylu (TMP) z odpowiednio CaCO₃ oraz ZnO [1]. Tris(dimetylo fosforan) glinu (AlDMP) zsyntetyzowany został w roztworze wodnym z TMP oraz mleczanu glinu [2]. Kompozyty na osnowie PBS o masowym wskaźniku płynięcia 5±1 g/10 min (190°C; 2,16 kg) dostarczony przez firmę NaturePlast o 20% m/m zawartości organofosforanów wapnia, cynku i glinu przygotowane zostały w reomikserze HAAKE PolyLab Rheomether (135°C, 80 rpm, 6 min), próbki do oznaczeń indeksu tlenowego (LOI) wg ISO 4589 metodą wtrysku, próbki do oznaczenia podatności na palenie wg V UL-94 oraz kalorymetru ubytku masy (MLC) wg ISO 13927 metodą prasowania.

Wyniki

Wobec braku wyraźnego negatywnego wpływu CaDMP, ZnDMP oraz AlDMP na podstawowe właściwości mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie oraz udurowienie) otrzymanych kompozytów przystąpiono do oceny ich właściwości samogasnących metodami indeksu tlenowego oraz w pionowym teście palenia wg UL-94, których wyniki zaprezentowano w tabeli 2. Zastąpienie 20% m/m polimeru organofosforanami metali skutkuje zmniejszeniem podatności na palenie w teście U-94, w którym wszystkie kompozyty zaklasyfikowane zostały do klasy palności V-2 w przeciwieństwie do czystej osnowy, która nie dała się sklasyfikować w teście pionowego palenia ze względu na zbyt długi czas palenia próbek oraz ich spalanie aż do uchwytu. Również ocena zdolności samogasnących metodą indeksu tlenowego wypadła pozytywnie zwłaszcza w przypadku próbki zawierającej CaDMP w charakterze antypirenu. Jedynie AlDMP nie powoduje zwiększenia wartości LOI w stosunku do PBS, ale również nie obniża jego wartości.

Tabela 1. Wyniki indeksu tlenowego oraz palności V UL-94

Materiał	LOI $\pm$ 0,2 [% v/v]	UL-94 (grubość 2,0 mm)	
		całkowity czas palenia zestawu próbek [s]	VB
PBS	23,6	342	-
PBS / 20% CaDMP	27,3	31	V-2
PBS / 20% ZnDMP	25,1	55	V-2
PBS / 20% AlDMP	23,6	83	V-2

W celu oceny zachowania się kompozytów w warunkach rozwijającego się pożaru, ale również chcąc uzyskać informację na temat mechanizmu działania zastosowanych fosforanów jako antypirenów, przeprowadzono badania spalania próbek z zastosowaniem kalorymetru ubytku masy (ang. *mass loss calorimeter*) przy natężeniu promieniowania 50 kW/m². Dane kalorymetryczne ze spalania próbek zestawiono w tabeli 3.

Tabela 2. Wyniki indeksu tlenowego oraz palności V UL-94

Materiał	PBS	PBS / 20% CaDMP	PBS / 20% ZnDMP	PBS / 20% AlDMP
max. szybkość wydzielania ciepła [kW/m ²]	611 $\pm$ 8	536 $\pm$ 14	264 $\pm$ 5	483 $\pm$ 16
całkowite wydzielone ciepło [MJ/m ²]	57,86 $\pm$ 2,06	46,44 $\pm$ 1,63	41,70 $\pm$ 1,98	49,52 $\pm$ 1,40
efektywne ciepło spalania [MJ/kg]	20,44 $\pm$ 0,48	17,69 $\pm$ 1,08	16,50 $\pm$ 0,56	18,58 $\pm$ 0,59
wskaźnik ognioodporności	-	1,04 $\pm$ 0,11	2,46 $\pm$ 0,23	1,33 $\pm$ 0,14

Wszystkie z trzech zastosowanych organofosforanów, a w szczególności ZnDMP prowadzą do znaczącego obniżenia maksymalnej szybkości wydzielania ciepła, całkowitego wydzielonego ciepła oraz efektywnego ciepła spalania podczas spalania próbek. Ze względu na wartość wskaźnika ognioodporności organofosforany metali można zaklasyfikować jako dobre uniepalniacze [3] w szeregu CaDMP < AlDMP < ZnDMP. Zmniejszenie wartości efektywnego ciepła spalania otrzymanych kompozytów w stosunku do czystej osnowy świadczy o aktywności organofosforanów w fazie gazowej, co stoi w dobrej zgodności z wynikami badań ich pirolizy, skutkującej emisją TMP, którego produkty termicznego rozkładu spowalniają rodnikowe reakcje egzotermiczne zachodzące w płomieniu [4]. Ponadto stwierdzono, że ZnDMP wykazuje również działanie w fazie skondensowanej, tworząc podczas spalania spienioną powłokę stanowiącą barierę dla transportu masy i ciepła pomiędzy płomieniem a fazą skondensowaną.

Literatura

1. Dębowski M., Florjańczyk Z., Godlewska K., Kaczmarczyk K., Dranka M., Ostrowski A.: *Polymers* 2022, **14**, 3407.
2. Dębowski M., Łokaj K., Wolak A., Żurowski K., Plichta A., Zachara J., Ostrowski A., Florjańczyk Z.: *Dalton Trans* 2016, **45**, 8008.
3. kjbsbdVahabi H., Kandola B.K., Saeb M.R.: *Polymers* 2019, **11** (3), 407.
4. Korobeinichev O.P., Shwartsberg V.M., Shmakov A.G., Knyazkov D.A., Rybitskaya I.: *Proceedings of the Combustion Institute* 2007, **31**, 2741.

Mgr inż. Mateusz Kullas: w roku 2014 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Obecnie jest doktorantem Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego, pracując równolegle na stanowisku technologa mieszanek elastomerowych w Firmie WAGU Gummitechnik. Głównym zainteresowaniem badawczym jest modyfikacja właściwości materiałów polimerowych ze szczególnym uwzględnieniem ograniczania palności oraz nukleacji heterogenicznej polimerów semikrystalicznych.

WPLYW DODATKÓW MINERALNYCH NA WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE KOMPOZYTÓW NA OSNOWIE PLA DRUKOWANYCH 3D

Karolina E. Mazur*, Angelika Kiełbasa, Stanisław Kuciel

Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

*karolina.mazur@pk.edu.pl

Wstęp

Wytwarzanie addytywne kompozytów wzmocnianych napelniaczem cieszy się dużym zainteresowaniem w różnych zastosowaniach przemysłowych. Przy użyciu tej metody można uzyskać złożone kształty wyrobów bez znacznych ilości odpadów, a dodatkowo zastosowanie biopolimerów czyni tę metodę przyjazną dla środowiska [1]. Aby zmienić właściwości, a dodatkowo obniżyć koszty, często formuje się kompozyty polimerowe z dodatkiem włókien lub cząstek. Jednakże jak podaje literatura, w przypadku metod przyrostowych wprowadzenie dodatkowej fazy do systemu może generować dodatkowe punkty naprężeń, które będą obniżały właściwości wytworzonych produktów [2]. Dlatego też coraz częściej przemysł, jak i środowiska naukowe szukają rozwiązań w celu optymalnego wprowadzenia napelniaczy do materiałów drukowanych 3D [3]. Patrząc na powyższe, prezentowane badania koncentrują się na właściwościach mechanicznych trójwymiarowego (3D) drukowanego kompozytu polilaktydu (PLA) wzmocnionego hydroksyapatytem (HaP), dwutlenkiem tytanu (TiO_2) i węglem szklanym (GC).

Część doświadczalna

Wioselkowe próbki do badań wytworzono techniką druku 3D (FDM) ($45^\circ/45^\circ$), a zawartość każdego wypełniacza wynosiła 10% wag. Jako napelniacze użyto: hydroksyapatyt (HaP), dwutlenek tytanu (TiO_2) i węgiel szklany (GC). Dodatkowo w celu zwiększenia mieszalności składników dodano 2% wag. kompatybilizatora. Przed przygotowaniem filamentu materiały zostały zmieszane razem w ekstruderze w celu uzyskania jednorodnego materiału. Z granulatu otrzymanego z wytłaczania wytworzono filament o średnicy 1,75 mm, a następnie wykonano próbki do badań za pomocą drukarki 3D. Wytworzone materiały poddano analizie fizykomechanicznej oraz w celu zbadania wpływu środowiska wodnego na właściwości próbki kondycjonowano w płynie Ringera przez 40 dni w temperaturze 40°C w celu symulacji płynów ustrojowych człowieka. Dodatkowo wykonano zdjęcia SEM w celu określenia mieszalności składników oraz interakcji dodatków z matrycą.

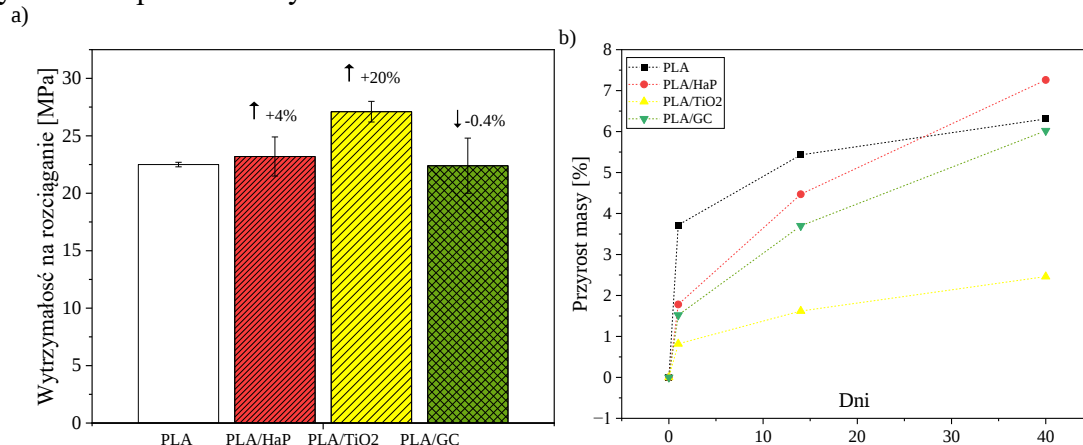
Wyniki

Wyniki badań wykazały, że dodatek napelniaczy wpłynął korzystnie na właściwości mechaniczne. Wartości wytrzymałości na rozciąganie poprawiły się o 20% dla PLA/ TiO_2 lub pozostały na stałym poziomie dla HaP i GC (rys. 1a). Zauważono pozytywny wpływ dodatków na sztywność badanych materiałów, gdzie najwyższe właściwości uzyskały kompozyty GC – wzrost o 12% w stosunku do niemodyfikowanego PLA. Podobne zależności uzyskano podczas trzypunktowej próby zginania, gdzie najwyższe wartości uzyskano dla PLA/ TiO_2 – wzrost odpowiednio o 12% i 20% wytrzymałości na zginanie i modułu przy zginaniu.

Badania wykazały, że napelniacze mogą odgrywać rolę kontrolną w procesie hydrodegradacji. Dodatek cząstek zmniejszył zdolność sorpcyjną kompozytów, a najmniejszy przyrost masy zaobserwowano dla kompozytów z TiO_2 – 2,46% po 40 dniach inkubacji, gdzie

wzrost wyniósł 6,31% dla niemodyfikowanego PLA (rys. 1b). Po 40 dniach inkubacji kompozyty z dodatkiem HaP wykazały największe spadki właściwości – odpowiednio o 33% i 21% dla wytrzymałości na rozciąganie i modułu Younga. Z kolei najmniejszy spadek właściwości uzyskano dla kompozytów z TiO_2 – odpowiednio 13% i 12% dla wytrzymałości na rozciąganie i modułu Younga.

Przyszłe badania będą dokładniej badać zmienne w druku 3D, aby poprawić jakość i dalej badać wynikające z tego cechy morfologiczne. Jeśli te wysiłki będą kontynuowane w przyszłości, wkrótce możliwe będzie wykorzystanie funkcjonalnych materiałów kompozytowych drukowanych w 3D do lekkich materiałów medycznych, takich jak ortezy, płytki do zespołów i śruby.



Rys. 1. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie (a) oraz przyrost mas po degradacji hydrolitycznej (b)

Praca realizowana w ramach projektu: „Analiza mechanizmów zmęczenia występujących w biodegradowalnych kompozytach polimerowych z uwzględnieniem hydrolitycznej degradacji i technologii produkcji”. Nr 2021/41/N/ST8/03923 finansowana przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura

1. Bekas D.G, Hou Y., Liu Y., Panesar A.: *A review. Composites Part B Eng* 2019, **179**, 107540.
2. Baynast H., Tribot A., Niez B., Audonnet F., Badel E., Cesar G. et al.: *Industrial Crops and Products* 2022, **177**, 114421.
3. Sui T., Salvati E., Zhang H., Nyaza K., Senatov F.S., Salimon A.I. et al.: *Journal of Advanced Research* 2019, **16**, 113.

Mgr inż. Karolina E. Mazur: jest doktorantką na Wydziale Mechanicznym Politechniki Krakowskiej w dyscyplinie inżynieria materiałowa oraz asystentem naukowym na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki. Jej główne zainteresowania badawcze to wytwarzanie funkcjonalnych kompozytów polimerowych o podwyższonych właściwościach mechanicznych i niskim negatywnym wpływie na środowisko naturalne. Dodatkowo zajmuje się oceną wpływu struktury kompozytów polimerowych na właściwości mechaniczne, zmęzeniowe i termiczne. Badania skupiają się głównie w obszarze biodegradowalnych tworzyw sztucznych, tj. polilaktyd czy polihydroksyalkaniany. Ponadto podejmuje próbę stworzenia procesu recyklingu tworzyw sztucznych i ich ponownego przetworzenia bez znacznych spadków właściwości produktu. Jest autorem ponad 20 prac publikowanych w międzynarodowych czasopismach, uczestniczyła w ponad 20 konferencjach naukowych oraz otrzymała wiele wyróżnień, w tym: Stypendium Ministra dla wybitnych Młodych Naukowców. Odbýwała staże w międzynarodowych Instytucjach, tj.: California University Irvine, USA (stypendium Fulbrighta), Universitätsklinikum Erlangen, Niemcy (stypendium DAAD), Laval University, Kanada (stypendium NAWA) oraz University of Latvia (Łotwa).

OTRZYMYWANIE EPOKSYDOWYCH MATERIAŁÓW KONSTRUKCYJNYCH NA DRODZE FOTOPOLIMERYZACJI KATIONOWEJ Z OTWARCIEM PIERŚCIENIA

Filip Petko^{1,2*}, Andrzej Świeży^{1,2}, Mariusz Galek², Emilia Hola¹, Magdalena Jankowska¹, Karolina Gałuszka¹, Joanna Ortyl^{1,2,3}

¹Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska,
ul. Warszawska 24, 31-155, Kraków, Polska

²Photo HiTech Sp. z o.o., Life Science Park, ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348, Kraków, Polska

³Photo4Chem Sp. z o.o., ul. Lea 114, 30-133, Kraków, Polska

*e-mail filip.petko@doktorant.pk.edu.pl

Wstęp

Polimeryzacja kationowa z otwarciem pierścienia niesie ze sobą wiele zalet takich jak wysoka reaktywność żywic oraz niski skurcz polimeryzacyjny wynoszący ok. 1%. [1]. W szczególności coraz większym zainteresowaniem cieszy się utwardzanie materiałów epoksydowych przy wykorzystaniu metody fotopolimeryzacji z zastosowaniem generatorów fotokwasu (PAG) dzięki szybkości i wysokiej produktywności tej metody [2]. Szybki rozwój nowych sposobów fotoinicjacji pozwolił otrzymywać materiały kompozytowe z żywic epoksydowych nawet o wysokiej zawartości wypełniaczy [3, 4].

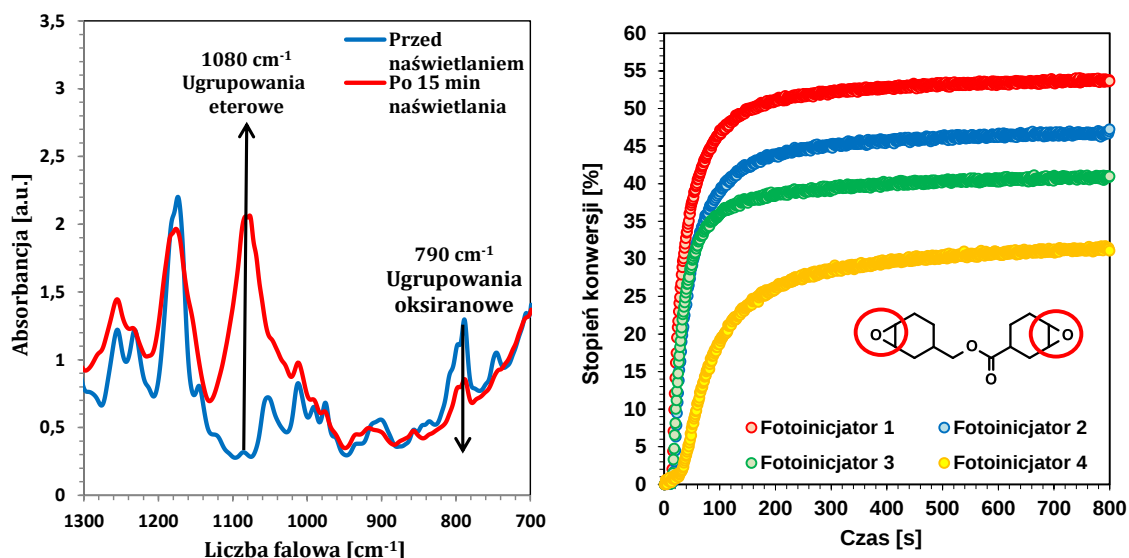
Część doświadczalna

Pomiary fotopolimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia prowadzono przy użyciu spektrometru FT-IR z przystawką do pomiarów w czasie rzeczywistym (Nicolet iS10, Thermo Scientific). Jako źródło światła zastosowano diody świecące M365LP1 i M365L2 (LED@365 nm, Thorlabs Inc., Tampa, FL) oraz M405LP1 i M405L2 (LED@405 nm, Thorlabs Inc., Tampa, FL) zasilane z regulowanego zasilacza DC2200. Światło dostarczane było do próbki za pomocą światłowodu. Diody LED włączano po 10 s od rozpoczęcia pomiaru widma IR. Dane rejestrowano za pomocą programu OMNIC, który jest dedykowany do obróbki widm FT-IR. Proces fotopolimeryzacji monomeru 3,4-epoksycykloheksylometylo-3,4-epoksycykloheksanokarboksylanu badano przy zastosowaniu 1,0% mas. fotoinicjatorów jodoniowych.

Wyniki

Proces fotopolimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia monomeru epoksydowego był analizowany przez monitorowanie zmiany intensywności pasma przy 790 cm⁻¹, które pochodzi od reagującego ugrupowania oksiranowego. W trakcie reakcji obserwowano również wzrost intensywności pasma przy 1080 cm⁻¹, które pochodzi od powstających wiązań eterowych (rys. 1).

Testom poddano różne systemy fotoinicjujące absorbujące w zakresie UV-A (365 nm) oraz w zakresie światła widzialnego (405 nm). Przebieg reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia badano dla czystego monomeru oraz w obecności wypełniaczy.



Rys. 1. Fotopolimeryzacja z otwarciem pierścienia monomeru epoksydowego. Po lewej, widmo IR z zaznaczeniem zmiany intensywności pasm charakterystycznych w trakcie przebiegu reakcji. Po prawej, zmiana stopnia konwersji ugrupowań oksiranowych w czasie naświetlania

Ustalone warunki reakcji oraz zastosowane systemy fotoinicjujące pozwoliły utwardzić żywice epoksydowe wydajnie nawet z zastosowaniem źródeł emitujących światło z zakresu widzialnego. Dodatkowo zastosowane wysokowydajne systemy fotoinicjujące pozwoliły utwardzić naświetlane żywice nawet przy stężeniu 1,0% mas.

Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego nr 2020/39/I/ST5/03556 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura

1. Guy N., Giani O., Blanquer S., Pinaud J., Robin J.J.: *Progress in Organic Coatings* 2021, **153**, 106159.
2. Crivello J.V.: *Polymer Science a Comprehensive*; 2012, **4**, 919.
3. Suslick B.A., Hemmer J., Groce B.R., Stawiasz K.J., Geubelle P.H., Malucelli G. et al.: *Chemical Reviews* 2023, **123**, 3237.
4. Ligon S.C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R.: *Chemical Reviews* 2017, **117**, 10212.

Mgr Filip Petko: doktorant Szkoły Doktorskiej Politechniki Krakowskiej, uczestnik programu Doktorat Wdrożeniowy IV edycji, w ramach którego realizuje badania z zakresu rozwoju nowych jednoskładnikowych systemów fotoinicjujących opartych o sole jodoniowe wyposażone w zaawansowane chromofory. Kierownik projektu Preludium 20, którego przedmiotem jest opracowanie nowych fotoinicjatorów do kationowego druku 3D-VAT. Zainteresowania badawcze skupiają się wokół projektowania i syntezy nowych związków hiperwaleńtne go jodu znajdujących zastosowanie w fotoinicjacji polimeryzacji kationowej takich monomerów jak etery winylowe, epoksydy, oksetany i etery glicydydowe oraz zastosowanie technik spektroskopowych w analizie fotoreaktywności tych związków.

OTWARTOKOMÓRKOWE PIANKI POLIURETANOWE MODYFIKOWANE BIOPOLIIOLEM, WYTWARZANE Z ZASTOSOWANIEM WYSOKOCIŚNIENIOWEGO URZĄDZENIA NATRYSKOWEGO

Krzysztof Polaczek*, Maria Kurańska, Aleksander Prociak

Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155, Kraków

*krzysztof.polaczek@doktorant.pk.edu.pl

Wstęp

Natryskowe pianki poliuretanowe stosowane jako wysokowydajne materiały termoizolacyjne wytwarzane są głównie z surowców pochodzenia petrochemicznego. Prowadzone są intensywne badania nad zastąpieniem w kompozycjach materiałów poliuretanowych surowców pochodzenia petrochemicznego surowcami odnawialnymi, takimi jak oleje roślinne oraz surowcami odpadowymi, do których zaliczane są oleje posmażalnicze [1]. Ze względu na podobieństwo struktury chemicznej olejów posmażalniczych do olejów świeżych mogą być one przetwarzane takimi samymi metodami. Najczęściej opisywanymi w literaturze metodami syntezy hydroksylowych pochodnych olejów roślinnych (biopolioli), stosowanymi do wytwarzania materiałów poliuretanowych, są: epoksydacja i otwarcie pierścieni oksiranowych [2] oraz transestryfikacja [3].

Celem prezentowanych badań było określenie możliwości zastosowania olejów posmażalniczych jako surowców do syntezy biopolioli przeznaczonych do produkcji otwartokomórkowych pianek poliuretanowych o małej gęstości pozornej.

Część doświadczalna

W zrealizowanych badaniach biopoliol z oleju posmażalniczego został otrzymany dwuetapową metodą epoksydacji i otwarcia pierścieni oksiranowych. Epoksydację oleju posmażalniczego prowadzono z zastosowaniem nadkwasu octowego otrzymanego *in situ* w reakcji kwasu octowego z nadtlenkiem wodoru w obecności katalizatora heterogenicznego – żywicy jonowymiennej Amberlite IR 120H. Następnie otrzymany olej epoksydowany poddano reakcji otwarcia pierścieni epoksydowych glikolem dietylenowym.

Kolejny etap badań polegał na opracowaniu otwartokomórkowych systemów natryskowych, zawierających jako składnik poliolowy wyłącznie biopoliol z oleju posmażalniczego. Jako środki zmniejszające palność zastosowano dwa różne antypireny – halogenowy fosforan tris(1-chloro-2-propylu) (TCPP) oraz bezhalogenowy fosforan trietylu (TEP). Opracowane w laboratorium systemy natryskowe zostały poddane testom w skali przemysłowej z zastosowaniem wysokociśnieniowej maszyny natryskowej Graco Reactor E20 wyposażonej w pistolet natryskowy Graco Fusion AP. Badano wpływ ciśnienia natrysku oraz temperatury systemu natryskiwanego. Test natrysku dwukomponentowego systemu poliuretanowego przeprowadzono, stosując temperatury od 42°C do 54°C, zakres ciśnień wynosił od 80 do 100 bar.

Wyniki

Otrzymane pianki charakteryzowały się gęstościami pozornymi od 10 do 16 kg/m³ i współczynnikiem przewodzenia ciepła od 36 do 38 mW/m·K. Zawartość komórek zamkniętych we wszystkich otrzymanych piankach była mniejsza niż 5%, co zapewniało im stabilność wymiarową oraz małą wartość współczynnika oporu dyfuzyjnego pary wodnej ($\mu < 5$), czyli wysoką paroprzepuszczalność. Odpowiednie odprowadzanie wilgoci z ocieplonych powierzchni zapobiega powstawaniu pleśni i grzybów. Właściwości

wytworzonych pianek poliuretanowych były zbliżone do właściwości produktów komercyjnych, które zawierają w swoim składzie poliole pochodzenia petrochemicznego.

Opracowane systemy poliuretanowe zawierające antypiren TEP oraz TCPP poddano także badaniom starzeniowym, poprzez umieszczenie ich w temperaturach 5, 25 i 45°C na okres 6 miesięcy. Po tym okresie stwierdzono, że dużo większą stabilnością pod względem zachowania reaktywności oraz właściwości pianek poliuretanowych, charakteryzował się system natryskowy zawierający antypiren TCPP.

Praca realizowana w ramach projektu LIDER finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Tytuł projektu: Opracowanie technologii recyklingu surowcowego roślinnych olejów posmażalniczych i zastosowanie otrzymanych hydroksylowych biokomponentów do wytwarzania innowacyjnych wysokoefektywnych poliuretanowych materiałów termoizolacyjnych (Eko2IZOPUR), nr LIDER/28/0167/L-8/16/NCBR/2017.

Literatura

1. Sardon H., Mecerreyes D., Basterretxea A.: *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 2021, **9**, 10664.
2. Miao S., Zhang S., Su Z., Wang P. et al.: *Journal of Applied Polymymer Science*. 2013, **127**, 1929.
3. Mohd T.S.; Salleh W.N. et al: *Materials Science Forum* 2016, **846**, 690.

Mgr inż. Krzysztof Polaczek. Główną tematyką badań autora prezentującego jest synteza hydroksylowych pochodnych olejów roślinnych i zastosowanie ich jako surowców do otrzymywania otwartokomórkowych pianek poliuretanowych. Ukończył studia inżynierskie i magisterskie na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej na kierunku Technologia Chemiczna. Obecnie jest doktorantem 4 roku studiów doktoranckich Politechniki Krakowskiej.

WPLYW ZAWARTOŚCI AMYLOPEKTYNY NA PROCES ŻELOWANIA SKROBI W OBECNOŚCI CIECZY GŁĘBOKO EUTEKTYCZNEJ NA BAZIE KWASU JABŁKOWEGO

Dorota Skowrońska*, Katarzyna Wilpiszewska

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

*dorota.skowronska@zut.edu.pl

Wstęp

Skrobia jest polisacharydem składającym się z dwóch rodzajów makrocząsteczek: liniowej amylozy [mery glukozy połączone są wiązaniami $\alpha(1-4)$ glikozydowymi] oraz amylopektyny [dodatkowo występują rozgałęzienia – wiązania $\alpha(1-6)$ glikozydowe]. Rozbudowana sieć międzycząsteczkowych wiązań wodorowych przyczynia się do wysokiej temperatury topnienia skrobi, zbliżonej do temperatury degradacji. W zależności od surowca roślinnego skrobie różnią się wielkością i kształtem granul, stosunkiem amylozy do amylopektyny i krystalicznością, w wyniku czego wykazują zróżnicowane właściwości fizykochemiczne. W obecności wody i w podwyższonej temperaturze dochodzi do żelowania skrobi. Proces ten zachodzi dwustopniowo: w pierwszym etapie cząsteczki wody wnikają do wnętrza granul, co powoduje spęczenie ziaren. Jednocześnie do roztworu przechodzą cząsteczki amylozy. W drugim etapie zachodzi topienie krystalitów i zwiększenia mobilności cząsteczek amylopektyny, co ostatecznie prowadzi do zniszczenia struktury granularnej skrobi [1].

Substancje, które podobnie jak woda są zdolne są do tworzenia wiązań wodorowych z grupami hydroksylowymi skrobi, nazywa się plastyfikatorami. Efektywny plastyfikator ogranicza oddziaływania pomiędzy makrocząsteczkami, poprzez zamianę oddziaływań *polimer-polimer* na *polimer-plastyfikator*. Jako plastyfikatory skrobi stosuje się m.in. poliole, aminy i cukry. Prowadzone są badania nad zastosowaniem w tym celu cieczy jonowych i cieczy głęboko eutektycznych [2]. Ciecze głęboko eutektyczne (ang. *deep eutectic solvent* – DES) to zazwyczaj dwuskładnikowe mieszaniny, tzw. donora i akceptora wiązań wodorowych. Temperatura topnienia mieszaniny jest znacząco niższa niż temperatury topnienia substancji ją tworzących [3].

W badaniach analizowano wpływ stosunku amylozy / amylopektyny na proces żelowania skrobi w obecności cieczy głęboko eutektycznej składającej się z chlorku choliney i kwasu jabłkowego.

Część doświadczalna

Ciecz głęboko eutektyczną otrzymano poprzez zmieszanie równomolowych ilości chlorku choliney i kwasu jabłkowego w podwyższonej temperaturze, do uzyskania homogenicznej cieczy. Następnie sporządzono mieszaniny skrobi z różnym udziałem wagowym DES (liczonym na masę suchej skrobi). W badaniu wykorzystano skrobie o różnej zawartości amylopektyny, tj. skrobię wysokoamylozową (zawartość amylopektyny 30%, Hylon VII, Ingredion), natywną ziemniaczaną (Zetpezet, zawartość amylopektyny 75%) i amylopektynową (zawartość amylopektyny 100%, Kolotex, Avebe). Zbadano właściwości termiczne (DSC, TG) i reologiczne mieszanin skrobiowych. Uzyskane układy skrobiowe wykorzystano do otrzymania folii metodą wylewania z roztworu.

Wyniki

W stosowanych warunkach badania w cieczy głęboko eutektycznej w pełni rozpuściła się jedynie skrobia wysokoamylozowa. Dla każdego rodzaju skrobi zaobserwowano oznaki degradacji po badaniu rozpuszczalności. Najwyższą temperaturę żelowania zanotowano dla

układów ze skrobią amylopektynową, a najniższą dla natywnej skrobi ziemniaczanej. Co istotne, wartość temperatury żelowania spadała ze wzrostem zawartości plastyfikatora, jedynie dla skrobi wysokoamylozowej obserwowano odwrotny trend. Metodą wylewania otrzymano przezroczyste, jednorodne folie ze skrobi ziemniaczanej i amylopektynowej.

Literatura

1. Ebnesajjad S.: Starch: Major Sources, Properties and Applications as Thermoplastic Materials [w:] *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*, Elsevier, 2013.
2. Montilla-Buitrago C.E., Gómez-López R.A., Solanilla-Duque J.F. et al.: *Starch/Stärke* 2021, **73**, 2100060.
3. Hansen B.B., Spittle S., Chen B. et al.: *Chemical Reviews* 2021, **121**, 1232.

Mgr inż. Dorota Skowrońska: absolwentka Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Tytuł magistra uzyskała w 2020 r. na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej. Obecnie realizuje pracę doktorską w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych w Szkole Doktorskiej ZUT.

WYTWARZANIE W PROCESIE ELEKTROPRZĘDZENIA WŁÓKNIN POLILAKTYDOWYCH ORAZ ICH MODYFIKACJA WIEŁOŚCIENNYMI NANORURKAMI WĘGLOWYMI

Mariia Svyntkivska*, Tomasz Makowski, Ewa Piórkowska, Anna Kowalewska

*Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, ul. H. Sienkiewicza 112,
90-363, Łódź*

**mariia.svyntkivska@cbmm.lodz.pl*

Wstęp

Włókniny znajdują zastosowanie jako materiały filtracyjne i opakowaniowe, a ich modyfikacja pozwala nadać nowe pożądane właściwości użytkowe. Zmodyfikowane włókniny znajdują zastosowanie w materiałach biomedycznych, jak również jako odzież ochronna, czujniki czy elementy w elektronice. Elektroprzędzenie jest jedną z technik wytwarzania włókien polimerowych, która opiera się na zjawisku wydłużania naładowanych kropli roztworu polimeru w silnym polu elektrostatycznym [1]. Morfologia elektroprzędzonych włókien oraz średnica włókien są determinowane charakterystyką roztworu i parametrami procesu elektroprzędzenia. Metoda ta nie wymaga stosowania wysokich temperatur do przetwarzania polimerów.

W mojej pracy został użyty komercyjnie dostępny polilaktyd (PLA), który jest biodegradowalnym poliestrem pochodzenia naturalnego o dobrych właściwościach mechanicznych [2]. PLA istnieje w dwóch formach izomerycznych L oraz D, zdolność PLA do krystalizacji zależy od jego składu enancjomerycznego, wraz ze wzrostem zawartości jednostek o różnej chiralności pogarsza się zdolność do krystalizacji [3]. Zastosowanie mieszaniny dwóch polilaktydów o różnej chiralności optycznej umożliwia powstanie stereokompleksu (scPLA), który wykazuje lepsze właściwości mechaniczne oraz wyższą temperaturę topnienia [4].

Dzięki zastosowaniu inertnych wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT), które charakteryzują się wyjątkowymi właściwościami takimi jak niezwykle duża wytrzymałość na rozciąganie i modułowi sprężystości, nanorurki węglowe są atrakcyjnym nanonapełniaczem dla polimerów [5]. Jednocześnie MWCNT wykazują zdolności do przewodzenia prądu elektrycznego, co pozwala na wytworzenie polimerowych kompozytów elektroprzewodzących [6].

Część doświadczalna

Włókniny zostały wytworzone metodą elektroprzędzenia przy przyłożonym napięciu 15–20 kV z roztworów komercyjnie dostępnych polilaktydów: poli(L-laktydu) Luminy® L175 oraz poli(D-laktydu) Luminy® D120 (Total Corbion, Holandia). Wielościenne nanorurki węglowe Nanocyl NC-7000 (Nanocyl, Belgia) zostały dodane do roztworu PLA w celu zwiększenia wytrzymałości włókien lub naniesione na powierzchnie włókien metodą napawania lub zanurzenia, żeby uzyskać włókninę o właściwościach elektroprzewodzących. Struktura, właściwości termiczne, elektryczne i mechaniczne włókien zostały zbadane przed i po modyfikacjach. Właściwości mechaniczne zostały zbadane przy rozciąganiu i zerwaniu pasków włókien za pomocą minirozciągarki Linkam TST 350 Minitester (Wielka Brytania). Pomiary rezystywności powierzchniowej przeprowadzono metodą czteroelektrodową przy użyciu Keithley 2400C SourceMeter (Stany Zjednoczone).

Wyniki

Kompozytowe włókniny polilaktydowe o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej uzyskano poprzez elektroprzędzenie roztworu PLA z dodatkiem 0,1% nanorurek węglowych oraz 5% lub 10% liniowego poliseskwioksanu o drabinkowej strukturze łańcucha głównego

z metoksykarbonyłowymi grupami bocznymi (LPSQ). Wszystkie modyfikowane włókniyny wykazywały wyższą wytrzymałość na rozciąganie niż czysta włókniina PLA. Dodanie 10% LPSQ i 0,1% nanorurek do PLA zwiększyło wytrzymałość na rozciąganie włókniin w 2,4 razy, poprawiając również wydłużenie przy maksymalnym naprężeniu. Obecność nanorurek węglowych oraz dodatku LPSQ zwiększyła przewodnictwo elektryczne i zmniejszyła natężenie powierzchniowe roztworu polilaktydu, więc roztwór uległ większemu rozciągnięciu pod wpływem pola elektrostatycznego, co spowodowało zmniejszenie średnicy włókien. Warto również zauważyć, że LPSQ poprawił stabilność termiczną materiału [7].

Stereokompleksową włókniinę polilaktydową uzyskano po krystalizacji włókniiny otrzymanej z mieszaniny L oraz D polilaktydów w stosunku 1:1, ta włókniina charakteryzowała się wysoką temperaturą topnienia, około 220°C oraz bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi. Stereokompleksowe włókniiny PLA zostały zmodyfikowane poprzez pokrycie nanorurkami węglowymi z dyspersji wodnej, co pozwoliło na uzyskanie przewodnictwa elektrycznego. Powierzchniowa oporność elektryczna wyniosła od 0,1 do 1,7 k Ω /kwadrat w zależności od rodzaju włókniiny i metody nanoszenia nanorurek. Zbadano również wpływ chropowatości powierzchni włókien, uzyskanej metodą trawienia wodorotlenkiem sodu, na modyfikację nanorurkami węglowymi i właściwości elektryczne zmodyfikowanych włókniin. Z kolei pomiary metodą spektroskopii impedancyjnej pokazały, że dominujący mechanizm przewodnictwa elektrycznego jest związany z ciągłą siecią bezpośrednich kontaktów w sieci nanorurek węglowych.

Praca realizowana w ramach projektów Narodowego Centrum Nauki 2016/21/D/ST8/02908 oraz 2020/37/N/ST5/04041.

Literatura

1. Reneker D.H., Yarin A.L.: *Polymer* 2008, **49**, 2387.
2. Piorkowska E.: *Advanced Polymer Science* 2019, **283**, 1.
3. Saeidlou S., Huneault M.A., Li H.B., Park C.B.: *Progress in Polymer Science*. 2012, **37**, 1657.
4. Brizzolara D., Cantow H.J., Diederichs K., Keller E., Domb A.J.: *Macromolecules* 1996, **29**, 191.
5. Banerjee R., Ray S.S. *Polym Eng Sci* 2021, **61**, 617-649. doi: 10.1002/pen.25623
6. Makowski T., Syntkivska M., Piorkowska E., Kregiel D.: *Applied Surface Science* 2020, 146898.
7. Syntkivska M., Makowski T., Piorkowska E., Brzezinski M., Herc A., Kowalewska A.: *Molecules* 2021, **26**, 1353.

Mgr Mariia Syntkivska: od czasu zatrudnienia w CBMiM PAN w 2017 r. moja tematyka badawcza jest powiązana z wytworzeniem oraz badaniem materiałów klasyfikujących się do „smart textile”, gdyż praca ostatnich lat jest skoncentrowana na wytworzeniu takich materiałów na bazie włókniin poliestrowych otrzymanych z polimerów biodegradowalnych oraz na możliwościach ich modyfikacji metodami chemicznymi lub fizycznymi w celu nadania pożądaných właściwości, na przykład: przewodnictwa elektrycznego, antybakteryjności oraz zwiększenie wytrzymałości mechanicznej.

ZASTOSOWANIE TECHNIK POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ Z PRZENIESIENIEM ATOMU DO SYNTEZY BIOKOMPATYBILNYCH PREKURSORÓW IMPLANTÓW KOSTNYCH

Kinga Ślusarczyk, Monika Flejszar, Paweł Chmielarz*

*Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza,
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów*

*p_chmiel@prz.edu.pl

Wstęp

Polieteroeteroketon (PEEK) jest termoplastycznym polimerem, który dzięki swoim właściwościom takim jak wysoka wytrzymałość, neutralny kolor czy moduł Younga zbliżony do wartości dla kości korowej może mieć szerokie zastosowanie w implantologii. Hydrofobowy charakter PEEK sprawia jednak, że jest on bioinertny, co utrudnia szybki i efektywny zrost z tkankami ciała. Z tego powodu częściej spotykanym rozwiązaniem jest opracowywanie kompozytów bądź funkcjonalizacja jego powierzchni. Spośród opisanych modyfikacji chemicznych można wyróżnić m.in. powlekanie techniką fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej [1]. Klasyczne reakcje rodnikowe są jednak znane z gwałtownego przebiegu i trudności w zachowaniu kontroli nad procesem. W celu przezwyciężenia wymienionych problemów rozwiązaniem wydają się być techniki z grupy metod polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP), umożliwiające syntezę związków wielkocząsteczkowych o predefiniowanych właściwościach, wykorzystując przy tym niskie stężenie kompleksu katalitycznego (poniżej 300 ppm). Wspomniana grupa metod stosowana jest do syntezy szerokiej gamy polimetakrylanów, co umożliwiło już modyfikację powierzchni PEEK polimerami hydrofilowymi [2], których grupy funkcyjne – przykładowo grupa karboksylowa -COOH, obecna m.in. w poli(kwasie akrylowym) (PAA) [3] – stanowią czynnik wpływający na przyspieszenie procesu biomineralizacji.

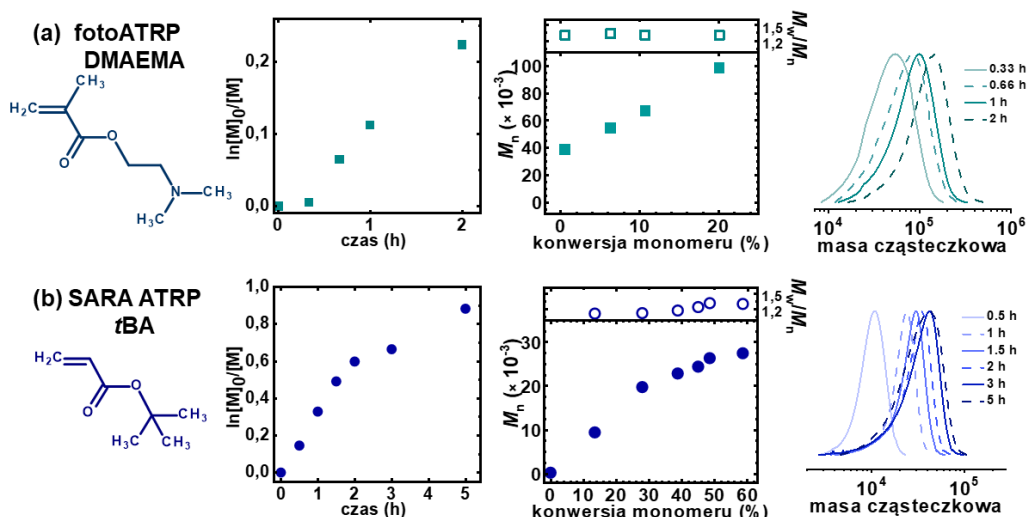
W ramach prezentowanej pracy przedstawiono koncepcję syntezy szczotek polimerowych z powierzchni PEEK przy wykorzystaniu różnych metod ATRP, mając na celu uzyskanie kontroli nad przebiegiem polimeryzacji przy jak najniższym stężeniu katalizatora. W celu analizy znaczenia obecności różnych grup funkcyjnych (w tym ich gęstości szczepienia) na proces mineralizacji przeprowadzono modyfikację wspomnianego prekursora implantów kostnych poprzez szczepienie biokompatybilnych makrocząsteczek poli(metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu) (PDMAEMA) oraz poli(kwasu akrylowego).

Część doświadczalna

W ramach badań przeprowadzono szereg syntez, prowadzących do powstania szczotek polimerowych o rozbudowanej strukturze. W pierwszym etapie zaszczipiono szczotki poli(metakrylanu 2-hydroksyetylu) (PHEMA), wykorzystując kwas askorbinowy w roli czynnika redukującego. Kolejno do grup hydroksylowych przyłączono bromek α -bromoizobutyrylu, pełniący rolę inicjatora ATRP. Następnie otrzymano dwa bloki polimerowe – PDMAEMA oraz poli(akrylan *tert*-butyłu) (PtBA), który przekształcony został do PAA. Postęp reakcji śledzono za pomocą techniki spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ($^1\text{H-NMR}$), zaś wzrost mas cząsteczkowych produktu używając chromatografii żelowej (GPC).

Wyniki

W pierwszym etapie przeprowadzono optymalizację mającą na celu dobór odpowiednich warunków polimeryzacji, umożliwiających szczepienie szczotek PDMAEMA oraz PtBA z powierzchni PEEK (rys. 1).



Rys. 1. Wyniki reakcji optymalizujących syntezę (a) PDMAEMA techniką fotoinicjowanej ATRP (foto-ATRP) oraz (b) PtBA techniką ATRP z regeneracją aktywatorów przez przeniesienie elektronu i aktywację pomocniczą (SARA ATRP), obejmujące zależność logarytmiczną w funkcji czasu polimeryzacji ($^1\text{H-NMR}$) oraz zależności liczbowo średnich mas cząsteczkowych (M_n) i rozrzutów mas cząsteczkowych (M_w/M_n) otrzymanych polimerów w funkcji konwersji monomeru

Po opracowaniu procedur umożliwiających szczepienie homopolimerów z powierzchni płytek krzemowych otrzymane techniki wykorzystano do syntezy dwóch bloków polimerowych charakteryzujących się różnorodnymi właściwościami fizykochemicznymi. W celu otrzymania złożonych struktur polimerowych do rdzenia PHEMA przyłączono polimery zawierające w swojej strukturze grupy aminowe oraz karboksylowe.

Podsumowanie

Prezentowano koncepcję syntezy szczotek polimerowych z powierzchni PEKK jako nowych funkcjonalnych materiałów o wysokim potencjale aplikacyjnym w implantologii.

Praca realizowana w ramach projektu w programie Talenty Jutra finansowanym przez Fundację Empiria i Wiedza (nr wniosku: 18/TALENTYJUTRA_E1/2022). Badania współfinansowane w ramach programu „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje” finansowanego przez MEiN (Numer umowy: SKN/SP/534777/2022) oraz SONATA BIS 10 ze środków NCN (Numer umowy: UMO-2020/38/E/ST4/00046).



Literatura

1. Knaus J., Schaffarczyk D., Colfen H.: *Macromolecular Bioscience* 2020, **20**, 13.
2. Flejszar M., Chmielarz P., Giebl M., Wolski K., Smenda J., Zapotoczny S., Colfen H.: *Polymer* 2022, **242**, 124587.
3. Li X.L., Lan J.L., Ai M., Guo Y.G., Cai Q., Yang X.P.: *Colloids Surface B Biointerfaces* 2014, **123**, 753.

Inż Kinga Ślusarczyk: studentka IV roku technologii chemicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej, dwukrotna laureatka stypendium MEiN dla studentów za znaczące osiągnięcia, członkini Chmielarz Research Group oraz Koła Naukowego Inżynierii Chemicznej i Farmaceutycznej IPSUM. Jest już współautorką czterech artykułów o łącznym $IF_{5Y} = 23$, dotyczących modyfikacji materiałów metodami ATRP ze zredukowanym stężeniem kompleksu katalitycznego oraz o zmniejszonej objętości roztworu.

WŁAŚCIWOŚCI TERMOMECHANICZNE SZTYWNYCH PIANEK POLIURETANOWYCH MODYFIKOWANYCH KOMPONENTAMI Z SUROWCÓW ODNAWIALNYCH

Katarzyna Uram^{1*}, Aleksander Prociak¹, Mateusz Barczewski², Adam Piasecki³

¹*Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków*

²*Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Mechanicznej, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań*

³*Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań*

*katarzyna.uram@doktorant.pk.edu.pl

Wstęp

Materiałami termoizolacyjnymi, które w ostatnich latach wzbudzają zainteresowanie przemysłu, są sztywne pianki poliuretanowe (SPPUR) z udziałem surowców odnawialnych. SPPUR, dzięki szerokiemu zakresowi stosowalności (temperatury od -235 do 150°C) oraz dobrej wytrzymałości na ściskanie połączonej z niskimi wartościami współczynnika przewodzenia ciepła, znalazły zastosowanie jako wydajne izolacje termiczne. Ich niskie wartości współczynnika przewodzenia ciepła istotnie wpływają na zmniejszenie strat ciepła izolowanych mediów [1].

W skali przemysłowej, poliuretany wytwarzane są z komponentów, tj. polioli i izocyjanianów, które obecnie produkowane są głównie z surowców petrochemicznych. Niemniej jednak od wielu lat poszukiwane są nowe surowce do produkcji tych podstawowych komponentów w kompozycjach poliuretanowych. Jednym z aktualnie dostępnych na rynku rozwiązań jest zastosowanie oleju rzepakowego, będącego łatwo dostępnym surowcem, do otrzymywania biopolioli, będących substytutem polioli petrochemicznych. Dotychczasowe badania naukowe dotyczące oceny cyklu życia polioli na bazie olejów roślinnych wykazały, że składniki te mają korzystny wpływ na środowisko [2, 3].

Innym, interesującym rozwiązaniem jest stosowanie napelniaczy roślinnych jako dodatkowego biokomponentu w procesie otrzymywania SPPUR. Ich niska cena i dostępność czyni je składnikami, które mogą mieć wpływ na obniżenie finalnego kosztu materiałów z ich udziałem. Celuloza to jeden z najpopularniejszych roślinnych surowców polimerowych, który znajduje zastosowanie w wielu produktach i materiałach codziennego użytku. Zastosowanie tego napelniacza w postaci mikro- lub nanowłókien zwiększa wytrzymałość materiałów polimerowych. Już niewielka jego ilość zmienia morfologię SPPUR poprzez zmniejszenie rozmiarów komórek [4–6].

W ramach niniejszej pracy polioli petrochemiczny w referencyjnej kompozycji poliuretanowej zastąpiono biopoliolem z oleju rzepakowego oraz jako modyfikator zastosowano napelniacz celulozowy. Analizowano wpływ tych biokomponentów na wybrane właściwości mechaniczne SPPUR.

Część doświadczalna

Otrzymywanie sztywnych pianek poliuretanowych

SPPUR otrzymywano z zastosowaniem metody jednoetapowej. W pierwszej kolejności sporządzono przedmieszkę polioliową zawierającą: polioli petrochemiczny, biopolioli (w wybranych kompozycjach), katalizator, substancję powierzchniowo-czynną, czynniki porotwórcze oraz celulozę (napelniacz w wybranych kompozycjach). Tak przygotowane przedmieszki polioliowe homogenizowano przy użyciu mieszadła mechanicznego. Następnie wprowadzono obliczoną wcześniej ilość izocyjanianu, całość ponownie mieszano mieszadłem mechanicznym i wylewano do uprzednio przygotowanych form pionowych. Otrzymaną SPPUR pozostawiono w formach przez 24 h do całkowitego jej usieciowania.

Charakterystyka sztywnych pianek poliuretanowych

SPPUR modyfikowane biopoliolami i celulozą badano w celu określenia ich struktury komórkowej, gęstości pozornej, wybranych właściwości mechanicznych i termicznych. Morfologię komórek analizowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Gęstość pozorną mierzono jako stosunek masy do objętości próbki pianki. Określono wytrzymałość na ściskanie przy 10% odkształceniu w zadanych warunkach temperaturowych (temperatury dodatnie oraz ujemne). Przeprowadzono również skaningową kalorymetrię różnicową, dynamiczną analizę mechaniczną i analizę termogravimetryczną.

Wyniki

Wytworzone SPPUR z udziałem zarówno biopolioli, jak i celulozy charakteryzowały się gęstością pozorną wynoszącą ok 40 kg/m³. Analizowano i określano zmiany wytrzymałości na ściskanie przy 10% odkształceniu w różnych warunkach temperaturowych. Zaobserwowano, że temperatura, w jakiej wykonywane są badania mechaniczne, ma znaczący wpływ na wartości wytrzymałości na ściskanie. Wraz z jej spadkiem wytrzymałość na ściskanie zwiększa się, a w temperaturze ciekłego azotu (-196°C) jej wartość była ponad 2 razy większa w porównaniu z wytrzymałością oznaczoną w temperaturze pokojowej. Zastąpienie polioliu petrochemicznego biopoliolem oraz wprowadzenie celulozy do kompozycji poliuretanowej wpłynęło na zmiany modułu zachowawczego oraz tangensa kąta stratności SPPUR w porównaniu do wyników uzyskanych dla materiału referencyjnego. Przeprowadzone badania TGA wskazują na dwustopniowy rozkład SPPUR.

Zastosowanie tzw. elementów zielonych w procesie otrzymywania SPPUR wpłynęło na wytworzenie pianek o zbliżonych właściwościach mechanicznych do materiału referencyjnego.

Praca realizowana w ramach projektu pt. „Rozwój biomateriałów modyfikowanych nanokrystaliczną celulożą do zastosowań termoizolacyjnych w niskich temperaturach”, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, umowa nr M-ERA.NET2/2017/2/2018.

Literatura

1. Uram K., Prociak A., Vevere L., Pomilovskis R., Cabulis U., Kirpluks M.: *Polymers* 2021, **13**, 3244276.
2. Fridrihsone A., Romagnoli F., Kirsanovs V., Cabulis U.: *Journal of Cleaner Production* 2020, **266**, 121403.
3. Uram K., Prociak A., Kuranska M.: *Polimery*, 2020, **65**, 698.
4. Septevani A.A., Evans D.A.C, Martin D.J., Annamalai P.K, *Industrial Crops and Products* 2018 **112**, 378.
5. Uram K., Leszczyńska M., Prociak A., Czajka A., Gloc M., Leszczyński M.K., Michałowski S., Ryszkowska J.: *Materials* 2021, **14**, 3474.
6. Kerche E.F., Bock D.N., de Avila Delucis R., Magalhães W.L.E., Amico S.C.: *Cellulose* 2021, **28**, 4313.

Mgr inż. Katarzyna Uram: aktualnie jest doktorantką na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki. W pracy badawczej zajmuje się modyfikacją chemiczną olejów roślinnych do otrzymywania biopolioli, które następnie z powodzeniem można użyć jako substytuty komercyjnie dostępnych polioli petrochemicznych. Ponadto zajmuje się opracowywaniem sztywnych pianek poliuretanowych z udziałem napelnaczy, w tym pochodzenia roślinnego i odpadowych, których głównym zastosowaniem są termoizolacje.

AKRYLANOWO-SILIKONOWE KLEJE SAMOPRZYLEPNE Z PRODUKTÓW FOTOTELOMERYZACJI

Mateusz Weisbrodt*, Agnieszka Kowalczyk

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322, Szczecin

**Mateusz.Weisbrodt@zut.edu.pl*

Wstęp

Kleje samoprzylepne (ang. PSAs) są szeroko stosowaną grupą materiałów adhezyjnych, które spełniają swoje funkcje już przy zastosowaniu niewielkiego nacisku. Głównymi parametrami, jakie je cechują, są adhezja, kohezja oraz kleistość. Ze względu na wysoką transparentność, odporność na utlenianie oraz wilgoć, a także brak zażółcenia popularną grupę spoiw klejowych stanowią poliakrylany [1]. Jednakże, aby przewyższyć niektóre wady poliakrylanowych PSAs, takie jak mała odporność termiczna oraz adhezja do podłoża o niskiej energii powierzchniowej, modyfikuje się je silanami. Do najpopularniejszych rozwiązań można tu zaliczyć modyfikację polidimetylosiloksanem lub nienasyconymi żywicami silikonowymi. Problemem jest jednak brak homogeniczności nowych układów [2]. Stosuje się także napelniacze mineralne, wprowadzanie grup funkcyjnych umożliwiających tworzenie sieci trójwymiarowych oraz sieciowanie przy użyciu inicjatorów rodnikowych, w tym kopolimeryzujących fotoinicjatorów drugiego rodzaju [3]. Nowym sposobem otrzymywania homogenicznych układów akrylanowo-silikonowych, dających PSAs o wysokiej adhezji, kohezji oraz o polepszonej odporności termicznej względem klasycznych klejów poliakrylanowych, jest zastosowanie telomerów akrylanowo-silikonowych, otrzymanych na drodze fotoindukowanej telomeryzacji w masie. Telomeryzacja jest reakcją łańcuchową, w której poprzez zastosowanie różnych telogenów (przenośników łańcucha) można wprowadzić pożądane terminalne grupy funkcyjne do struktury polimerów / oligomerów [4].

Część doświadczalna

Telomery akrylanowo-silikonowe otrzymywano z akrylanu butylu, kwasu akrylowego, metakrylanu metylu oraz 4-akryloyloooksybenzofenonu (jako nienasyconego fotoinicjatora), w obecności trietylosilanu (TES) jako telogenu. Proces fotochemiczny inicjowano przy użyciu (2,4,6-trimetylobenzoilo) fenylofosfinianu jako fotoinicjatora. Sposób otrzymywania spoiw klejowych przebiegał zgodnie ze zgłoszeniem patentowym P.443057 (2022). Produkty reakcji, tj. syropy telomerowe charakteryzowano pod względem lepkości dynamicznej i zawartość ciała stałego, a same telomery względem ich temperatury zeszklenia oraz ciężarów cząsteczkowych. Syropy telomerowe stanowiły samoistne kompozycje klejowe, którymi powleczono folię poliestrową i sieciowano przy użyciu średniociśnieniowej lampy rtęciowej (UV-ABC). Uzyskane jednostronnie klejące filmy klejowe o gramaturze 60 g/m² poddano badaniom adhezji do stali, kohezji w 20°C oraz 70°C oraz odporności termicznej. Ponadto wyznaczono stopień usieciowania.

Wyniki

W tabeli 1 przedstawiono wybrane właściwości otrzymanych syropów telomerowych i suchych telomerów oraz próbki odniesienia (R). Stwierdzono znaczący spadek lepkości roztworów poreakcyjnych oraz wzrost konwersji monomerów (zawartości ciała stałego) wraz ze wzrostem stężenia trietylosilanu.

Tabela 1. Wybrane właściwości syropów telomerowych

Symbol próbki	Lepkość (Pa·s)	Zawartość ciała stałego (% wag.)	Temperatura zeszklenia (°C)
R	23,8	32	-19
TES-3,5	25,1	53	-22
TES-7	18,1	61	-25
TES-10	9	70	-26

W tabeli 2 przedstawiono wybrane właściwości otrzymanych filmów samoprzylepnych sieciowanych dawką promieniowania UV 4J/cm².

Tabela 2. Właściwości klejów samoprzylepnych z telomerów akrylanowo-silikonowych

Symbol próbki	Adhezja do stali (N/25mm)	Kohezja w 20°C (h)	Kohezja w 20°C (h)	T _{5%} (°C)
PSA-R	0,8 ± 0,01	72	72	223
PSA-TES-3,5	3,3 ± 0,2			286
PSA-TES-7	11,8 ± 0,5			274
PSA-TES-10	10,8 ± 0,5			287

Podsumowując, możliwe jest otrzymanie samosieciujących filmów klejowych z syropów akrylanowo-silikonowych wytworzonych na drodze fotoindukowanej telomeryzacji bez potrzeby modyfikacji syropów. W badanych układach właściwości syropów głównie zależały od stężenia fotoinicjatora, a mniej od stężenia trietylosilanu. Uzyskane filmy klejowe cechowały się bardzo wysoką adhezją, dużą kohezją (także w 70°C) oraz zdecydowanie lepszą odpornością termiczną w stosunku do filmu odniesienia.

Literatura

1. Benedek I., Feldstein M.M.: *Technology Pressure-Sensitive Adhesives and Products*; CRC Press. INC, Boca Raton 2019.
2. Par H.W., Park J.W.; Lee J.H., Kim H.J., Shin S.: *European Polymer Journal* 2019, **112**, 320.
3. Satas D.: *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, , Berlin 1989.
4. Weisbrodt M., Kowalczyk A.: *Materials* 2022, **15**, 8924.

Mgr inż. Mateusz Weisbrodt: w 2019 r. ukończył studia magisterskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, kierunek: technologia chemiczna, specjalność: technologia podstawowej syntezy organicznej. Od 2019 r. jest doktorantem w Szkole Doktorskiej ZUT w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Zainteresowania naukowe: materiały adhezyjne, telomeryzacja, fotopolimeryzacja, modyfikacja chemiczna polimerów.

SYNTEZA CIECZY JONOWYCH NA BAZIE HMTA ORAZ DABCO ORAZ ICH ZASTOSOWANIE JAKO UTWARDZACZE ŻYWIC EPOKSYDOWYCH

Dawid Zieliński^{1,2*}, Andrea Szpecht², Paulina Hinc¹, Marcin Śmiglak²

¹Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614, Poznań

²Poznański Park Naukowo-Technologiczny, ul. Rubież 46, 61-612, Poznań

*dawid.zielinski@ppnt.poznan.pl

Ciecze jonowe (ILs) zawiązują swoje zainteresowanie ze względu na wszechstronność i unikalne właściwości, które pozwoliły im znaleźć szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach. Przede wszystkim charakteryzują się bardzo niską prężnością par, strukturą jonową w stanie ciekłym poniżej 100°C oraz dużą różnorodnością kombinacji kationów i anionów [1]. Okazuje się, że związki te z powodzeniem mogą zastąpić m.in. utwardzacze żywic epoksydowych oraz dużą grupę modyfikatorów właściwości: (I) zmniejszające palność (II) hydrofobizatory oraz (III) związki podnoszące parametry mechaniczne kompozytu [2].

Wiele klasycznych utwardzaczy na bazie amin inicjuje proces polimeryzacji żywicy epoksydowej w temperaturze pokojowej, który charakteryzuje się spadkiem aktywności przy wzroście liczby atomów węgla sąsiadujących z azotem w aminie [3]. Natomiast kationowe pochodne aminy w cieczach jonowych mają pełne i skuteczne działanie utwardzające w podwyższonych temperaturach. Wynika to z konieczności dostarczenia energii zdolnej do zainicjowania procesu rozkładu kationu cieczy jonowej, z równoczesnym uwolnieniem aktywnej aminy. Ze względu na to, że związki te składają się z kationu i anionu, oba indywidua mogą zainicjować proces utwardzania żywicy epoksydowej, używając zarówno mechanizmu polimeryzacji kationowej i anionowej [4]. Z tego powodu obserwuje się, że w przypadku korzystania z cieczy jonowych jako systemu utwardzania, niezbędna ilość utwardzacza wynosi kilkakrotnie mniej niż w przypadku systemu z wykorzystaniem klasycznej aminy. Jednocześnie żywotność kompozycji epoksydowej jest znacznie wydłużona. Wiele czynników musi być wzięte pod uwagę podczas przygotowywania systemu utwardzającego na bazie cieczy jonowych, zarówno struktura kationu i dopasowanego anionu, ale także temperatura rozkładu, którą należy zapewnić, aby rozpocząć proces utwardzania.

Celem pracy jest przedstawienie nowego rozwiązania w dziedzinie wielofunkcyjnych układów inicjujących polimeryzację żywic epoksydowych. Mówiąc dokładniej, rozwiązanie to bazuje bezpośrednio na nieznanych wcześniej cieczach jonowych, zaprojektowanych przy użyciu dobrze znanych surowców, reakcji i procesów. Proponowane systemy sieciowania muszą być łatwe do przygotowania, stabilne i przewidywalne w kontekście ich zastosowania, a przede wszystkim dobrze przemyślane. Ponadto istotne jest wniesienie wartości dodanej do produktów końcowych w postaci zmiany ich właściwości mechanicznych i/lub potencjału aplikacyjnego poprzez nowe funkcjonalności. W dobie świadomości ekologicznej i społecznej odpowiedzialności niezwykle istotnym elementem badań jest stosowanie substancji, dla których znane są szczegóły oddziaływania na środowisko, toksyczności oraz metody pozyskiwania.

Praca realizowana w ramach projektu „Wielofunkcyjne układy kompozytowe na bazie żywic epoksydowych z cieczami jonowymi jako inicjatorami procesu sieciowania” (Sonata Bis 8 – 2017/26/E/ST8/01059) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura

1. Szpecht A., Zajac A., Zielinski D., Maciejewski H., Smiglak M.: *Chemistry Open*, 2019, **8**, 972.
2. Zielinski D., Szpecht A., Hinc P., Maciejewski H., Smiglak M.: *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, **3**, 5481.
3. Gibson G.: *Brydson Plastics Materials*, , Amsterdam 2017.
4. Binks F., Cavalli G., Henningsen M., Howlin B.J., Hamerton I.: *Polymer*, 2018, **139**, 163.

Mgr Dawid Zieliński: specjalista ds. badań naukowych w Poznańskim Parku Naukowo-Technologicznym oraz student IV roku Szkoły Doktorskiej UAM, w Szkole Nauk Ścisłych, w dyscyplinie nauki chemiczne. Realizuje projekty naukowe i badawczo-rozwojowe z zakresu chemii materiałów. Tematyka badawcza obejmuje m.in. projektowanie oraz otrzymywanie cieczy jonowych, których docelową aplikacją jest utwardzanie żywic epoksydowych. Dodatkowo skupia się na implementacji wytworzonych mieszanek żywicznych w połączeniu z naturalnymi tkaninami w celu otrzymania prototypowych biokompozytów.

POSTERY

WPLYW WARUNKÓW UTLENIANIA TERMICZNEGO NA WŁAŚCIWOŚCI BIOPOLIETYLENU NISKIEJ GĘSTOŚCI

Joanna Aniśko^{1*}, Mateusz Barczewski¹, Izabela Szafraniak-Wiza²

¹Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań, Polska

²Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Materiałowej, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań, Polska

*joanna.anisko@put.poznan.pl

Wstęp

Polietylen jest najczęściej wykorzystywanym polimerem w produkcji artykułów gospodarstwa domowego, toreb plastikowych i rur, jego globalna konsumpcja w 2021 wyniosła 107 mln ton [1]. W związku ze wzrastającym zanieczyszczeniem środowiska wprowadzono biopolietylen produkowany w wyniku polimeryzacji monomeru etylenu poprzez odwodnienie bioetanolu z glukozy [2, 3]. Polietylen pochodzący z surowców odnawialnych jest doskonałym zamiennikiem PE pochodzącego z surowców kopalnych [4]. Biopolietylen nie tylko posiada te same dobre właściwości, co jego petrochemiczny odpowiednik, ale również te same wady. Poliolefiny są wrażliwe na degradację w wysokiej temperaturze, a obecność tlenu przyspiesza ten efekt i powoduje utlenianie materiału [5]. Proces ten prowadzi do pękania wiązań i powstawania grup karbonylowych / karboksylowych, co wpływa nie tylko na zmianę struktury chemicznej, ale również na zmianę właściwości materiału, prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych [6, 7]. W ramach przeprowadzonych badań zostało zbadane, w jaki sposób komercyjnie dostępne biopolietyleny ulegają utlenianiu termicznemu.

Część doświadczalna

Trzy rodzaje biopolietyleny niskiej gęstości zostały poddane utlenianiu termicznemu: LDPE SBC 818, LDPE SEB 853, LDPE SPB 681 I'm Green® Braskem (Brazylia) o różnej szybkości płynięcia. Wskaźnik szybkości płynięcia w warunkach 190°C/2,16 kg wynosi odpowiednio 8,3 g/10 min, 2,7 g/10 min i 3,8 g/10 min. Próbkę do badań została otrzymana w wyniku prasowania przez 2 min w temperaturze 160°C pod ciśnieniem 180 MPa przy użyciu laboratoryjnej prasy hydraulicznej Remiplast (Polska). Proces utleniania termicznego został przeprowadzony w temperaturze 90, 100 oraz 110 °C przez 1, 2, 5, 8, 12, 16 i 20 dni.

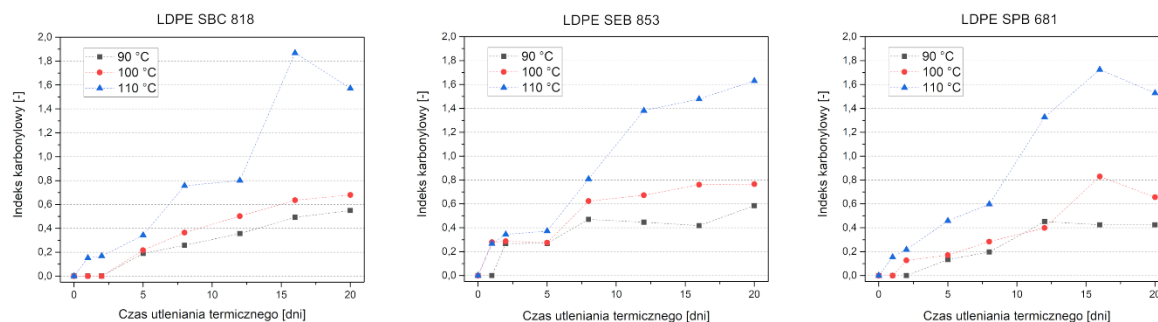
W celu określenia stopnia utlenienia materiałów wykorzystana została spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera. Analiza FTIR została przeprowadzona przy użyciu spektroskopii osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (ATR) i urządzenia Jasco FT/IR-4600. Badanie zostało przeprowadzone w zakresie liczby falowej 4000 – 400 cm⁻¹ przy rozdzielczości 4 cm⁻¹ oraz 32 skanach. Otrzymane widma posłużyły do obliczenia indeksu karbonylowego:

$$CI = \left(\frac{A_{(C=O)}}{A_0} \right) \quad (1)$$

W równaniu (1) $A_{(C=O)}$ jest absorbancją piku grupy karbonylowej (1800 – 1650 cm⁻¹), A_0 jest absorbancją piku CH₂ (1500 – 1400 cm⁻¹). Indeks karbonylowy został obliczony jako średnia trzech badań.

Wyniki

Na rysunku 1 przedstawiona została zmiana indeksu karbonylowego w czasie utleniania termicznego w zależności od temperatury.



Rys. 1. Indeks karbonylowy dla próbek z biopolietyleny

Można zaobserwować, że wraz ze wzrostem czasu utleniania rośnie indeks karbonylowy w przypadku wszystkich temperatur. Różnią się one natomiast kinetyką tego wzrostu, w przypadku gdy próbki zostały poddane utlenianiu termicznemu w 110°C szybkość wzrostu jest dużo wyższa, już nawet po jednym dniu ekspozycji pojawia się pik od karbonyłu. W zależności od analizowanego materiału różna jest kinetyka termooksydacji. Wszystkie trzy materiały to biopolietyleny o niskiej gęstości, z czego można zaobserwować, że indeks karbonylowy wzrasta najszybciej dla próbek wykonanych z LDPE SEB 853, natomiast jednostajny wzrost obserwuje się dla LDPE SBC 818. W przypadku tego materiału obserwuje się najwyższe wartości indeksu karbonylowego dla próbek w 110°C. Najniższe wartości CI w czasie pierwszych 8 dni utleniania termicznego są dla LDPE SPB 681, co wskazuje na największą odporność tego materiału na tworzenie się grup karbonylowych, a w rezultacie na utlenianie.

Praca realizowana w ramach projektu „Badania wpływu warunków kształtowania kompozytów polimerowych na stabilizujące oddziaływanie funkcjonalnych napełniaczy pochodzenia roślinnego” SONATA-17 2021/43/D/ST8/01491, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki oraz projektu pt. „Ocena zależności pomiędzy strukturą a właściwościami materiałów kształtowanych w technologiach bezubytkowych” finansowanego przez Ministra Edukacji i Nauki o numerze 0613/SBAD/4822.

Literatura

1. “Polyethylene market volume worldwide 2015–2029 | Statista”; <https://www.statista.com/statistics/1245162/polyethylene-market-volume-worldwide/> [13.02.2023].
2. Siracusa V., Blanco I.: *Polymers* 2020, **12**, 8.
3. Mendieta C.M., Vallejos M.E., Felissia F.E., Chinga-Carrasco G., Area M.C.: *Journal of Polymers and the Environment* 2020, **28**, 1.
4. de Andrade Coutinho P.L., Morita A.T., Cassinelli L.F., Morschbacker A., Werneck Do Carmo R.: *Catalytic Process Development for Renewable Materials*, 2013, 9783527656639.
5. Sugimoto M., Shimada A., Kudoh H., Tamura K., Seguchi T.: *Radiation Physics and Chemistry*, 2013, **82**, 1.
6. Almond J., Sugumaar P., Wenzel M.N., Hill G., Wallis C.: *E-Polymers* 2020, **20**(1).
7. Il J.W.: *Polymer Degradation and Stability* 2010, **95**(1).

Mgr inż. Joanna Aniśko: jest doktorantką Szkoły Doktorskiej Politechniki Poznańskiej w dyscyplinie inżynieria mechaniczna. Ukończyła studia I i II stopnia na Politechnice Poznańskiej na kierunku inżynieria materiałowa obroną prac dotyczących przetwórstwa tworzyw sztucznych. W latach 2018–2022 uczestniczyła jako wykonawca w projektach i pracach B+R. Obecnie realizuje prace jako doktorantka związane z projektem „Badania wpływu warunków kształtowania kompozytów polimerowych na stabilizujące oddziaływanie funkcjonalnych napełniaczy pochodzenia roślinnego” SONATA-17 2021/43/D/ST8/01491, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Zainteresowania badawcze doktorantki dotyczą technologii odlewania rotacyjnego oraz zastosowania napełniaczy odpadowych posiadających właściwości antyoksydacyjne jako funkcjonalne dodatki stabilizujące do polietyleny.

SPECSIL – SILIKONOWE KLEJE SAMOPRZYLEPNE DO SPECJALNYCH ZASTOSOWAŃ – POSTĘP W PROJEKCIE

Adrian Krzysztof Antosik^{1*}, Mateusz Weisbrodt¹, Konrad Gziut¹, Edyta Kucharska¹, Marlena Musik¹, Magdalena Zdanowicz², Karolina Mozelewska¹, Agata Kraśkiewicz¹, Piotr Miądlicki³, Agnieszka Kowalczyk¹, Katarzyna Wilpiszewska¹

¹ Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 17, 70-310 Szczecin

² Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Opakowaniowych, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 17, 70-310 Szczecin

³ Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorbentowych Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 17, 70-310 Szczecin

*adriankrzysztofantosik@gmail.com

Taśmy SPECSIL to materiały opracowane w ramach badań w projekcie z programu Lider nr LIDER/9/0028/L-11/19/NCBR/2020 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Celem projektu jest opracowanie technologii wytwarzania silikonowych klejów samoprzylepnych (Si-PSA) do zastosowań specjalnych. Dodatek wypełniaczy krzemionkowych, takich jak haloizyt czy krzemionka, pozwala na uzyskanie taśm klejących o stosunkowo wysokiej odporności termicznej (do 300°C). Nowy Si-PSA charakteryzujący się odpornością termiczną mógłby znaleźć wiele zastosowań, m.in. termoodporny Si-PSA w przemyśle ciężkim i motoryzacyjnym jako listwy łączące do pracy w podwyższonej temperaturze; w ciepłownictwie – do pokrywania instalacji i kominków, w technologii druku termicznego; klejenie baterii słonecznych w przemyśle lotniczym na pokładach satelitów czy stacji kosmicznych lub w gospodarstwie domowym do mocowania elementów narażonych na działanie podwyższonych temperatur. Innowacyjne Si-PSA są wykonywane na bazie komercyjnych żywic silikonowych. Projekt koncentruje się w szczególności na fizycznej modyfikacji komercyjnej silikonowej żywicy samoprzylepnej związkami sieciującymi, napelniającami silikonowymi (w tym modyfikowanymi według jednego z etapów) oraz promotorami adhezji. Zostanie określony wpływ temperatury sieciowania. Opracowana zostanie technologia otrzymywania wyrobów samoprzylepnych o podwyższonej odporności termicznej.

Badania realizowane w ramach projektu Programu Lider Narodowego Centrum Badań i Rozwoju nr LIDER /9/0028/L-11/19/NCBR/2020.

Dr inż. Adrian Krzysztof Antosik: ukończył w roku 2012 studia inżynierskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej, w 2013 studia magisterskie na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Mechatroniki, a w 2020 studia doktorskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Jest kierownikiem projektu w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych ZUT-u w Szczecinie. Specjalność – przetwórstwo tworzyw sztucznych oraz technologia klejów i materiałów samoprzylepnych.

WPLYW DODATKU KRZEMU NA WŁAŚCIWOŚCI SAMOPRZYLEPNE SILIKONOWYCH KLEJÓW SAMOPRZYLEPNYCH

Adrian Krzysztof Antosik*, Mateusz Weisbrodt, Agata Kraśkiewicz

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 17, 70-310 Szczecin

*adriankrzysztofantosik@gmail.com

Silikonowe kleje samoprzylepne (Si-PSA) są stosunkowo nowe w obszarze branży materiałów klejących. Pierwsze kleje Si-PSA zaaplikowane w przemyśle zostały zaprezentowane w latach 60. ub. wieku, jednak dopiero w ostatniej dekadzie zainteresowanie tego typu klejami wzrosło ze względu na nowe możliwe zastosowania, takie jak plastry medyczne i taśmy montażowe. Produkty oparte na materiałach Si-PSA są stosowane szczególnie w systemach narażonych na bardzo wysokie i niskie temperatury ze względu na ich efektywny zakres stosowania, nawet w zakresie $-73^{\circ}\text{C} \div 300^{\circ}\text{C}$. Taśmy silikonowe mogą być również stosowane w przypadku podłoży o wysokiej energii powierzchniowej, takich jak metale oraz niskiej energii powierzchniowej, takich jak PTFE, poliolefiny i silikony. Właściwości samoprzylepne i mechaniczne silikonowych klejów samoprzylepnych zależą w dużej mierze od rodzaju i stężenia związku sieciującego, najczęściej stosuje się głównie nadtlenki organiczne, takie jak nadtlenek benzoilu (BPO) lub nadtlenek dichlorobenzoilu (DCIBPO) w temperaturach od 120°C do 150°C . Wraz ze wzrostem gęstości usieciowania kleju kohezja otrzymanego produktu na ogół wzrasta, ale przyczepność i kleistość maleją [1–3].

W celu zwiększenia odporności oraz stabilności termicznej do komercyjnych żywic silikonowych sieciowanych nadtlenkami dodaje się niewielkie ilości napełniaczy krzemowych. Już niewielki dodatek (0,1% wag.) zwiększa odporność termiczną w badaniu testu SAFT z 160 na $>225^{\circ}\text{C}$. Przykładem takiej modyfikacji fizycznej było wprowadzenie do żywic komercyjnych Dow 288 i Dow 2013 firmy Dow (USA) sproszkowanego mineralnego krzemu, który spowodował wzrost odporności termicznej Si-PSA. Podczas badań nie stwierdzono większego wpływu na właściwości użytkowe takie jak adhezja i kleistość.

Badania realizowane w ramach projektu Programu Lider Narodowego Centrum Badań i Rozwoju nr LIDER /9/0028/L-11/19/NCBR/2020.

Literatura

1. Antosik A.K., Makuch E., Gziut K.: *Journal of Polymer Research* 2022, **29**, 135.
2. Lin S.B., Durfee L.D., Ekeland R.A., McVie J., Schallau G.K.: *Journal of Adhesion Science and Technology* 2007, **21**, 605.
3. Antosik A.K., Mozelewska K., Piątek-Hnat M., Czech Z.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2022, **147**, 7719.

Dr inż. Adrian Krzysztof Antosik: ukończył w roku 2012 studia inżynierskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej, w 2013 studia magisterskie na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Mechatroniki, a w 2020 studia doktorskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Jest kierownikiem projektu w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych ZUT-u w Szczecinie. Specjalność – przetwórstwo tworzyw sztucznych oraz technologia klejów i materiałów samoprzylepnych.

BADANIA CIŚNIENIOWE INTELIGENTNEGO ZBIORNIKA KOMPOZYTOWEGO Z UCHYLNĄ DENNICĄ

Michał Barcikowski*, Wojciech Błażejowski, Michał Stosiak, Grzegorz Lesiuk, Marek Lubecki, Paweł Stabla, Michał Smolnicki, Paweł Bury, Krzysztof Towarnicki, Joanna Warycha, Maciej Panek, Zuzanna Pacholec, Karolina Paczkowska, Monika Mszyca

¹*Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

**michal.barcikowski@pwr.edu.pl*

Wstęp

Zbiorniki ciśnieniowe dla przemysłu chemicznego narażone są często na działanie agresywnych czynników chemicznych, prowadzących do przyspieszonej korozji materiałów metalicznych, z czego wynika rosnąca popularność kompozytowych zbiorników ciśnieniowych. Z drugiej strony, pożądane może być duże otwarcie („uchylna dennica”), którego wykonanie w kompozytowych zbiornikach ciśnieniowych jest utrudnione ze względu na znaczne obciążenie ciśnieniem działającym na dużą powierzchnię i brak możliwości wykonania ciągłego wzmocnienia części kołnierzowej otworu metodą nawijania. Nasz zbiornik stanowi odpowiedź na te sprzeczne wymagania. Jednocześnie zakładana jest jego „inteligentna konstrukcja”, która oznacza wyposażenie w zestaw czujników (tensometrycznych, światłowodowych, piezoelektrycznych, emisji akustycznej) do monitorowania odkształceń i uszkodzeń. Duży włącz umożliwia łatwy dostęp do wnętrza w celu kontroli, czyszczenia, umieszczenia wsadu lub złoza itp. Zbiornik przewidziany jest dla przemysłu chemicznego jako np. zbiornik magazynowy lub procesowy do pracy z substancjami niebezpiecznymi. Ciśnienie pracy zbiornika to 6 bar, ciśnienie niszczące 21 bar. Docelowe zbiorniki w projekcie mają mieć średnicę do 3000 mm i długość do 10 000 mm.

Część doświadczalna

Zaprojektowane przez nas zbiorniki występują w dwóch rozmiarach (S/M): średnica zewnętrzna – 286/710 mm, długość części cylindrycznej – 650/2100 mm, długość całkowita – 860/2210 mm, grubość ścianki kompozytowej – 4/7 mm, grubość lineru 4 mm, średnica otworu rewizyjnego – 160/335 mm. Projekt zbiornika poddano analizie naprężeniowej metodą elementów skończonych w oprogramowaniu ABAQUS. Zbiorniki zostały wykonane z żywicy epoksydowej Huntsman Araldite LY 1564 SP (utwardzacz Aradur 3486) i włókna szklanego Vetrotex w technologii nawijania na polipropylenowym linerze (w rozmiarze M kaszerowanym włókniną poliestrową). Zwężka kołnierzowa i wzmocnienie dennicy dolnej wykonane zostały technologią laminowania kontaktowego z tkanin szklanych UD i QX.

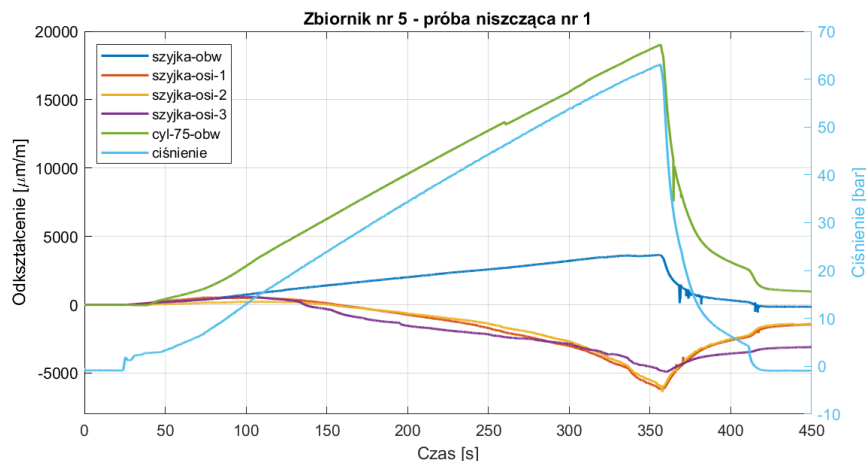
Zbiorniki zostały zaopatrzone w czujniki odkształcenia (tensometry, czujniki światłowodowe) oraz czujniki emisji akustycznej i poddane próbie ciśnieniowej do ciśnień bliskich ciśnieniom niszczącym (medium: woda). Odkształcenia zbiorników zostały zarejestrowane i porównane z odkształceniami modelowanymi metodą elementów skończonych.

Wyniki

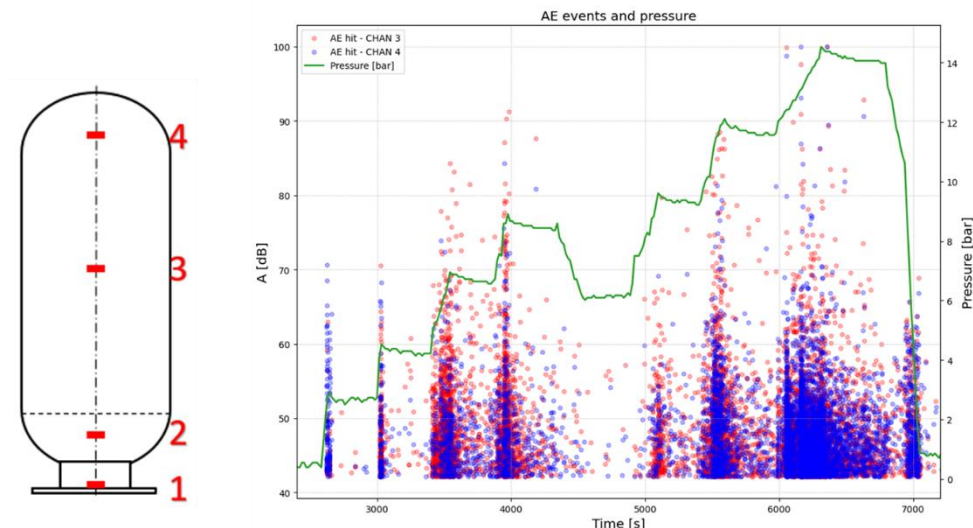
Wszystkie zbiorniki uzyskały minimalne zakładane ciśnienie niszczące (21 barów). Newralgiczne miejsce – nasada kołnierza – zostało wzmocnione. W zbiornikach M newralgiczna jest odkształcalność spawanego lineru. Zmierzone odkształcenia zbiorników mają dużą zgodność z odkształceniami modelowanymi MES.

Emisja akustyczna pozwala na lokalizację i klasyfikację powstających uszkodzeń. Zdecydowana większość zdarzeń EA ma niską amplitudę i częstotliwość zbliżoną do 150 kHz. Wskazuje to, że dominującym mechanizmem uszkodzenia obserwowanym w części cylindrycznej zbiornika było pękanie osnowy i tarcie.

Z sukcesem przetestowano integrację czujników światłowodowych.



Rys. 1. Przebieg ciśnienia i odkształceń w próbie ciśnieniowej zbiornika S5



Rys. 2. Wyniki emisji akustycznej zbiornika S2. Punkty – zależność amplitudy zdarzeń od czasu – kanały 3 i 4. Zielona linia – przebieg ciśnienia w funkcji czasu

Praca realizowana w ramach projektu NCBIR „Ścieżka dla Mazowsza 2019” MAZOWSZE/0141/19-00 pt.: „Opracowanie inteligentnej konstrukcji zbiornika kompozytowego z uchylną dennicą”.

Dr inż. Michał Barcikowski: w 2006 roku ukończył inżynierię materiałową na Politechnice Szczecińskiej. W 2012 r. uzyskał tytuł doktora nauk technicznych w dyscyplinie technologii chemicznej na Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie. Od 2012 roku zatrudniony na Wydziale Mechanicznym Politechniki Wrocławskiej. W swojej pracy badawczej zajmuje się włóknistymi materiałami kompozytowymi opartymi o żywice utwardzalne (poliesterowe, epoksydowe). Specjalizuje się w technologiach przetwórstwa materiałów kompozytowych ze szczególnym uwzględnieniem technik infuzyjnych oraz nawijania. W obecnym zespole podstawowym zainteresowaniem są kompozytowe zbiorniki ciśnieniowe wytwarzane metodą nawijania, w szczególności do magazynowania sprężonego wodoru jako paliwa w pojazdach oraz w stacjonarnych magazynach energii. Badane aspekty naukowe to odporność uderowa i zmęczeniowa materiałów kompozytowych, podatność na kruche pękanie materiałów, wpływ modyfikacji warstwy powierzchniowej włókna oraz dodatków modyfikujących żywicę (elastomery, nanocząstki) na uderowe i zmęczeniowe właściwości nawijanych struktur kompozytowych, a także na właściwości przetwórcze.

MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA POMIARÓW ANALIZY REOLOGICZNEJ DO OCENY STABILIZUJĄCYCH EFEKTÓW ODDZIAŁYWANIA NAPEŁNIACZY POCHODZENIA ROŚLINNEGO W KOMPOZYTACH POLIETYLENOWYCH

Mateusz Barczewski^{1*}, Joanna Aniśko¹, Adam Piasecki²

¹Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań

²Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Materiałowej, ul. Jana Pawła II 24, 60-965 Poznań

*mateusz.barczewski@put.poznan.pl

Produkcja zrównoważonych materiałów wiąże się nie tylko z rozwojem nowych generacji biodegradowalnych polimerów. Dużą rolę odgrywa również trend związany z możliwością wytwarzania biokompozytów z zastosowaniem waloryzowanych odpadów roślinnych jako napelniaczy [1]. Wśród nich wyróżnić można napelniacze w postaci włókien naturalnych, zdrewniałych części roślin oraz rozdrobnionych części surowców roślinnych lub odpadów z produkcji żywności [2]. Oprócz najczęściej wymienianych składników roślin takich jak lignina, celuloza i hemiceluloza napelniacze roślinne zawierają również woski, olejki eteryczne i inne substancje małowcząsteczkowe, które mogą wykazywać aktywność antyoksydacyjną [3]. Dotychczasowe badania wykazały, że wiele z niestosowanych w przetwórstwie tworzyw sztucznych części roślin jest bogatych w różnorodne fitozwiązki, takie jak polifenole, flawonoidy czy terpeny. Wprowadzone do polimeru wraz z rozdrobnionymi fragmentami roślin mogą migrować do osnowy, zwiększając jej odporność na utlenianie w warunkach procesowych [4]. Ponadto wykazano, że wprowadzenie napelniaczy bogatych w związki aktywne może przynieść porównywalne efekty, jak w przypadku zastosowania samych ekstraktów roślinnych lub stabilizatorów syntetycznych [4]. Użycie niskokosztowych napelniaczy roślinnych pozwala zatem na jednoczesną utylizację odpadów poprodukcyjnych wraz z uzyskaniem nowych cech funkcjonalnych kompozytów polimerowych.

Ze względu na złożoność procesów degradacyjnych zachodzących w trakcie kształtowania w stanie stopionym kompozytów polimerowych z napelniaczami lignocelulozowymi konieczne jest opracowanie procedur badawczych stwarzających możliwość opisu efektywności oddziaływania antyutleniającego napelniaczy roślinnych i jednoczesnej oceny degradacji frakcji lignocelulozowej. W tym celu zastosowano analizę reologiczną z uwzględnieniem oceny spektroskopowej (FTIR) i mikroskopowej jako metody uzupełnienia wyników badań termicznych realizowanych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC-OIT).

Praca realizowana w ramach projektu „Badania wpływu warunków kształtowania kompozytów polimerowych na stabilizujące oddziaływanie funkcjonalnych napelniaczy pochodzenia roślinnego”, SONATA-17 2021/43/D/ST8/01491.

Literatura

1. Jayaraman K., Bhattacharyya D.: *Resources, Conservation and Recycling* 2004, **41**, 307.
2. Kengkhetkit N., Amornsakchai T.: *Materials and Design* 2014, **55**, 292.
3. Qiu L., Zhang M., Xu B., Wang B.: *Journal Science of Food and Agriculture* 2022, **102**, 4192.
4. Iyer K.A., Zhang L., Torkelson J.M.: *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 2016, **4**, 881.

Dr hab. inż. Mateusz Barczewski, prof. PP: jest pracownikiem w Zakładzie Tworzyw Sztucznych Instytutu Technologii Materiałów na Wydziale Inżynierii Mechanicznej Politechniki Poznańskiej, w ramach realizowanej tematyki badawczej podejmuje prace w zakresie modyfikacji i wytwarzania kompozytów polimerowych, ze szczególnym uwzględnieniem zjawisk degradacyjnych występujących w trakcie procesów przetwarzania.

BADANIE PROCESU SAMONAPRAWY FOTOUTWARDZALNYCH POWŁOK NA BAZIE OLIGOMERÓW URETANO (MET)AKRYLANOWYCH Z WBUDOWANYM ADDUKTEM DIELSA–ALDERA

Paulina Bednarczyk*, Karolina Mozelewska, Małgorzata Nowak, Paula Ossowicz-Rupniewska

¹*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 17, 70-310 Szczecin*

**bednarczyk.pb@gmail.com*

Badania procesu samonaprawy fotoutwardzalnych powłok prowadzono z wykorzystaniem nowo otrzymanych oligomerów uretano (met)akrylanowych z wbudowanym adduktem odwracalnej reakcji Dielsa–Aldera. Oligomery uzyskano na drodze kopolimeryzacji wcześniej zsyntezowanego adduktu Dielsa–Aldera (HODA) oraz diizocyjanianu izoforonu, PEG1000 i różnych (met)akrylanów hydroksyalkilu. Celem pracy było określenie wpływu budowy chemicznej wprowadzonych grup (met)akrylowych, tj. akrylanu hydroksyetylu, akrylanu hydroksypropylu, metakrylanu hydroksyetylu i metakrylanu hydroksypropylu na proces fotoutwardzania i właściwości samonaprawy utwardzonych powłok. Wyniki kompleksowych badań nad samonaprawą fotoutwardzalnych powłok w kontekście obecności różnych grup fotoreaktywnych oraz przebiegu procesu utwardzania pozwalają na kontrolę samonaprawy poprzez obniżenie efektywnej temperatury tego procesu. Właściwości samonaprawy polimerów w połączeniu z szybkim procesem ich utwardzania oraz doskonałymi właściwościami sprawiają, że materiał jest atrakcyjny do różnych zastosowań, w szczególności w przypadkach, gdy materiału polimerowego nie naprawia się np. ze względów ekonomicznych lub gdy jest to niemożliwe.

Praca realizowana w ramach projektu Lider finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju LIDER/16/0102/L-10/18/NCBR/2019.

Dr inż. Paulina Bednarczyk: kierownik projektu Lider finansowanego przez NCBR pt. „Inteligentne powłoki lakierowe sieciowane technikami UV/LED”; tematyka badawcza: fotopolimeryzacja, powłoki, uretanoakrylany, epoksyakrylany.

METODYKA BADAŃ PODATNOŚCI NA KOROZJĘ NAPRĘŻENIOWĄ WYBRANYCH TERMOPLASTYCZNYCH TWORZYW POLIMEROWYCH

Monika Chomiak*, Małgorzata Szymiczek, Sara Sarraj

*Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Mechaniki Teoretycznej i Stosowanej, ul.
Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice*

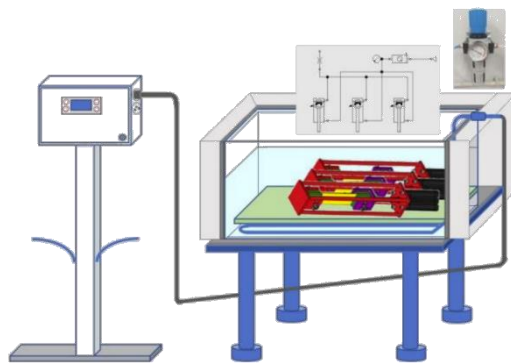
**monika.chomiak@polsl.pl*

Wstęp

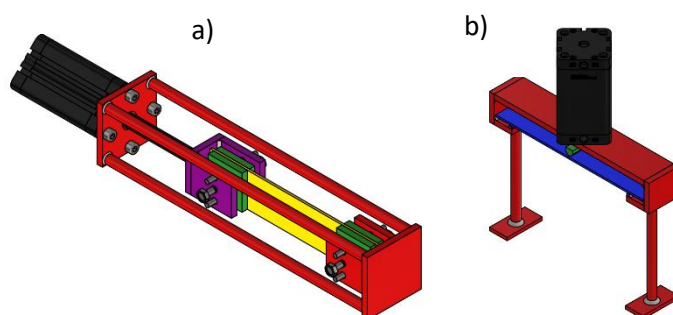
Pękanie korozyjne naprężeniowe SCC (ang. *stress corrosion cracking*) jest trudne do przewidzenia i zidentyfikowania, lecz może prowadzić do uszkodzenia elementu, często bez wcześniejszego ostrzeżenia. Mechanizm pękania korozyjnego, mimo wielu prac doświadczalnych i rozważań teoretycznych, nie jest ostatecznie wyjaśniony. Korozja naprężeniowa jako zjawisko jest w szerokim stopniu znane oraz opisane w przypadku różnych gatunków metali. Jednoczesne działanie określonego medium oraz naprężeń na element prowadzi do bezodkształceniowego rozdziału materiału, który cechuje się międzykrystalicznym lub śródkrystalicznym przebiegiem. W tworzywach sztucznych także można upatrywać występowania takiego zjawiska. Poza oddziaływaniem czynników chemicznych, które mogą doprowadzić do mięknienia lub plastyfikacji, występują również procesy czysto fizyczne, takie jak dyfuzja, pęcznienie i sieciowanie przejawiające się występowaniem korozji naprężeniowej w tych materiałach. Występowanie zjawiska korozji naprężeniowej nie jest przypisane wszystkim materiałom polimerowym, natomiast w dużej mierze jest uzależnione od takich czynników jak struktura chemiczna, wiązanie, krystaliczność, chropowatość powierzchni, masa cząsteczkowa i naprężenia szczątkowe polimeru. Zależy też od struktury chemicznej i stężenia ciekłego odczynnika, temperatury układu i szybkości odkształcenia [1–3].

Metodyka badawcza

Urządzenia do pomiaru korozji naprężeniowej materiałów polimerowych nie są popularnymi urządzeniami w świecie nauki, jednak występowały nieliczne badania na stanowiskach do tego przystosowanych [4]. Brakuje dotychczas na rynku gotowych urządzeń do badań zjawiska korozji naprężeniowej materiałów polimerowych, to zrodziło potrzebę przygotowania stanowiska dedykowanego tego typu badaniom oraz opracowania metodyki badawczej. W pracy opisano metodykę badań odporności na korozję naprężeniową elementów z tworzyw polimerowych. Badania zostały przeprowadzone na oryginalnym stanowisku laboratoryjnym, którego konstrukcja pozwala na badania próbek w określonym zakresie geometrii dla stałego lub zmiennego obciążenia oraz w dowolnych symulowanych warunkach eksploatacji (rys. 1). Konstrukcja stanowiska umożliwia wywołanie naprężenia w badanym obiekcie poprzez stałe obciążenie lub stałe przemieszczenie. Pulpit stanowiska pozwala na sterowanie temperaturą płynu znajdującego się wewnątrz zbiornika. Na rysunku 2 przedstawiono uchwyty do montażu znormalizowanych próbek badawczych w postaci beleczek.



Rys. 1. Schemat ideowy stanowiska badawczego



Rys. 2. Model układu do rozciągania (a) oraz do zginania (b)

Podsumowanie

Stanowisko do badań podatności materiałów na występowanie zjawiska korozji naprężeniowej w wyniku oddziaływania agresywnego środowiska w podwyższonej temperaturze wraz z zastosowaniem stałego obciążenia gnącego lub naprężeń rozciągających może pozwolić np. na właściwy dobór polimerowych materiałów konstrukcyjnych na elementy pracujące w określonych warunkach eksploatacji. Parametry przetwórstwa mają istotny wpływ na inicjowanie korozji naprężeniowej. Wyższa odporność na korozję naprężeniową nie ma ścisłej relacji z właściwościami mechanicznymi tworzywa.

Literatura

1. Bieliński M., Czyżewski P.: *Modern Engineering* 2017, **1**, 20.
2. PN-EN ISO 22088: 2007, *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie odporności na środowiskową korozję naprężeniową (ESC)*.
3. Lim J.K., *Stress corrosion cracking (SCC) in polymer composites*. South Korea: Chonbuk National University, 2011.
4. Choi B., Chudnovsky A., Sehanobish K.: *International Journal of Fracture* 2007, **145(1)**, 81.

Dr inż. Monika Chomiak: jest absolwentką studiów wyższych, które odbyła w latach 2002–2007 na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej na kierunku mechanika i budowa maszyn. Stopień naukowy doktora nauk technicznych uzyskała w dniu 10 lipca 2013 r. nadany uchwałą Rady Wydziału Mechanicznego Technologicznego w dyscyplinie inżynieria materiałowa. W okresie 2013–2015 r. była zatrudniona w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej, a od 2016 r. jest zatrudniona na stanowisku adiunkta w Katedrze Mechaniki Teoretycznej i Stosowanej Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej. Tematyka dotychczas prowadzonych licznych prac badawczych dotyczy oceny własności materiałów polimerowych i ich kompozytów oraz materiałów metalowych odkształconych plastycznie. W ostatnich 5 latach opublikowała 15 prac oraz organizowała i uczestniczyła w 10 ogólnopolskich konferencjach techniczno-naukowych. Jest mężatką, ma czworo dzieci. Mieszka wraz z rodziną w Zabrze.

SPIENIONE KOMPOZYTY POLISTYRENU Z HALOIZYTEM

Adrian Gołdyn, **Katarzyna Wilpiszewska***

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych, Pułaskiego 10, 70-322, Szczecin

*kwilpi@zut.edu.pl

Wstęp

Polistyren spieniony (EPS, styropian) jest jednym z najważniejszych materiałów termoizolacyjnych stosowanych w budownictwie. Polistyren do spieniania syntezuje się w procesie polimeryzacji wolnorodnikowej w zawiesinie wodnej [1]. Styropian otrzymywany jest poprzez kilkuetapowe spienianie perełek polistyrenowych zawierających substancje spieniające (lotne substancje organiczne, np. pentan, heksan, heptan), w wyniku traktowania gorącą parą wodną. Perełki po spienieniu zwiększają swą objętość nawet 50-krotnie. Styropian charakteryzuje się dobrymi właściwościami izolacyjnymi i stosunkowo niską ceną, co stanowi o konkurencyjności w stosunku do innych materiałów izolacyjnych, tj. pianki poliuretanowe. Jest łatwopalny, stąd konieczny jest dodatek substancji ograniczającej palność. Powszechnie do tego celu stosuje się heksabromocyklododekan (HBCD) [2]. Zalicza się on do grupy antypirenów halogenowych, tj. substancji o wysokiej trwałości, toksyczności i zdolności do bioakumulacji. Z tego względu prowadzi się badania nad zastąpieniem HBCD substancjami mniej obciążającymi środowisko.

Haloizyt jest minerałem o charakterze hydrofilowym. Występuje w postaci nanorurek, ale również w formie płytek i sferoidalnej [3]. Stosowany jest jako napełniacz kompozytów, także tych o matrycy termoplastycznej (PE, PP, PA). Jego obecność skutkuje poprawą właściwości mechanicznych i termicznych oraz obniżeniem palności [4].

Część doświadczalna

Celem pracy było zbadanie wpływu obecności haloizytu na właściwości spienionych kompozytów polistyrenowych. Polimeryzację styrenu prowadzono w suspensji, w wodnym roztworze poli(alkoholu winylowego), w obecności inicjatora rodnikowego, porofora węglowodorowego oraz haloizytu. Określono wpływ czasu spieniania (w wodzie) na gęstość uzyskanych materiałów. Określono właściwości termiczne (DSC, TGA), mechaniczne i palność otrzymanych kompozytów. Równolegle prowadzono badania materiału odniesienia.

Wyniki

Czas spieniania istotnie wpływał na gęstość EPS. Obecność haloizytu nie wpłynęła znacząco na temperaturę zeszklenia i topnienia kompozytu w porównaniu do materiału odniesienia. Odnotowano jednakże wzrost wytrzymałości na ściskanie (odpowiednio 0,34 i 0,23 MPa). Co istotne, czas palenia kompozytu był o 10% dłuższy niż materiału bez napełniacza.

Literatura

1. Malewska E., Prociak A.: *Czasopismo Techniczne* 2015, **17**, 77.
2. Scheirs J., Priddy D. (Ed.): *Modern styrenic polymers*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003.
3. Szpilka K., Czaja K., Kudła S.: *Polimery* 2015, **60**, 359.
4. Tan D., Yuan P., Liu D., Du P.: *Nanosized tubular clay minerals*, Oxford, 2016.

Dr hab. inż. Katarzyna Wilpiszewska, prof. ZUT: absolwentka Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej w 2002 roku (obecnie Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie). Tytuł doktora otrzymała we wrześniu 2007 roku na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej (obecnie ZUT). Stopień doktora habilitowanego uzyskała w 2019 roku. Pracuje w Katedrze

Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych ZUT w Szczecinie. Dziedziny pracy: polimery naturalne (zwłaszcza polisacharydy), polimery hydrofilowe, termoplasty, biokompozyty.

WPLYW MONOMERÓW SIECIUJĄCYCH NA WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNYCH FILMÓW ADHEZYJNYCH

Konrad Gziut, Agnieszka Kowalczyk

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin,*

**konrad.gziut@zut.edu.pl*

Wstęp

Strukturalne filmy adhezyjne (SAFs) produkowane są przeważnie z żywic fenolowych (wzmacnianych włóknem szklanym czy kauczukiem nitylowym) lub z żywic epoksydowych (wzmocnionych tkaniną poliestrową lub nylonową) [1]. Tego typu kleje można również wytworzyć, wykorzystując jako główny składnik syrop akrylanowy, otrzymywany metodą fotopolimeryzacji w masie, który wraz z żywicą epoksydową oraz dodatkami tworzy formułację klejową [2]. Jednym z głównych etapów wytwarzania akrylanowo-epoksydowych SAFs jest sieciowanie fotoreaktywnych kopolimerów akrylanowych lub fotopolimeryzacja i fotosieciowanie nieprzereagowanych monomerów z syropów akrylanowych wraz z monomerem sieciującym. Po tym procesie, w wyniku powstania akrylanowej sieci polimerowej, materiał wykazuje właściwości samoprzylepne i może być zastosowany jako film klejowy. Połączone nim elementy następnie utwardza się termicznie, a z łańcuchów żywicy epoksydowej tworzy się kolejna sieć polimerowa (wobec czego powstaje współprzenikająca się sieć akrylanowo-epoksydowa). W wyniku tych procesów spoina klejowa uzyskuje bardzo wysoką wytrzymałość na ścinanie (ok. 17 MPa). Właściwości kleju zależą m.in. od stopnia usieciowania składnika akrylanowego, dlatego do formułacji klejowej wprowadza się monomery wielofunkcyjne, aby poprawić gęstość sieci [3]. W pracy przedstawiono wpływ monomerów sieciujących (diakrylanu 1,6-heksanodiolu oraz difunkcyjnego oligomeru epoksyakrylanowego) oraz dawki promieniowania UV, na wybrane właściwości wytwarzanych klejów (adhezję, kohezję i wytrzymałość na ścinanie). Ponadto za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej przeprowadzono analizę termiczną klejów i określono wpływ dodatków na przebieg procesu utwardzania (polimeryzację grup epoksydowych) i stopień usieciowania kleju po termicznym utwardzaniu (α).

Część doświadczalna

W pierwszej kolejności otrzymano syrop akrylanowy (roztwór kopolimerów w nieprzereagowanych monomerach) z akrylanu butylu, metakrylanu glicydyłu, metakrylanu butylu oraz akrylanu 2-hydroksyetylu metodą fotopolimeryzacji w masie opracowaną przez autorów [4]. Syrop charakteryzował się lepkością na poziomie 3 Pa·s (wyznaczoną w 21°C za pomocą wiskozymetru DV-II Pro Extra, Brookfield) oraz konwersją monomerów wynoszącą 59% (termowaga MA 50R, Radwag). Otrzymany syrop akrylanowy mieszano z żywicą epoksydową na bazie bisfenolu A, monomerami sieciującymi (Laromer HDDA i Laromer 9023, BASF), fotoinicjatorem z grupy α -hydroksyketonów, utwardzaczem termicznym (Amicure 101, Evonik) oraz promotorem adhezji (Byk 4510, Byk Chemie). Kompozycjami klejowymi powlekano folię poliestrową za pomocą aplikatora szczelinowego. Wytworzone warstwy poddawano fotosieciowaniu promieniowaniem UV generowanym przez średniociśnieniową lampę rtęciową (dawka UV – 3/4/5/6 J/cm²). W ten sposób otrzymywano filmy klejowe o grubości 120±10 μ m, które scharakteryzowano pod kątem właściwości samoprzylepnych. Wytworzonymi SAFs łączono odtłuszczone płytki aluminiowe (2024-T3), a zakładkowe połączenia Al/SAF/Al utwardzano w temperaturze 170°C przez 60 min. Wykorzystując maszynę wytrzymałościową Z010 Zwick/Roell, testowano wytrzymałość na

ścinanie utwardzonych połączeń (wg normy ASTM D1002-10). Ponadto przeprowadzono analizę termiczną (DSC) zarówno klejów po sieciowaniu UV (forma kleju samoprzylepnego), jak i po ich termicznym utwardzeniu (twarda spoina); wyznaczono temperatury zeszklenia (T_g) wytworzonych taśm samoprzylepnych oraz obliczono stopień usieciowania klejów (α).

Wyniki

Z przeprowadzonych badań wynika, iż właściwości klejów silnie zależą od ilości zastosowanego małowcząsteczkowego monomeru sieciującego (diakrylanu 1,6-heksanodiolu). Wraz ze wzrostem tego dodatku i zwiększaniem dawki UV znacząco maleje adhezja SAFs. Wzrasta natomiast kohezja (do ok. 18 h). Spowodowane jest to zwiększającą się gęstością sieci poliakrylanowej. Praktycznie nie przekłada się to na T_g SAFs przed termicznym utwardzeniem (ok. -15°C). Z kolei wytrzymałość na ścinanie złączy Al/SAF/Al jest najwyższa (17,7 MPa) w przypadku SAFs sieciowanych wyższą dawką UV (4 oraz 5 J/cm²). Największa dawka UV, powodowała spadek wytrzymałości na ścinanie (wciąż jednak wyższa wartość niż próbki odniesienia), co wiąże się z wyższym stopniem usieciowania utwardzonych SAFs (α ok. 0,98 i 0,99 j.u.).

Literatura

1. Higgins A.: *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2000, **20**, 367.
2. Gziut K., Kowalczyk A., Schmidt B.: *Polymers* 2020, **12**, 2191.
3. Kashihara Y., Okada S., Urahama Y., Hikasa S., Makuta S., Fujiwara K., Fujii S.: *Journal of Applied Polymer Science* 2019, **136**, 47272.
4. Pat. PL 429645 (2020).

Mgr inż. Konrad Gziut: doktorant na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Praca doktorska dotyczy syntezy kopolimerów (met)akrylanowych metodą fotopolimeryzacji w masie. Interesuje się materiałami polimerowymi, w szczególności żywicami akrylanowymi oraz materiałami adhezyjnymi i ich wytwarzaniem przy użyciu promieniowania elektromagnetycznego.

DYNAMIKA LOKALNYCH I STRUKTURALNYCH PROCESÓW RELAKSACYJNYCH W ALIFATYCZNO-AROMATYCZNYCH KOPOLIMERACH BLOKOWYCH

Izabela Irska, Konrad Walkowiak, Sandra Paszkiewicz, Elżbieta Piesowicz

Katedra Technologii Materiałowych, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 19, 70-310 Szczecin

*Izabela.Irska@zut.edu.pl

Wstęp

Oceniając wpływ struktury materiałów na ich właściwości fizyczne, konieczne jest zrozumienie mechanizmów przemian fazowych oraz oddziaływań międzycząsteczkowych zachodzących w rozpatrywanych układach. Informacje te można uzyskać dzięki analizie molekularnych procesów relaksacyjnych, która może okazać się kluczowa, szczególnie w przypadku układów o złożonej strukturze. Do takich materiałów bez wątpienia należą kopolimery blokowe. Zjawiska o charakterze relaksacyjnym obejmujące przebudowę wzajemnego ułożenia makrocząsteczek są wynikiem zmian zachodzących w polimerze po dowolnym zakłóceniu równowagi czynnikami zewnętrznymi. Istotnych informacji o lokalnej i globalnej dynamice molekularnej mogą dostarczyć badania prowadzone metodą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS) umożliwiające śledzenie odpowiedzi trwałych lub indukowanych momentów dipolowych na zmiany zewnętrznego pola elektrycznego. Ogólnie zdolność układu dipoli do reagowania na przyłożone zewnętrzne pole elektryczne i charakter odpowiedzi dielektrycznej są uzależnione od polarności, struktury chemicznej, a także od rodzaju i energii oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych [1, 2].

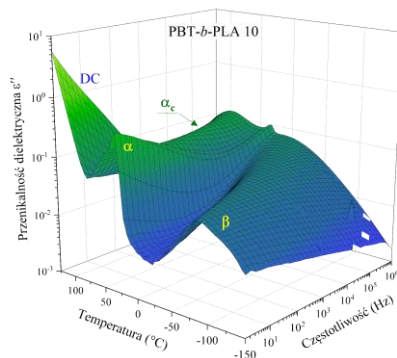
Część doświadczalna

Alifatyczno-aromatyczne kopolimery blokowe poli(tereftalan butylenu)-*b*-polilaktyd (PBT-*b*-PLA) o zmiennym udziale bloków wytworzono metodą syntezy dwuetapowej poprzez reakcję transestryfikacji diestru metylowego kwasu dikarboksylowego diolem i polikondensację połączoną z reaktywnym mieszanym PLA w stopie. Pomiarzy zespolonej przenikalności dielektrycznej przeprowadzono z pomocą aparatu firmy Novocontrol w szerokim zakresie częstotliwości ($10^{-1} < f/\text{Hz} < 10^6$) i przedziale temperatur od -150°C do $+125^{\circ}\text{C}$, z krokiem 5°C . Pomiarzy kontrolowano i rejestrowano, wykorzystując dedykowane oprogramowanie WinDATA.

Wyniki

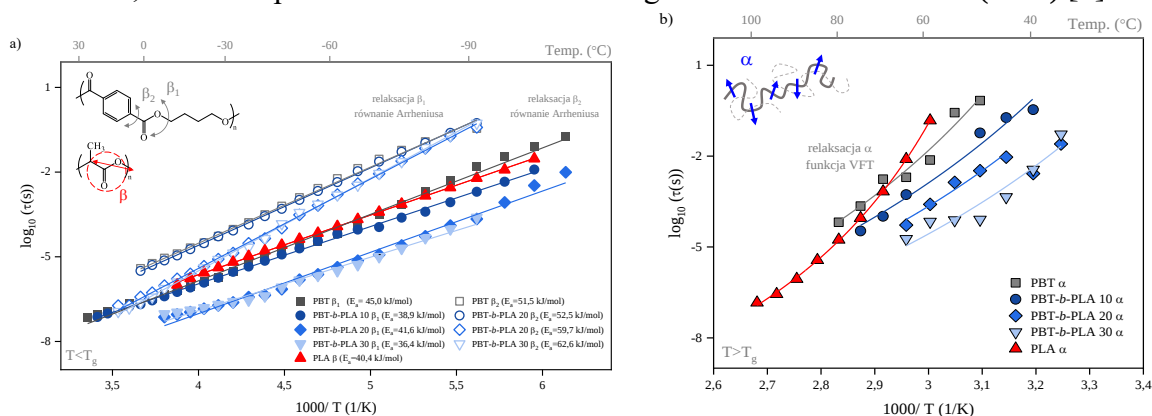
Przykładowe widmo stratnej części przenikalności dielektrycznej (ϵ'') w funkcji temperatury (T) i częstotliwości (ω) dla kopolimeru PBT-*b*-PLA 10 przedstawiono na rysunku 1. Niezależnie od składu na trójwymiarowej reprezentacji wyników w temperaturze poniżej T_g obserwowano szerokie maksimum o niewielkiej intensywności, przypisywane lokalnym ruchom niekooperatywnym w łańcuchu polimerowym (β -relaksacja). Maksimum dominujące widmo w zakresie wysokotemperaturowym jest odpowiedzią na kooperatywne ruchy segmentów łańcucha (α -relaksacja). Relaksacja ta jest związana z dynamiką segmentalną kontrolującą w polimerach przejście szkliste i wynika z reorientacji poprzecznych dipoli prostopadłych do łańcucha głównego. W nieco wyższych temperaturach na widmach kopolimerów obserwowano obniżenie intensywności ϵ'' będące konsekwencją częściowego unieruchomienia dipoli ulegających relaksacji strukturalnej na skutek postępującej krystalizacji

na zimno (relaksacja oznaczona na widmie jako α_c). W wysokich temperaturach i przy niskich częstotliwościach widać wyraźny wpływ przewodnictwa stałoprądowego (DC).



Rys. 1. Częstotliwościowo-temperaturowe zależności części stratnej przenikalności dielektrycznej ϵ'' dla kopolimeru PBT-b-PLA 10

Widma strat dielektrycznych analizowano w sposób ilościowy, korzystając z zależności pomiędzy stratną częścią przenikalności dielektrycznej a częstotliwością drgań pola elektrycznego. Podstawowe parametry funkcji relaksacyjnych wyznaczono na podstawie fenomenologicznego równania Havriliaka–Negami (HN) [2]. Zbiorcze dane przedstawiające ewolucję $\log(\tau)$ w funkcji $1000/T$ dla lokalnych procesów relaksacyjnych obserwowanych w homopolimerach i kopolimerach wraz z wyznaczonymi na podstawie równania Arrheniusa wartościami E_a zebrano na rysunku 2a. Wykazano, że kopolimeryzacja PBT z PLA ułatwia lokalne reorientacje wiązania C-O, a jednocześnie znacznie utrudnia obroty pierścienia aromatycznego. Relaksacje strukturalne w kopolimerach pojawiają się w skali czasowej podobnej do PBT (rys. 2b), jednak aktywowane są w niższych temperaturach w porównaniu do homopolimerów. Efekt przyspieszenia dynamiki molekularnej pogłębia się wraz ze wzrostem udziału segmentów PLA. W tym zakresie zależności $\log(\tau) = f(1000/T)$ odbiegają od liniowości, a do ich opisu stosowano równanie Vogela–Fulchera–Tammana (VFT) [1].



Rys. 2. Mapa lokalnych (a) i strukturalnych (b) procesów relaksacyjnych obserwowanych dla homopolimerów i kopolimerów PBT-b-PLA. Linie ciągłe reprezentują najlepsze dopasowanie równania Arrheniusa lub VFT do przebiegu zmian $\log(\tau) = f(1000/T)$. Na wstawkach w sposób schematyczny zaznaczono pochodzenie rozważanych relaksacji

Literatura

1. Fakirov S.: *Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers*, Wiley, Hoboken 2006.
2. Havriliak S., Negami S.: *Polymer* 1967, **8**, 161.

Mgr, Izabela Irska: asystent w Katedrze Technologii Materiałowych na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, ZUT w Szczecinie. Tematyka badawcza: modyfikacja i modelowanie układów polimerowych / kompozytowych.

NOWE ŻYWICE FOTOUTWARDZALNE ZAWIERAJĄCE WYSOKOWYDAJNE SYSTEMY FOTOINICJUJĄCE I NANODODATKI DEDYKOWANE DO DRUKU 3D-VAT.

Magdalena Jankowska¹, Klaudia Trembecka-Wójciga², Wiktoria Tomal¹, Joanna Ortyl^{1,3,4*}

¹*Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków*

²*Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, Polska Akademia Nauk ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków*

³*Photo4Chem ul. Lea 114, 30-133 Kraków*

⁴*Photo HiTech Ltd., ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków*

*magdajankowska11@gmail.com

Wstęp

Druk 3D polimerów z nanocząstkami z wykorzystaniem techniki Digital Light Processing (DLP) jest stosunkowo nowym obszarem badań, który w ostatnich latach cieszy się coraz większym zainteresowaniem. DLP to rodzaj technologii druku 3D, która wykorzystuje cyfrowy projektor do utwardzania płynnej żywicy w obiekty trójwymiarowe, utwardzanie odbywa się warstwa po warstwie. Technika ta oferuje wysoką rozdzielczość, szybkość i dokładność, co czyni ją atrakcyjną opcją dla różnych zastosowań, w tym inżynierii biomedycznej. W tej technice płynna żywica może być łatwo mieszana z różnymi nanowypełniaczami w celu wytworzenia funkcjonalnych materiałów nanokompozytowych. Obecność nanonapełniaczy w matrycy polimerowej może poprawić właściwości mechaniczne i termiczne materiału końcowego. Jednak wprowadzenie nanododatków do żywicy polimerowej może zaburzać procesy fotopolimeryzacji, a tym samym ograniczać możliwości i jakość wydruków. Dlatego też należy przeprowadzić szerokie badania dotyczące wpływu nanododatków na właściwości reologiczne żywicy, jak również właściwości finalnego wydruku.

PEGDA (*polyethylene glycol diacrylate*) jest powszechnie stosowanym fotoutwardzalnym materiałem w druku 3D. Jest to hydrofilowy i biokompatybilny materiał, który można łatwo dopasować, aby uzyskać pożądane właściwości, takie jak sztywność i szybkość degradacji. Tlenek grafenu jest dwuwymiarowym nanomateriałem, który posiada unikalne właściwości mechaniczne, elektryczne i termiczne. Połączenie PEGDA i GO pozwala na stworzenie materiału kompozytowego, który posiada unikalne właściwości obu materiałów. Kompozyt ten może być drukowany 3D przy użyciu techniki druku 3D DLP, co pozwala na tworzenie struktur o wysokiej rozdzielczości i dokładności. Dodatek GO może poprawić właściwości mechaniczne i stabilność termiczną materiału kompozytowego. Dodatkowo powierzchnia GO może być modyfikowana grupami funkcyjnymi, aby umożliwić biokoniugację i zwiększyć biokompatybilność, co czyni materiał kompozytowy PEGDA-GO idealnym do różnych zastosowań biomedycznych, takich jak inżynieria tkankowa, dostarczanie leków i biosensory. Ogólnie rzecz biorąc, połączenie PEGDA i GO w procesie druku 3D oferuje niezwykle ciekawe podejście do tworzenia materiałów kompozytowych o właściwościach dostosowanych do konkretnych zastosowań w dziedzinie biomedycyny [1–6].

Część doświadczalna

W niniejszej pracy zbadano wpływ nanotlenku grafenu na właściwości kinetyczne, proces druku 3D, właściwości termiczne i mechaniczne uzyskanych struktur polimerowych. Ponadto przeanalizowano również wpływ czasu utwardzania na właściwości użytkowe kompozytów. Dodatkowym aspektem poruszonym w niniejszej publikacji była próba zastąpienia komercyjnie dostępnego inicjatora TPO wysoko wydajnym dwuskładnikowym

układem inicjującym oraz zbadanie jego przydatności do otrzymywania fotoutwardzalnych nanokompozytów polimerowych przygotowanych z nanożywic GO. Do badania kinetyki procesu fotopolimeryzacji wykorzystano spektroskopię w podczerwieni, jako źródła światła zastosowano diodę emitującą promieniowanie o długości fali $\lambda = 405$ nm.

Wyniki

Obecnie druk 3D z wykorzystaniem technologii inicjowanych światłem materiałów nanokompozytowych jest obiektem badań wielu naukowców. Dodatek nanocząstek do żywicy fotopolimeryzującej pozwala na uzyskanie nowych właściwości produktu końcowego (możliwa jest poprawa właściwości mechanicznych, termicznych czy przewodzących). Głównym przedmiotem badań był wpływ dodatku tlenku grafenu do różnych żywic na kinetykę procesu fotopolimeryzacji, właściwości mechaniczne czy termiczne. W pierwszym etapie badano żywice z jednoskładnikowym układem inicjującym (TPO), natomiast w kolejnym etapie zsyntetyzowano związek pełniący rolę fotosensybilizatora soli jodoniowej w dwuskładnikowych układach inicjujących. Zastosowanie dwuskładnikowego układu inicjującego nie poprawia właściwości kinetycznych i mechanicznych, ale zwiększa zakres aplikacyjny żywicy w porównaniu z żywicami z komercyjnym inicjatorem TPO. TPO może być zastosowany do inicjowania jedynie fotopolimeryzacji rodnikowej, natomiast nowy układ dwuskładnikowy (IOD + PS1) może być zastosowany do fotopolimeryzacji rodnikowej, fotopolimeryzacji kationowej oraz fotopolimeryzacji hybrydowej w celu wytworzenia przenikających się sieci polimerowych (IPN), co zwiększa możliwość otrzymywania zróżnicowanych materiałów. Zastosowanie dwuskładnikowego układu inicjującego pozwala również na wykorzystanie różnych źródeł światła do inicjowania procesu fotopolimeryzacji, gdyż badany związek PS1 absorbuje promieniowanie do długości fali ok. 520 nm, w czym jest również zauważalna przewaga nad komercyjnym inicjatorem TPO. Na podstawie przeprowadzonych badań udowodniono, że dodatek tlenku grafenu do żywicy fotopolimeryzującej pozwala uzyskać lepsze właściwości mechaniczne materiałów.

Praca realizowana w ramach projektu współfinansowanego przez Narodowe Centrum Nauki OPUS LAP nr umowy 2020/39/I/ST5/03556.

Literatura

1. Topa M., Hola E., Galek M., Petko F., Pilch M., Popielarz R., Morlet-Savary F., Graff B., Laleveé J., Ortyl J.: *Polymer. Chemistry* 2020, **11**, 5261.
2. Tomal W., Krok D., Chachaj-Brekiesz A., Lepcio P., Ortyl J.: *Additive Manufacturing* 2021, **48**, 102447.
3. Hola E., Topa M., Chachaj-Brekiesz A., Pilch M., Fiedor P., Galek M., Ortyl J.: *RSC Advances* 2020, **10**, 7509.
4. Warr C., Valdoz J.C., Bickham B.P., Knight C.J., Franks N.A., Chartrand N., Van Ry P.M., Christensen K.A., Nordin G.P., Cook A.D.: *ACS Applied Bio Materials*, 2020, **3**, 2239.
5. Kim J.H., Chang W.S., Kim D., Yang J.R., Han J.T., Lee G.W., Kim J.T., Seol S.K.: *Advanced Materials*, 2015, **27**, 157.
6. Khalili M.H., Williams C.J., Micallef C., Duarte-Martinez F., Afsar A., Zhang R., Wilson S., Dossi E., Impey S.A., Goel A.I.: *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, **5**, 1180.

Mgr inż. Magdalena Jankowska: jest doktorantką II roku na Politechnice Krakowskiej na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej, swój doktorat realizuje w dyscyplinie – inżynieria chemiczna. Jest absolwentką studiów inżynierskich i magisterskich na kierunku technologia chemiczna ze specjalnością technologia polimerów. Jest także absolwentką studiów podyplomowych na Politechnice Krakowskiej (kierunek: zarządzanie jakością według norm ISO 9000). W swojej pracy badawczej zajmuje się badaniem systemów inicjujących dedykowanych do żywic fotoutwardzalnych, które znajdują zastosowanie w druku 3D w technologii SLA oraz DLP.

POLIBUTADIEN JAKO UNIWERSALNY PREKURSOR W SYNTEZIE ORGANOFUNKCJONALIZOWANYCH POLIMERÓW

Rafał Januszewski^{*1,2}, Bartosz Orwat^{2,3}, Michał Dutkiewicz⁴, Ireneusz Kownacki^{1,2}

¹Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

²Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań

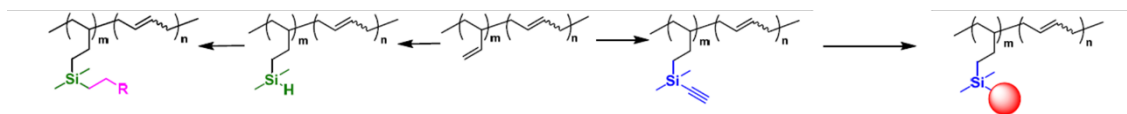
³Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź

⁴Poznański Park Naukowo-Technologiczny, Fundacja Uniwersytetu im. Adam Mickiewicza w Poznaniu, ul. Rubież 46, 61-612, Poznań

*r.janusz@amu.edu.pl

Głównymi nośnikami właściwości fizykochemicznych zarówno w układach molekularnych, jak i makromolekularnych są grupy funkcyjne. Dlatego wprowadzenie określonych ugrupowań organicznych może diametralnie zmienić właściwości związku chemicznego i zdeterminować jego zastosowanie. Projektowanie struktury polimeru może przebiegać poprzez wyselekcjonowanie odpowiednich monomerów i ich użycie w reakcji polimeryzacji lub na drodze chemicznej funkcjonalizacji dobrze zdefiniowanej makrocząsteczki, tzw. postpolimeryzacji. Postpolimeryzacja zyskuje na znaczeniu ze względu na możliwość wbudowania grup funkcyjnych, które nie są możliwe do wprowadzenia za pomocą konwencjonalnych procesów kopolimeryzacyjnych [1–3]. Mając na uwadze powyższe, polibutadien wydaje się być znakomitą prekursorem do dalszej modyfikacji / funkcjonalizacji na drodze postpolimeryzacji. Zastosowanie polibutadienu w zaawansowanej syntezie makromolekularnej jest niezwykle korzystne nie tylko ze względu na możliwość kontroli mikrostruktury (addycja 1,2-winyli / addycja 1,4-cis / trans), masy cząsteczkowej, ale przede wszystkim dzięki obecności wiązań podwójnych węgiel–węgiel, będących reaktywnymi w wielu reakcjach stechiometrycznych i katalitycznych [4].

Mając na uwadze powyższe, postanowiono wykorzystać polibutadien jako uniwersalny prekursor w syntezie organofunkcjonalizowanych polimerów. W tym celu opracowano metodologię syntezy dwóch krzemooorganicznych pochodnych polibutadienu, wyposażonych w grupy wodorosililowe i etynylosililowe (rys.1) oraz ich późniejszą modyfikację na drodze reakcji katalizowanych kompleksami metali bloku d [5, 6].



Rys. 1. Synteza organofunkcjonalizowanych polimerów z wykorzystaniem polibutadienu

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki, projekt Sonatina 3UMO-2019/32/C/ST4/00178.

Literatura

1. Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R.: *Chemical Reviews* 2016, **116**, 1398.
2. Boen N.K., Hillmyer M.A.: *Chemical Society Reviews* 2005, **34**, 267.
3. Plummer M., Li L., Chen Y.: *Polymer Chemistry* 2020, **11**, 6862.
4. Dilcher J.P., Jürgens H., Luinstra G.A.: *Advanced Polymer Science* 2015, 269, 163.
5. Januszewski R., Dutkiewicz M., Kownacki I.: *Materials & Design*, 2021, 206, 109801.
6. Januszewski R., Orwat B., Dutkiewicz M., Kownacki I.: *Materials Today Chemistry* 2022, **26**, 101073. 73.

D. Rafał Januszewski: doktorat obronił w 2019 roku pod promotorstwem prof. dr. hab. Bogdana Marcińca, uczestnik programu „Synthos generation” (2014–2019). Obecnie zatrudniony jako adiunkt na Wydziale Chemii UAM, współautor 37 publikacji naukowych, kierownik dwóch grantów finansowanych przez Narodowe Centrum

Nauki. Zainteresowania badawcze: chemia krzemu, kataliza metaloorganiczna, chemia polimerów, chemia fosfazenów, postpolimeryzacja, niehalogenowe antypireny, chemia silseskwioksanów.

ZASTOSOWANIE CYNKU ELEKTROLITYCZNEGO W EPOKSYESTROWYCH FARBACH WYSOKOCYNKOWYCH

Michał Kędzierski*, Elżbieta Zakrzewska, Wojciech Tokarz, Joanna Trzaskowska, Jarosław Przybylski, Witold Sarna, Krystyna Sylwestrzak

Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 12, 01-793 Warszawa

**Michal.Kedzierski@ichp.pl*

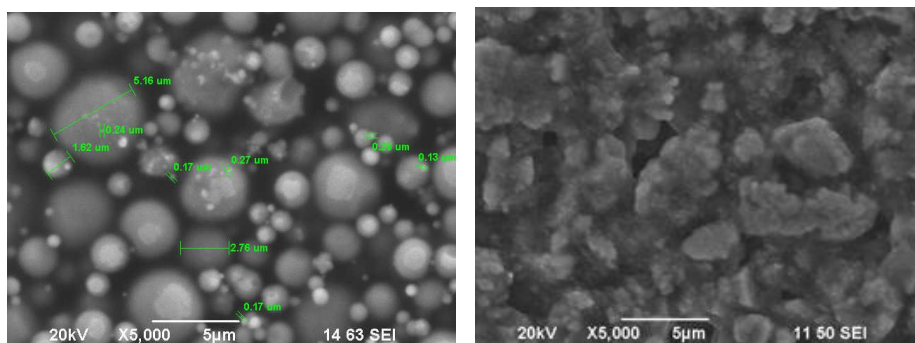
Wstęp

Jedną z powszechnie stosowanych metod ochrony przeciwkorozyjnej wyrobów stalowych jest pokrywanie ich powłokami o wysokiej zawartości cynku. Działanie antykorozyjne takiej powłoki opiera się na dwóch mechanizmach: a) ochrony katodowej uwarunkowanej niższym potencjałem elektrochemicznym cynku od potencjału chronionego podłoża, b) ochrony barierowej polegającej na zapobieganiu penetracji wody i czynników korozyjnych z otoczenia. Efekt ochrony galwanicznej wykorzystuje kontakt elektryczny między cząstkami cynku, co wymaga odpowiednio wysokiej zawartości cynku w farbie, zwykle powyżej 80 procent w stosunku do masy suchej powłoki.

Cynk ma znacznie wyższą gęstość właściwą niż pozostałe komponenty farby i przy wysokiej zawartości metalu może następować jego sedymentacja, pociągająca za sobą konieczność ponownego wymieszania farby po pewnym okresie przechowywania. Niejednorodna lub zbyt niska zawartość cynku w powłoce może znacząco skrócić czas efektywnej ochrony antykorozyjnej. Dlatego też w celu stabilizacji farb wysokocynkowych stosuje się dodatek substancji zagęszczających, modyfikujących reologię kompozycji.

Stabilizację sedymentacyjną kompozycji wysokocynkowej można osiągnąć, zastępując częściowo proszek cynkowy o rozmiarach mikrometrycznych nanocynkiem o rozmiarach około 0,1 mikrona [1]. Jednak wadami tego rozwiązania są wysoki koszt nanocynku oraz długie czasy mieszania w celu uzyskania jednorodnej dyspersji. Do zagęszczania farb cynkowych stosuje się także modyfikowane krzemionki i glinokrzemiany, jednak jako substancje nieprzewodzące mogą one niekorzystnie wpływać na efektywność ochrony galwanicznej.

Proszek cynkowy o rozmiarze kilku mikronów otrzymuje się zwykle metodą kondensacji par cynku, uzyskując ziarna o kształcie kulistym. Opracowaną w Łukasiewicz – IChP metodą elektrokryształizacji można otrzymać cynk o rozmiarach setek nanometrów, tworzący mikronowe aglomeraty (rys. 1). W ramach niniejszej pracy zbadano wpływ dodatku cynku elektrolitycznego na właściwości farb wysokocynkowych oraz efektywność antykorozyjną uzyskanych z nich powłok.



Rys. 2. Proszek cynkowy tradycyjny (po lewej) i otrzymywany metodą elektrokryształizacji (po prawej)

Część doświadczalna

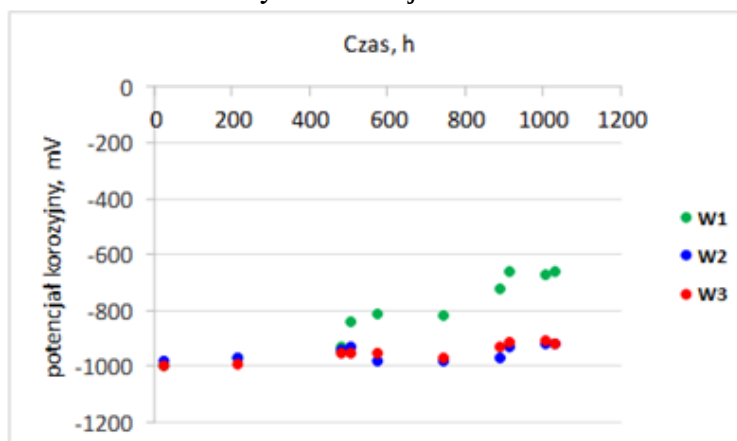
W pracy użyto komercyjny proszek cynkowy o średnim rozmiarze ziarna 3–4 μm (oznaczony jako **34**) oraz cynk **PS** wytwarzany metodą elektrolityczną [2]. Farbę otrzymano na bazie spoiwa epoksyestrowego CHS-Epoxy-101-60 (Spolchemie, roztwór 60% w ksylenie). Stabilność sedymentacyjną farb zbadano metodą wirowania.

Powłoki cynkowe nakładano na płytki ze stali karoseryjnej za pomocą rakli o szczelinie 90 mikronów, stosując od 1 do 3 wymalowań. Zbadano podstawowe właściwości powłok (grubość, twardość PN-EN ISO 1522, przyczepność do metalu metodą siatki nacięć PN-EN ISO 2409 oraz odporność na wodę).

Przeprowadzono testy elektrochemiczne, umieszczając płytki zabezpieczone powłokami cynkowymi w 3% solance. Jako parametr określający długość trwania ochrony katodowej przyjęto czas, w którym potencjał korozyjny mierzony względem elektrody odniesienia SCE mieścił się w przedziale od około -1 V do około -0,85 V [3].

Wyniki

Najdłuższe czasy ochrony katodowej płytek stalowych zanurzonych w 3% solance (powyżej 1500 h) uzyskano dla powłok epoksyestrowych zawierających 85% wag. cynku 34 i 5% wag. cynku elektrolitycznego PS (rys. 2). Dodatek 10% wag. cynku PS umożliwia efekt zagęszczenia farby podobny jak przy użyciu 0,75% wag. dodatku krzemionki, jednak nie powodując skrócenia czasu ochrony katodowej.



Rys. 3. Wyniki pomiaru potencjałów obwodu otwartego powłok wysokocynkowych z 85% cynku 34 i 5% cynku PS (W1 – jednokrotne malowanie, W2 – dwukrotne malowanie, W3 – trzykrotne malowanie)

Praca realizowana w ramach Projektu POIR.01.02.00-00-0243/16 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Literatura

1. Verbiest P., Hochmannova L.: *European Coating Congress 2007*, Nürnberg
2. Luchcińska S., Lach J., Wróbel K., Łukomska A., Łoś, P.: *International Journal of Environmental Science and Technology* 2022. 13762.
3. Hammouda N., Chadli H., Guillemot G., Belmokre K.: *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2011, 1 51.

Dr inż. Michał Kędzierski: pracuje jako główny specjalista w Grupie Badawczej Technologii Polimerów w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego. Jest autorem i współautorem 21 publikacji naukowych i 5 patentów. Jego zainteresowania obejmują syntezę i modyfikację żywic utwardzalnych, technologię materiałów powłokowych, uniepalnianie polimerów oraz nanokompozyty polimerowe na bazie warstwowych materiałów nieorganicznych.

WPLYW RODZAJU I STĘŻENIA CZYNNIKA NUKLEUJĄCEGO NA WSPÓŁCZYNNIK PRZEWODNICTWA CIEPLNEGO EPS, OTRZYMANEGO W NOWYM PROCESIE xEPS InVento

Filip Kondratowicz, Marzena Mikoszek-Operchalska*, Kamil Utrata

Synthos S.A., Jednostka Biznesowa Materiały Izolacyjne, R&D
ul. Chemików 1, 32-600 Oświęcim

*marzena.mikoszek-operchalska@synthosgroup.com

Wstęp

Polistyren ekspandowany (EPS), określany polistyrenem do spieniania, jest tworzywem polimerowym zawierającym dodatki poprawiające właściwości izolacyjne, substancje uniepalniające, powleczenia (smary) i czynniki spieniające z grupy alkanów, głównie n-pentan. EPS ze względu na dobre właściwości izolacyjne i aplikacyjne oraz spełnienie surowych norm bezpieczeństwa znajduje szerokie zastosowanie na rynku termoizolacji ścian wewnętrznych i zewnętrznych, podłóg i fundamentów. Firma Synthos, obecnie największy producent polistyrenu do spieniania w Europie, opracowała innowacyjny proces produkcji tzw. „szarego EPS” metodą wytłaczania ze stopu – xEPS InVento [1]. W procesie zastosowano nowy rodzaj dodatku atermicznego – dodatek polimerowy (DP), który pełni funkcję absorpcji promieniowania w bliskiej i średniej podczerwieni oraz działa nukleująco i uniepalniająco [2, 3]. Dodatek opracowano w ramach projektu innowacyjnej technologii xEPS i wdrożono do produkcji; xEPS InVento jest procesem ciągłym. Uplastycznianie polimeru i mieszanie składników zachodzą w dwóch współbieżnych wytłaczarkach dwuślimakowych (tzw. głównej ME i bocznej SE). Następnie stop zawierający czynnik spieniający ulega schłodzeniu w wytłaczarce jednoślimakowej (KE) i kierowany jest na dysze filierowe, gdzie zostaje poddany mikrogranulacji podwodnej. Czynnikiem wyróżniającym na tle procesów firm BASF, Total, Sunpor czy Versalis jest zastosowanie dwuślimakowej wytłaczarki bocznej (SE), która umożliwia bezpośrednie wprowadzenie do stopu dodatków procesowych *in situ*, bez konieczności ich wcześniejszego łączenia z polistyrenem w produkcji przedmieszki (ang. *masterbatch*) oraz na wprowadzaniu czynnika spieniającego do wytłaczarki ME jako ostatniego surowca [4, 5]. Takie rozwiązanie daje większą elastyczność w doborze rodzaju i stężenia substancji modyfikujących właściwości aplikacyjne xEPS i stanowi korzystną alternatywę technologiczną oraz kosztową. Ponadto metoda umożliwia wprowadzanie regranulatów otrzymanych z odpadów polistyrenowych w ilości do 40%, redukując zużycie surowców pierwotnych.

W ramach niniejszej pracy przedstawiono innowacyjny proces wytłaczania xEPS InVento oraz zbadano wpływ stężenia czynnika nukleującego strukturę spienioną (nukleanta) na współczynnik przewodnictwa cieplnego (λ). Prezentowane badania stanowią jedynie część szerszych prac nad otrzymywaniem i charakterystyką materiałów InVento.

Część doświadczalna

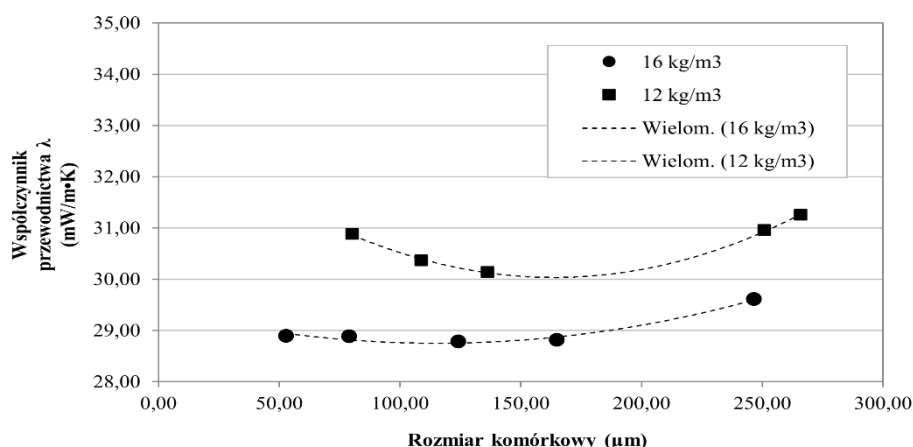
W ramach badań otrzymano materiał xEPS InVento z dodatkiem 0,05–0,3% wag. nukleanta, tj. niskocząsteczkowego wosku polietylenowego Polywax 2000 (Baker Petrolite) oraz 0,15% wag. Vestowax H2050MG (Evonik) i Sasolwax SH105 (Sasol). Spienianie przeprowadzono w reaktorze periodycznym, parą o ciśnieniu 0,3 bar i temperaturze 103°C. Spienione „perełki” poddano formowaniu ciśnieniowemu parą 0,65 bar. Strukturę spienioną przeanalizowano z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Badanie współczynnika przewodnictwa cieplnego (λ) wykonano zgodnie z normą ISO 8301 z zastosowaniem aparatu płytowego Laser Comp, Fox 314. Dodatkowo przeprowadzono modelowanie przewodnictwa cieplnego i policzono udziały kontrybucyjne λ :

$$\lambda = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_r + \lambda_c$$

λ_s : przewodzenie w fazie stałej, λ_g : przewodzenie w fazie gazowej, λ_r : promieniowanie cieplne λ_c : konwekcja

Wyniki

Zbadano, że stężenie i rodzaj czynnika nukleującego w nowym materiale InVento wpływa bezpośrednio na zmianę rozmiaru komórek elementarnych struktury spienionej oraz grubość ściany komórkowej. Najniższe parametry λ otrzymano dla rozmiarów komórek wynoszących odpowiednio 113 μm dla gęstości materiału 16 kg/m^3 i 194 μm dla gęstości 12 kg/m^3 przy zastosowaniu nukleanta P2000 w stężeniu 0,15% wag. i 0,2% wag.



Rys. 1. Zmiana wartości współczynnika przewodnictwa cieplnego (λ) w zależności od zmiany rozmiaru komórek elementarnych pianki xEPS InVento

Tabela 1. Współczynnik przewodnictwa cieplnego (λ) dla różnych rodzajów i stężeń czynników nukleujących

Rodzaj wosku	P2000										H2050MG		SH105	
Stężenie [%]	0,10		0,15		0,20		0,25		0,30		0,15		0,15	
Gęstość [kg/m^3]	11,41	16,18	12,27	16,75	13,18	17,19	11,48	17,56	12,92	18,19	15,69	18,80	29,52	33,71
Lambda [$\text{mW/m}\cdot\text{K}$]	32,70	31,14	31,65	30,29	31,49	30,19	32,43	30,26	32,27	30,47	34,79	33,05	32,96	32,67

Projekt POIR.01.01.02-00-0081/15 współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój.

Literatura

1. Pat. WO 113338 (2016).
2. Pat. WO 015490A1 (2018).
3. Pat. WO 113321A (2016).
4. Pat. US 6,444,714 B1(2016).
5. Pat. US 6,465,533 B1 (2016).

Dr inż. Filip Kondratowicz: absolwent Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego; w 2011 roku uzyskał tytuł doktora nauk technicznych. Specjalizuje się w chemii polimerów i włókien. Posiada 20-letnie doświadczenie badawcze w działach R&D. Od dwunastu lat związany jest z firmą Synthos, gdzie od samego początku stoi na czele zespołu badawczo-rozwojowego ds. tworzyw polistyrenowych. Obecnie pełni funkcję dyrektora R&D Izolacje.

WPLYW PARAMETRÓW GRAWEROWANIA LASEROWEGO METALU NA MORFOLOGIE POWIERZCHNI KONTAKTU I WYTRZYMAŁOŚĆ ZŁĄCZY POLIMER-METAL.

Bartosz Korzeniewski*, Karol Bula

Zakład Tworzyw Sztucznych, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań.

**bartosz.korzeniewski@doctorate.put.poznan.pl*

Wstęp

Złącza polimer–metal wytwarzane na drodze obtrysku zaprask metalowych wiążą się z ograniczeniami konstrukcyjnymi zapraski (np. unikanie ostrych krawędzi) i często sprowadzają do elementów o przekroju okrągłym, z niewielkimi wgłębieniami i fakturowaną powierzchnią [1]. Stosuje się też środki zwiększające adhezję (primery, żywice reaktywne). Zastosowanie technik laserowych, przeznaczonych do grawerowania i znakowania, pozwala tworzyć rowki o rozwiniętej powierzchni i wypływcę (efekcie ubocznym wrzenia metalu). Grawerować można dowolne powierzchnie, pod różnymi kątami i przy zadanym ułożeniu ścieżek. Parametrami pracy lasera można wpływać na głębokość rowków i wysokość wypływki, działających jak elementy kotwiczące w powierzchni zapraski metalowej.

Część doświadczalna

W celu fakturowania powierzchni metalu zastosowano urządzenie do grawerowania – laser światłowodowy pracujący w trybie impulsowym o dużej długości pulsu (nanosekundowy). Płyty ze stali 316L zostały pograwerowane z różnymi prędkościami skanowania wiązki lasera, kolejno: 50, 100, 200 i 300 mm/s. Następnie z płyt wycięto kształtki. Powstałe zapraski sprawdzono miernikiem chropowatości oraz obserwowano mikroskopem optycznym o wysokiej głębi ostrości, zarówno przed obtryskiwaniem, jak i po zniszczeniu złącza polimer–metal. Próbkę przetestowano w oparciu o normę do próby wytrzymałości na ścinanie złączy zakładkowych.

Wyniki

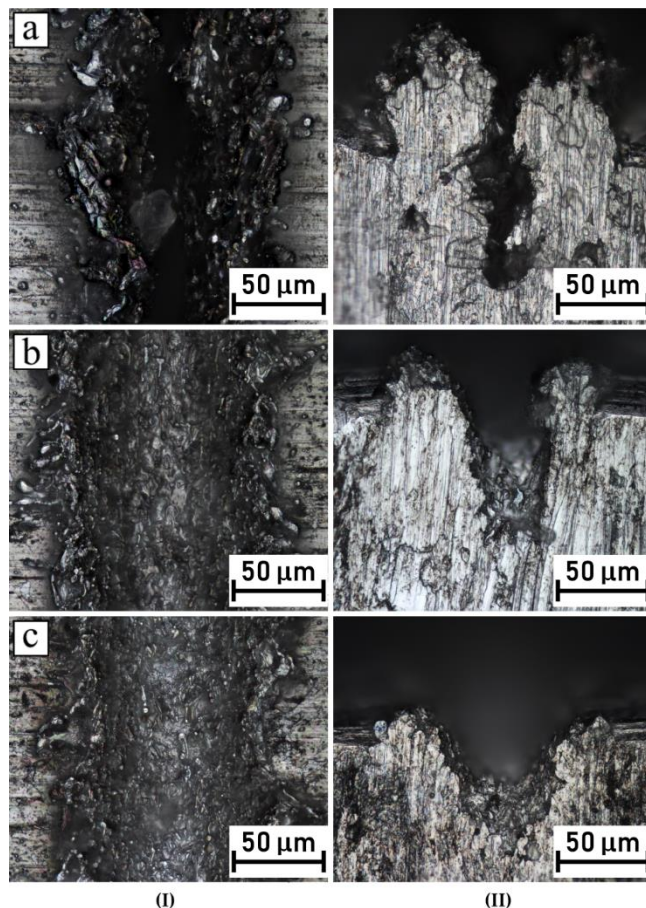
Wyniki prób wytrzymałościowych oraz pomiarów chropowatości przedstawiono w tabeli 1. Wytrzymałość złącza nie zależała bezpośrednio od chropowatości powierzchni, a głównie od prędkości skanowania decydującej o morfologii powierzchni i kształcie rowków, stąd pełna analiza związku grawerowania z wytrzymałością powinna być uzupełniona zdjęciami mikroskopowymi.

Tabela 1. Wyniki próby ścinania dla złączy zakładkowych

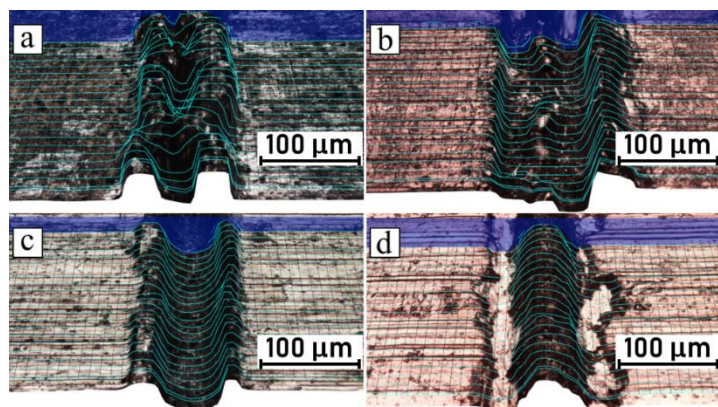
Prędkość skanowania wiązki [mm/s]	Wytrzymałość na ścinanie [MPa]	Ra [μ m]	Rz [μ m]
50	1,060 $\pm$ 0,081	16,829	53,969
100	1,130 $\pm$ 0,091	12,106	46,180
200	1,200 $\pm$ 0,060	5,955	37,747
300	1,100 $\pm$ 0,093	3,589	37,700

Na rysunku 1 przedstawiono zdjęcia rowków powstałych w wyniku trawienia laserem. Powierzchnie grawerowane z prędkością wiązki 100 mm/s (rys. 1 a) lub mniejszą cechują się wysoką wypływką (co potwierdza pomiar chropowatości), ale o niewielkim prześwicie – dno rowka jest zalane zapadającą się wypływką i mało dostępne dla polimeru. Powierzchnie

grawerowane z prędkościami 200 i 300 mm/s charakteryzują się odsłoniętym dnem rowka, jednak niską wypływką. Korzystne okazały się próbki o budowie pośredniej – udział wypływki, ale i dostatecznie głęboki, drożny rowek, czyli prędkość skanowania 200 mm/s. Na rysunku 2 widać, że dla tych warunków obróbki powierzchnia polimer zinfiltrował rowek, gdy przy niższej prędkości zatrzymał się minimalnie, wnikać w zasklepioną wypływkę.



Rys. 1. Zdjęcia mikroskopowe próbek dla prędkości: 100 mm/s (a), 200 mm/s (b) i 300 mm/s (c), w widoku z góry (I) i w przekroju poprzecznym do ścieżki (II)



Rys. 2. Zdjęcia zaprasek (a, c) i polimerowych odcisków (b, d) dla próbek o prędkości skanowania 50 mm/s (a, b) i dla prędkości 200 mm/s (c, d)

Praca realizowana częściowo w ramach projektu 0613/SBAD/4822.

Literatura

1. Kacperski M.: *Thermoplastic bonding to metals via injection molding for macro-composite manufacture*, 1997, **1**, 175.

Mgr inż. Bartosz Korzeniewski: doktorant drugiego roku Szkoły Doktorskiej Politechniki Poznańskiej. Tematyką doktoratu są złącza polimer–metal w technologii wtryskiwania z mikrostrukturyzacją powierzchni części metalowej oraz alternatywnymi sposobami podgrzewania metalu przed obtryskiwaniem.

TERMOPLASTYCZNE POWŁOKI PĘCZNIEJĄCE MODYFIKOWANE ŁUSKĄ ZIAREN KAKAOWCA

Krzysztof Kowalczyk*, Grzegorz Krala

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

*Krzysztof.Kowalczyk@zut.edu.pl

Wstęp

Metalowe elementy konstrukcyjne budynków i budowli mogą być chronione, np. przed zbyt szybkim nagraniem podczas pożaru, za pomocą termochronnych (ogniochronnych) powłok pęczniejących (ang. *intumescent coatings*) [1]. W efekcie ogrzewania ulegają one spienieniu i karbonizacji, tworząc warstwę chroniącą podłoże przed wpływem ciepła z płonącego otoczenia. Efektywność powłok pęczniejących mierzona jest czasem niezbędnym do osiągnięcia przez podłoże tzw. temperatury krytycznej, która wiąże się z utratą nośności elementu konstrukcyjnego. Najczęściej takie powłoki otrzymuje się z farb rozpuszczalnikowych bazujących na termo- lub duroplastycznych substancjach błonotwórczych i zawierających tzw. źródło węgla (substrat karbonizatu; najczęściej pentaerytryt i dipentaerytryt), źródło kwasu (substancja odwadniająca źródło węgla; np. poli(fosforan amonu)) oraz porofor (melamina i jej pochodne) [2]. Znacząca większość farb pęczniejących to wyroby w pełni syntetyczne, dlatego też aktualne trendy w dziedzinie dotyczą poszukiwania substancji pochodzenia naturalnego, mogących znaleźć zastosowanie w tego typu wyrobach malarskich. W pracy przedstawiono wyniki badań dot. wykorzystania łusek ziaren kakaowca (stanowiących odpad przy produkcji kakao) w farbach i powłokach pęczniejących.

Część doświadczalna

Sproszkowane łuski ziaren kakaowca właściwego (*Theobroma cacao*) zastosowano do wytwarzania rozpuszczalnikowej farby pęczniejącej, bazującej na poli(octanie winylu), pentaerytrycie, poli(fosforanie amonu) i melaminie. Łuskę wprowadzono do farby jako częściowy zamiennik pentaerytrytu lub poli(fosforanu amonu). Powłoki z farby wytworzono na podłożu stalowym i testowano w piecu ogrzewanym palnikiem gazowym wg krzywej dla pożaru celulozowego. Określono m.in. czas niezbędny do osiągnięcia przez podłoże stalowe temperatury 450°C.

Wyniki

W efekcie badań stwierdzono, że wprowadzenie określonej ilości sproszkowanych łusek ziaren kakaowca do farby pęczniejącej wpływa na wydłużenie czasu ogniochronności uzyskanych powłok, przy czym zwiększa się także stopień ich spękania.

Literatura

1. Vandersall H.: *Journal of Fire and Flammability*. 1971, **2**, 97.
2. Camino G., Costa L., Trossarelli L.: *Polymer Degradation and Stability* 1984, **6**, 243.

Dr hab. inż. Krzysztof Kowalczyk, prof. ZUT: ukończył w 2003 r. studia na kierunku inżynieria materiałowa na Wydziale Mechanicznym Politechniki Szczecińskiej. W 2016 r. uzyskał stopień doktora habilitowanego w dyscyplinie technologia chemiczna. Obecnie jest zatrudniony na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie. Specjalność – technologia polimerów.

BADANIA NAD POPRAWĄ PRZEWODNOŚCI CIEPLNEJ KOMPOZYCJI NA BAZIE SILANIZOWANYCH PREPOLIMERÓW URETANOWYCH

Sebastian Kowalczyk^{1*}, Natalia Grochowska¹, Anna Łapińska², Anna Dużyńska², Matylda Szewczyk-Łagodzińska¹, Andrzej Plichta¹

¹*Katedra Chemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa*

²*Zakład Badań Strukturalnych, Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska, ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa*

*sebastian.kowalczyk@pw.edu.pl

Wstęp

Ciągła miniaturyzacja urządzeń i rosnąca gęstość mocy stawiają przed współczesnym przemysłem elektronicznym nowe wyzwania. Jednym z nich jest zarządzanie termiczne, które ma kluczowe znaczenie dla żywotności i niezawodności urządzeń. Dużym problemem jest przegrzewanie się elementów, co związane jest z niedostatecznym odprowadzaniem ciepła. Efektywne przenoszenie / odprowadzanie ciepła z urządzenia półprzewodnikowego ma kluczowe znaczenie dla zapewnienia niezawodnego działania i wydłużenia żywotności tych elementów. Na przykład wzrost temperatury o 10°C do 15°C skróci żywotność urządzenia nawet dwukrotnie [1–3]. Z tego powodu materiały przewodzące ciepło odgrywają znaczącą rolę w odprowadzaniu ciepła do rozpraszacza ciepła, radiatora lub bezpośrednio do obudowy. Jednym z najczęściej stosowanych materiałów przewodzących ciepło są kompozyty, które składają się z matrycy polimerowej oraz wypełniaczy przewodzących ciepło, takich jak metale, ceramika czy materiały węglowe.

Przeprowadzone badania miały na celu zbadanie wpływu chemicznej i/lub fizycznej modyfikacji prepolimerów uretanowych na uzyskanie korzystnych właściwości przewodnictwa cieplnego kompozycji.

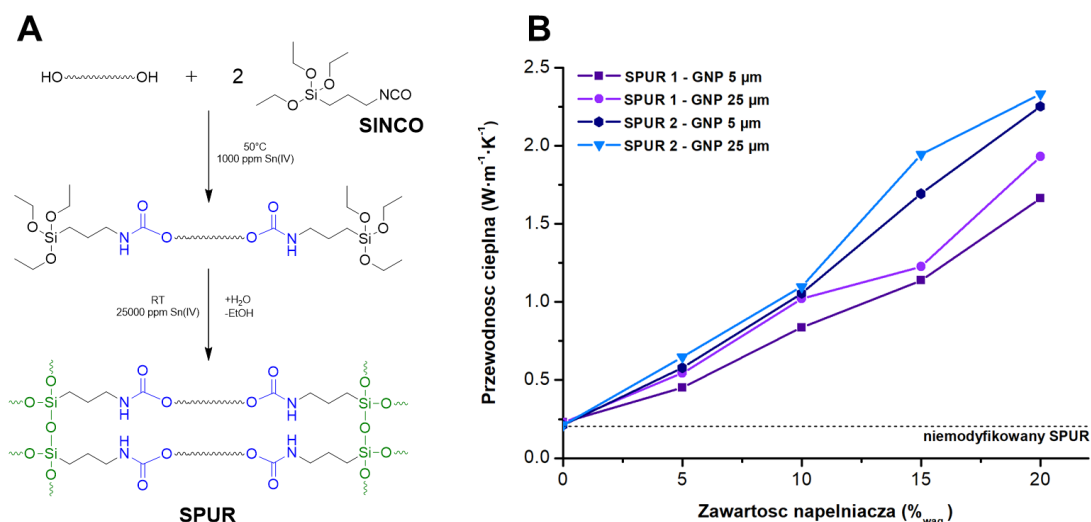
Część doświadczalna

Pierwszym etapem badań była synteza prepolimerów uretanowych (PUR) wykorzystywanych jako sieciująca matryca polimerowa na bazie handlowych polioli z grupy polieterów i poliwęglanów. Sieciowanie klasycznych prepolimerów uretanowych wilgocią zawartą w powietrzu powoduje uwolnienie CO₂, co może wydatnie wpływać na spęcherzenie spoiny. Z tego powodu zmieniono chemizm sieciowania poprzez syntezę prepolimerów uretanowych zakończonych grupami silanowymi (SPUR), w których wykorzystano monoizocyjanian posiadający w swojej strukturze grupy etoksylsilanowe, czyli izocyjanian 3-(trietoksylilo)propylu (SINCO). Mechanizm sieciowania takich materiałów polega na reakcji końcowych grup etoksylsilanowych otrzymanego prepolimeru z wilgocią zawartą w powietrzu, co z kolei prowadzi do powstania sieci złożonej z wiązań siloksanowych Si-O-Si, z jednoczesnym uwolnieniem ciekłego produktu ubocznego etanolu. Schemat syntezy SPUR przedstawiono na rysunku 1A. Reakcję otrzymywania matryc polimerowych kontrolowano przy pomocy analizy FTIR (spektrometr Thermo Scientific Nicolet iS5). W kolejnym etapie otrzymano kompozycje na bazie SPUR oraz nanocząstek grafenu (GNP) przy użyciu mieszarki planetarnej THINKY ARE-250. Przewodność cieplna materiałów została wyznaczona za pomocą analizatora Hot Disk TPS 2500S.

Wyniki

Zaproponowano i zsyntetyzowano serię elastycznych prepolimerów uretanowych na bazie komercyjnie dostępnych komponentów. Serie różniły się rodzajem użytego polioliu (polieterol, poliwęglanodiol). W dalszych pracach wykonano kompozyty otrzymanych prepolimerów z materiałami węglowymi typu GNP o różnej wielkości płytek. Scharakteryzowano kompozyty oraz określono wpływ ilości materiału węglowego na wartość przewodności cieplnej oraz właściwości cieplne i mechaniczne.

Wykazano, że przewodność cieplna kompozytu zwiększa się wraz ze wzrostem udziału wagowego GNP. Zależność ta jest zbliżona do zależności liniowej, osiągając wartości ponad 10-krotnie wyższe niż czysta matryca polimerowa dla zawartości GNP na poziomie 20% wag. Ponadto cząstki GNP o wielkości 25 μm okazały się bardziej efektywnym wypełniaczem, tak więc odpowiednia wielkość cząstek wypełniacza wpływa na wartości przewodzenia ciepła. Wpływ na ten parametr ma również klasa polioli wykorzystana do syntezy SPUR. Natomiast SPUR na bazie diolu posiadającego w swojej strukturze ugrupowania węglanowe (SPUR 2) pozwala otrzymać większe wartości przewodnictwa cieplnego niż kompozyty oparte o polieterole (SPUR 1) z tym samym rodzajem i zawartością GNP. Wartości przewodnictwa cieplnego dla otrzymanych kompozytów przedstawiono na rysunku 1B.



Rys. 1. A – Schemat syntezy matrycy polimerowej na bazie SPUR; B - Wartości przewodnictwa cieplnego dla otrzymanych kompozytów

Literatura

1. Razeeb K.M., Dalton E., Cross G.L.W. et al.: *International Materials Reviews* 2018, **63**, 1.
2. Moore A.L., Shi L.: *Materials Today* 2014, **17**, 163.
3. Bahru R., Zamri M.F.M.A., Shamsuddin A.H. et al.: *International Journal of Energy Research* 2021, **45**, 3548.

Mgr inż. Sebastian Kowalczyk: asystent badawczo-dydaktyczny, w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Tytuł magistra uzyskał w 2017 roku (Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej). Jego zainteresowania badawcze dotyczą głównie: syntezy i modyfikacji (silanizowanych) prepolimerów uretanowych, otrzymywania kompozytów i blend na bazie matryc polimerowych, kontrolowanych metod polimeryzacji, chemii sprzęgania segmentów (reakcja typu „click”), nośników polimer-lek o kontrolowanym czasie uwalniania, polimerów biodegradowalnych oraz otrzymywanych ze źródeł odnawialnych, przetwórstwa tworzyw sztucznych.

MATERIAŁY BIODEGRADOWALNE WYKORZYSTYWANE W PROCESIE WYTWARZANIA BUTELEK DO CHEMII GOSPODARCZEJ

Sebastian Kowalczyk^{1*}, Monika Truskolaska², Maria Krywult-Pawlik², Monika Pęksa², Maciej Dębowski¹, Anna Iuliano¹, Gabriela Jędrzejczak², Andrzej Plichta¹

¹*Katedra Chemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa,*

²*GRUPA INCO S.A., ul. Wspólna 25, 00-519 Warszawa*

**sebastian.kowalczyk@pw.edu.pl, monika.truskolaska@inco.pl*

Wstęp

Rynek opakowań polimerowych to prężnie działający segment, który cechuje się stale rosnącą, masową skalą produkcji, aby zaspokoić światowy konsumpcjonizm. Standardowe opakowania generują zanieczyszczenia, zużywają dużą ilość surowców pochodzenia petrochemicznego oraz przez nieprawidłowe zagospodarowanie odpadów negatywnie wpływają na środowisko naturalne. Z tych przyczyn w krajach wysoko rozwiniętych wprowadzane są coraz bardziej restrykcyjne zasady gospodarowania odpadami. Ponadto zwiększa się także świadomość konsumentów dotycząca negatywnego wpływu odpadów na ekosystemy, dlatego poszukiwane są bardziej ekologiczne alternatywy. W Unii Europejskiej aż 42% śmieci jest spalanych w celu odzysku energii, 23% składowanych na wysypiskach, a tylko 35% poddawanych recyklingowi [1]. Koncepcja obiegu zamkniętego zakłada, że wytworzone dobra powinny pozostać w użyciu najdłużej jak to możliwe, a po całkowitym wyeksploatowaniu trafić do recyklingu lub biodegradacji. Także dobrym rozwiązaniem wydaje się stosowanie materiałów pochodzących ze źródeł odnawialnych oraz materiałów biodegradowalnych do produkcji przedmiotów krótkotrwałego użytku – opakowań.

Celem badań było opracowanie koncepcji materiałowej do wytwarzania opakowań przeznaczonych do przechowywania i transportu chemii gospodarczej. Oczekiwanym rezultatem było wyprodukowanie otrzymanie kompozycji spełniających wymogi współczesnych konsumentów: o wystarczającej trwałości, wytrzymałości i funkcjonalności. Materiały te powinny w jak największym stopniu pochodzić ze źródeł odnawialnych, a jednocześnie być biodegradowalne w warunkach kompostowania przemysłowego. Koncepcja została oparta na wykorzystaniu polilaktydu (PLA) jako jednego z najłatwiej dostępnych polimerów ulegających biodegradacji. Jednakże polimer ten został poddany licznym modyfikacjom chemicznym i fizycznym w celu zniwelowania jego wad materiałowych.

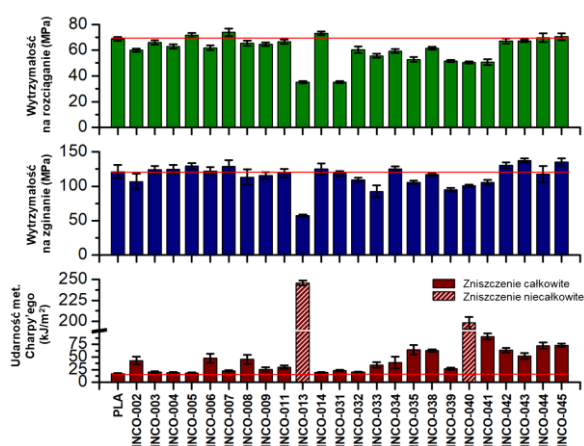
Część doświadczalna

Kompozycje materiałowe były przygotowane na bazie składników: a) polimerowych: PLA, poli(hydroksyalkaniany), poli(tereftalan-co-adypinian butylenu), b) wypełniaczy mineralnych: kreda i talk oraz c) stabilizatorów / przedłużaczy łańcucha: karbodiimid, epoksydowany oligomer. Pierwszym etapem badań była homogenizacja założonych składów kompozycji w warunkach reaktywnego przetwórstwa termoplastów oraz otrzymanie ich w postaci granulatów przy pomocy wyciśkarki dwuślimakowej, współbieżnej KraussMaffei Berstorff Extruder ZE25Ax580 UTXI. Kolejnym krokiem było wytworzenie znormalizowanych kształtek pomiarowych za pomocą hydraulicznej wtryskarki ślimakowej Arburg Allrounder 170 S/180-30, które posłużyły do wyznaczenia właściwości mechanicznych. Wytrzymałość na statyczne rozciąganie oraz na zginanie trójpunktowe została określona przy pomocy aparatu Instron 5566. Pomiary udurowienia metodą Charpy'ego zostały przeprowadzone za pomocą

aparatu Zwick HIT50 Plus. Badania reologiczne były przeprowadzone na plastometrze Zwick Mflow (190°C, 2,16 kg).

Wyniki

Wykazano, że proces wytłaczania jest odpowiedni do wytworzenia homogennej kompozycji na bazie PLA oraz w wyniku reaktywnego procesu przetwórstwa umożliwia otrzymanie kompozycji o dobrych właściwościach mechanicznych, odpowiednich do wytłaczania z rozdmuchem do formy właściwościach reologicznych oraz należytej odporności na wodę i media wodne. Poprzez dobór rodzaju i ilości składników kompozycji można z powodzeniem sterować odpornością materiału na kruche pękanie, co jest kluczowe dla materiałów wytworzonych z PLA, ze względu na jego względnie niską udarność. Na rysunku 1 przedstawiono wyniki badań wybranych właściwości mechanicznych, w tym wytrzymałości na rozciąganie, wytrzymałości na zginanie oraz udarności dla szeregu wytworzonych kompozycji, których składy wraz z dyskusją wpływu składników na poszczególne wartości



Rys. 1. Właściwości mechaniczne kompozycji

zostaną przedstawione na plakacie konferencyjnym. Należy zaznaczyć, że otrzymano kompozycje, dla których wytrzymałość jest większa bądź porównywalna w odniesieniu do PLA przy 2-, 3-krotnej poprawie udarności, jednakże zwiększenie tego parametru ponad 10-krotnie względem PLA pociąga za sobą utratę wytrzymałości. Trzeba jednak powiedzieć, że wytrzymałość tych materiałów w testach statycznych jest nie gorsza niż dla poliolefin, które są typowo używane do produkcji butelek. Badania reologiczne wykazały, że część z otrzymanych kompozycji posiada

właściwe parametry dla wytłaczania z rozdmuchem do formy. Kompozycje te ulegają dezintegracji w kompoście w ciągu 90 dni, a także są odporne na działanie wody i płynów modelowych w okresie kilkunastu miesięcy, co sprawia, że mogą być wykorzystane do produkcji (wielowarstwowych) kompostowanych butelek do chemii gospodarczej.

Praca realizowana w ramach projektu „Opracowanie technologii przetwarzania kompozytu z biopolimerów (PLA, PHA) i wytwarzania wielowarstwowych opakowań o sterowanym czasie biorozkładu” o numerze POIR.01.01.01-00-0781/19 współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020.



Rzeczpospolita
Polska



Unia Europejska
Europejski Fundusz
Rozwoju Regionalnego



Literatura

1. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/> [dostęp: 12.04.2023].

Mgr inż. Sebastian Kowalczyk: asystent badawczo-dydaktyczny, w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Tytuł magistra uzyskał w 2017 roku (Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej). Jego zainteresowania badawcze dotyczą głównie: syntezy i modyfikacji (silanizowanych) prepolimerów uretanowych, otrzymywania kompozytów i blend na bazie matryc polimerowych, kontrolowanych metod polimeryzacji, chemii sprzęgania segmentów (reakcja typu „click”), nośników polimer-
lek o kontrolowanym czasie uwalniania, polimerów biodegradowalnych oraz otrzymywanych ze źródeł odnawialnych, przetwórstwa tworzyw sztucznych.

WYTWARZANIE I WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH DO BUDOWY ZBIORNIKÓW CIŚNIENIOWYCH

Paulina Kozera*, Milena Kurkowska, Kamil Dydek, Szymon Demski, Anna Boczkowska

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul Wołoska 141, 02-507 Warszawa

**paulina.kozera@pw.edu.pl*

Wstęp

W dobie zmierzchu rozwiązań konwencjonalnych, wykorzystujących stal do produkcji zbiorników ciśnieniowych do magazynowania i transportu substancji niebezpiecznych, coraz częściej produkty są oparte o nowszą technologię, która ma przed sobą znacznie jaśniejszą przyszłość. Zbiorniki kompozytowe z nawojem z włókna szklanego lub węglowego na aluminiowym lub polimerowym linerze pozwalają zaoszczędzić ok. 50% masy przy niezmienionej objętości, co ma szczególne znaczenie w przypadku konstrukcji mobilnych zbiorników. Zastosowanie materiałów kompozytowych do wytwarzania zbiorników ciśnieniowych, w całości lub w części, nie tylko zmniejsza jego masę, ale poprawia odporność na korozję i bezpieczeństwo użytkowania, a także wydłuża czas eksploatacji.

W ramach pracy zostały dobrane i scharakteryzowane materiały na ciśnieniowy zbiornik kompozytowy o dwuwarstwowej konstrukcji, gdzie za odporność chemiczną odpowiedzialny był wewnętrzny liner termoplastyczny, a za parametry wytrzymałościowe zewnętrzna powłoka wykonana z kompozytu włóknistego w technologii ciągłego nawijania. Dodatkowo materiał zewnętrznej ściany zbiornika narażony jest na działanie czynników zewnętrznych (atmosferycznych), takich jak zmienna temperatura, wilgotność czy promieniowanie UV.

Część doświadczalna

W celu doboru materiałów do wytwarzania zewnętrznej ściany zbiornika kompozytowego wytworzono laminaty i przeprowadzono badania mechaniczne i DMA próbek płaskich. Laminaty zostały wyprodukowane metodą worka próżniowego z użyciem żywic epoksydowych lub epoksydowo-winyloestrowych wzmocnionych jednokierunkowymi tkaninami szklanymi. Istotną różnicą żywic są ich warunki przetwórcze. Kompozyty na bazie żywicy epoksydowo-winyloestrowej (Derakane) należy utwardzać przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, po czym 2 godziny w 120°C. Plan utwardzania kompozytów na bazie żywicy epoksydowej (Biresin) wymaga wyższych temperatur (w temp. 80°C przez 3 godz., następnie w 120°C również przez 3 h). W celu doboru komponentów i weryfikacji właściwości materiałów przeprowadzono badania wytrzymałości na rozciąganie, zginanie i udarność oraz obserwacje mikrostrukturalne. Statyczną próbę rozciągania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Zwick Roell Z250, zgodnie z normą ASTM D3039, gdzie prędkość rozciągania wynosiła 2 mm/min, a próbę zginania na maszynie wytrzymałościowej MTS QTest10 zgodnie z normą ASTM D7264, gdzie prędkość zginania wynosiła 1 mm/min. Wyznaczenie odporności na obciążenia dynamiczne przeprowadzono w oparciu o normę PN-EN ISO 179-1 badanie udarności, przy użyciu wahadłowego młota udarnościowego Zwick Roell RKP450. Temperaturę zeszklenia określono za pomocą analizy DMA, a obserwacje mikroskopowe wykonano na skaningowym mikroskopie elektronowym TM3000. Następnie dla celów porównawczych pobrano próbki ze zbiornika dwuwarstwowego, wytworzonego na bazie dobranych materiałów i przeprowadzono badania mechaniczne oraz termomechaniczne.

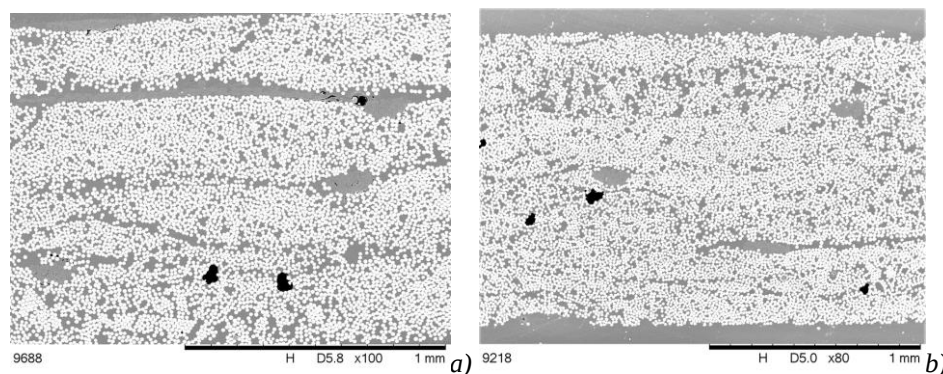
Wyniki

Kompozyty wykonane w skali laboratoryjnej do badań mechanicznych wytworzono metodą worka próżniowego, co pozwoliło na otrzymanie laminatów o min. 40% udziale objętościowym wzmocnienia. Wyniki badań mechanicznych zaprezentowano w tabeli 1. Analizując wyniki badań, można stwierdzić, że otrzymane wytrzymałości na rozciąganie oraz modułu Younga spełniają z nawiązką normę PN-EN 13121-1:2003E, dotyczącą wytrzymałości ścian zbiornika. Najwyższą wytrzymałość na rozciąganie oraz najwyższym modułem Younga charakteryzują się kompozyty na bazie żywicy Biresin i tkaniny jednokierunkowej firmy Surfpol. Podobnie w przypadku wytrzymałości na zginanie – modułu przy zginaniu i udarności. Ponadto kompozyty na bazie żywicy Biresin posiadają wyższą temperaturę zeszklenia. Porównując mikrostrukturę wytworzonych kompozytów, we wszystkich przypadkach zaobserwowano nieliczne pustki powietrza (rys. 1).

Kompozyt z najwyższymi parametrami mechanicznymi został wytypowany do wytwarzania zbiornika kompozytowego. Właściwości mechaniczne pobranych ze ściany zewnętrznej zbiornika próbek były wyższe w porównaniu z płaskimi próbkami, czego powodem jest dodatkowa siła naciągu wiązki włókna podczas procesu nawijania.

Tabela 1. Wyniki badań mechanicznych i DMA dla kompozytów szklano-epoksydowych i szklano-epoksydowo-winyloestrowych

Materiał kompozytowy	Rm [MPa]	E [GPa]	σ_{max} [MPa]	Eflex [GPa]	Udarność [kJ/m ²]	Tg [°C]
Derakane411 /Surfpol	988±116,9	39±2,4	700±43,8	31±2,3	356±24,5	103
Derakane411/ GRM	888±14,5	32±1,6	746±42,1	35±1,5	302±12,6	104
Biresin141/ Surfpol	1068±26,6	47±1,9	748±32,5	36±1,6	364±28,5	138
Biresin141/ GRM	1067±50,0	42±1,3	703±29,9	30±0,8	364±18,3	141



Rys. 1. Porównanie mikrostruktury kompozytów szklano-epoksydowych (a) i szklano-epoksydowo-winyloestrowych (b)

Praca była sfinansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach grantu nr MAZOWSZE/0141/19-00.

Dr inż. Paulina Kozera: absolwentka Politechniki Warszawskiej Wydziału Inżynierii Materiałowej, zajmująca się szeroką tematyką wytwarzania i charakteryzacji kompozytów polimerowych. Pracę doktorską pt. „Wpływ mikrostruktury na zdolność do pochłaniania energii przez kompozyty ceramika–elastomer z perkolacją faz” obroniła w roku 2016. Do tej pory brała udział w 21 projektach, z czego 2 z nich stanowiły projekty międzynarodowe. Projekty te dotyczyły głównie wytwarzania i badań polimerowych materiałów kompozytowych. Ma bogate doświadczenie we współpracy z przemysłem; w ostatnich latach brała udział w wykonaniu 10 ekspertyz i badań na zlecenie przemysłu. Jest autorem i współautorem 20 publikacji w renomowanych krajowych oraz międzynarodowych czasopismach.

OTRZYMYWANIE WĘGLOWYCH KROPEK KWANTOWYCH JAKO NOWEJ KLASY NANOMATERIALÓW WĘGLOWYCH DO ZASTOSOWAŃ W PROCESACH FOTOPOLIMERYZACJI I DRUKU 3D

Dominika Krok¹, Małgorzata Noworyta¹, Paweł Jamróz¹, Dawid Oksiuta¹, Bartosz Oksiuta¹, Joanna Ortyl^{1,2,3*}

¹Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

²PhotoHiTech Ltd., ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348, Kraków

³Photo4Chem, ul. Lea 114, 30-349, Kraków

*dominika.krok11@interia.pl

Wstęp

Kropki węglowe jako nanomateriały to indywidualne cząsteczki oparte na węglu o zerowym wymiarze i ultracienkich rozmiarach poniżej 10 nm. Są one nowo opracowanym rodzajem materiału węglowego w skali nano, składającym się z dyskretnych, quasi-sferycznych nanocząstek [1, 2, 3]. Zostały one po raz pierwszy odkryte w 2004 r. ze składników fluorescencyjnych podczas oczyszczania jednościennej nanorurek węglowych. Do 2006 r. nanocząstki te były nazywane „węglowymi kropkami kwantowymi”, kiedy to Sun wraz z innymi badaczami zaproponowali sposób syntezy CDs poprzez prostą pasywację powierzchni i modyfikację chemiczną w celu zwiększenia emisji fluorescencji. Następnie dzięki unikalnej strukturze i fascynującym właściwościom w różnych dziedzinach CDs zyskały szerokie i znaczące zainteresowanie. Dziedzinami takimi są na przykład zastosowania biomedyczne, gdzie kropki wykorzystywane są do roli sensorów w detekcji fluorescencyjnej, w dostarczaniu leków, w terapii fotodynamicznej, fotokatalizie czy też w ogniwach słonecznych. W szczególności znakomite właściwości elektroniczne i optyczne kropek węglowych przyciągają coraz większą uwagę w zastosowaniach biomedycznych i fotokatalitycznych [4, 5].

Część doświadczalna

Głównym celem niniejszej pracy było zsyntezowanie kropek węglowych na bazie kwasu cytrynowego, zbadanie ich właściwości spektroskopowych, a następnie zastosowanie w układach inicjujących procesy fotopolimeryzacji rodnikowej. Syntezę kropek węglowych prowadzono w bloku grzewczym w reaktorach szklanych. W tabeli poniżej zestawiono rodzaj i ilości używanych komponentów. Wszystkie składniki po umieszczeniu ich w reaktorach w odpowiedniej ilości były wkładane do bloku grzewczego nagrzanego do 230°C. Czas trwania syntez wynosił 5 h. Po przeprowadzeniu reakcji oraz osiągnięciu przez mieszaninę reakcyjną temperatury pokojowej dolewana była woda destylowana, a następnie całość była poddawana procesowi oczyszczania.

Oczyszczanie kropek węglowych stanowiło niezwykle ważny element badań. Z uwagi na fakt, iż po syntezie nie otrzymuje się czystych kropek węglowych tylko mieszaninę kropek węglowych i fluoroforu wytwarzanego jako produkt uboczny, należało poddać mieszaninę poreakcyjną procedurze oczyszczania. Na samym początku w celu rozbicia aglomeratów kropek węglowych należało użyć 1M roztworu NaOH, a po dodaniu roztworu zasady roztwór poddawano ultradźwiękom przez czas 20 minut. Otrzymane roztwory zobojętniano 1 M HCl aż do spadku pH do około 7 badanego roztworu. W celu usunięcia fluoroforu, tak aby otrzymać roztwór zawierający tylko docelowe CDs, roztwór poreakcyjny zawierający kropki węglowe, fluorofory i inne zanieczyszczenia na przemian odwirowywano i płukano wodą destylowaną przy użyciu urządzeń do ultrafiltracji (Vivaspin 20, MWCO 10 kDa – 100 kDa). Kropki

węglowe następnie zamrożono i poddano liofilizacji, uzyskując suchy produkt charakteryzujący się konsystencją waty.

Po uzyskaniu materiałów zbadano ich właściwości spektroskopowe, a następnie zastosowano je do inicjowania procesów fotopolimeryzacji rodnikowej z użyciem źródeł światła z zakresu widzialnego w postaci diód LED. Układy cechujące się najlepszymi właściwościami fotokatalitycznymi zastosowano jako formułacje do druku modeli trójwymiarowych przy użyciu drukarki Lumen X, Cellnik.

Wyniki

W ramach przeprowadzonych eksperymentów uzyskano nanomateriały węglowe, które zastosowane w procesach fotopolimeryzacji wydajnie inicjowały kinetykę fotopolimeryzacji rodnikowej. Dodatkowo zastosowane formułacje żywiczne zastosowane w procesach fotopolimeryzacji przetestowano do tworzenia modeli trójwymiarowych, w tym hydrożeli polimerowych. Otrzymano satysfakcjonujące rozdzielczości wydruków. Reasumując, przeprowadzone w ramach niniejszej pracy badania dostarczają nową wiedzę do nauki dotyczącej kropek węglowych i ich zastosowań.

Wyniki badań dowodzą skuteczności zastosowania kropek węglowych w dwu- i trójskładnikowych systemach fotoinicjujących procesy polimeryzacji wolnorodnikowej inicjowanej światłem. Dodatkowo zaproponowane układy efektywnie inicjują proces sieciowania monomeru akrylowego w trakcie otrzymywania materiałów hydrożelowych przy zastosowaniu technologii addytywnych – druku 3D-VAT.

Praca realizowana w ramach projektu OPUS „Nowe strategie projektowania i funkcjonalizacji kropek węglowych jako wielofunkcyjnych, dynamicznych, zielonych fotoinicjatorów i fotokatalizatorów uczestniczących w procesach fotopolimeryzacji” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN), nr umowy UMO-2021/41/B/ST5/04533.

Literatura

1. Hola K., Sudolska K., Kalytchuk M., Nachtigallova S., Rogach D., Otyepka A., Zboril M.: *American Chemical Society*, 2017, **11**, 12402.
2. Yuan F., Wang Z., Li X., Li Y., Tan Y., Fan L., Yang S.: *Advanced Materials*, 2017, **29**, 1604436.
3. Jiang J., Ye G., Wang Z., Lu Y., Chen J., Matyjaszewski K.: *Angewandte Chemie*, 2018, **57**
4. Kütahya C., Wang P., Li S., Liu S., Li J., Chen Z., Strehmel B.: *Angewandte Chemie*, 2020, **59**, 3166
5. Tomal W., Świergosz T., Pilch M., Kasprzyk W., Ortyl J.: *Polymer Chemistry*, 2021, **12**.

Mgr . inż. Dominika Krok: absolwentka studiów pierwszego i drugiego stopnia na kierunku technologia chemiczna na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej. Od 2022 roku doktorantka w Szkole Doktorskiej na Politechnice Krakowskiej w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Od 2019 roku czynnie działa w Kole Fotochemii i Spektroskopii Optycznej. W swojej pracy badawczej zajmuje się opracowaniem efektywnych systemów inicjujących do zastosowań w druku 3D-VAT, jak również technologiami addytywnymi. Dotychczas zajmowała się badaniami związanymi z fotosensybilizacją soli jodoniowych, a także syntezą nanomateriałów. Za pracę inżynierską nagrodzona Brązowym Medalem Chemii oraz wyróżnieniem firmy Du Point. Aktualnie kierownik projektu otrzymanego w ramach dofinansowania przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Perły Nauki”. Kilkukrotna stypendystka stypendiów MEiN oraz Rektora PK.

DOŚWIADCZALNA ANALIZA ROZWIĄZAŃ OPILOTU DENNIC KOMPOZYTOWYCH ZBIORNIKÓW CIŚNIENIOWYCH

Michał Krzysztoporski*, Zuzanna Pacholec, Wojciech Błażejowski, Michał Barcikowski, Michał Stosiak, Grzegorz Lesiuk, Paweł Stabla, Michał Smolnicki, Paweł Bury, Krzysztof Towarnicki, Joanna Warycha, Karolina Paczkowska, Przemysław Sobkiewicz, Monika Mszyca

Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

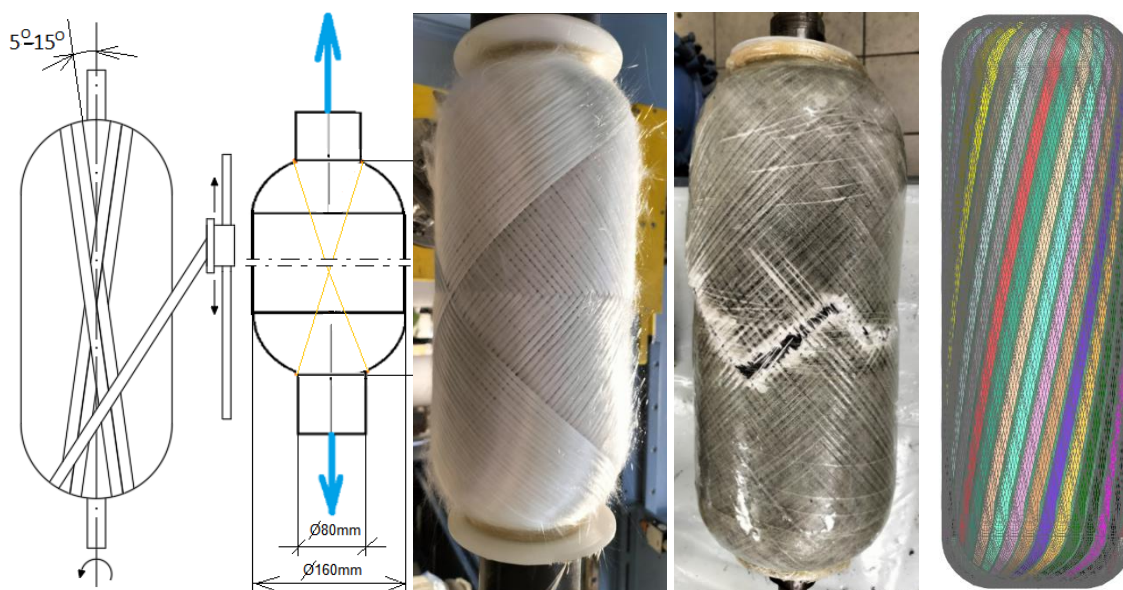
**michal.krzysztoporski@pwr.edu.pl*

Wstęp

Kompozytowe zbiorniki wysokociśnieniowe należą do czterokrotnie kosztowniejszych w porównaniu do stalowych. Ponadto ich konstrukcja jest złożona, a technologia wytwarzania skomplikowana. W związku z tym bardzo dużo czynników ma wpływ na wyniki ich badań. Dlatego próbuje się wykorzystać szereg uproszczonych metod badawczych, możliwie prostych próbek zawierających mało zmiennych, które pozwolą na zbadanie i określenie możliwie najlepszych parametrów konstrukcyjnych i technologicznych. Ogólnie dobór kompozytowego oplotu nośnego dla konstrukcji zbiornika polega na zaproponowaniu trzech warstw – obwodowej, wzdłużnej i krzyżowej. W pracy zaproponowano analizę warstwy wzdłużnej zbiornika, która odpowiada za przeniesienie obciążeń właśnie wzdłużnych kompozytowego oplotu nośnego. Jest ona układana zwykle jako pierwsza, a kąt ułożenia włókien określają; średnice bossów (króćców wyjściowych) umieszczonych na wierzchołku dennicy oraz długość zbiornika – rys. 1a). Wartość kąta nawijania warstwy wzdłużnej wynosi zwykle od 5° do nawet 15°. Nawijanie pod takim kątem musi zapewniać równowagę ułożonego włókna na dennicy, jego niezsuvanie się, a także dobre zaczepienia za króciec. W naszym projekcie analizowano zbiornik kompozytowy o możliwie największej średnicy króćca. Wtedy kąt nawijania osiąga wartości ok. 45°. W tym kontekście nasuwa się pytanie: Jaka może być największa średnica bossa w stosunku do średnicy zbiornika? Do znalezienia wymienionej zależności przyjęto kryterium zniszczenia, zsuwania się włókna po dennicy w próbie rozciągania osiowego zbiornika, czyli przyjęto, że decydującą rolę będą odgrywać zagadnienia ścinania między wiązkami ułożonymi na dennicy w obszarze przy króćcu. Oznacza to, że połączenie międzyfazowe włókno–żywica będzie kluczowe. Praca ma na celu przeprowadzenie optymalizacji – najlepsze dobranie oplotu, techniki nawijania, aby wytrzymałość wzdłużna była jak największa przy możliwie jak największej średnicy króćca do średnicy części cylindrycznej zbiornika.

Część doświadczalna

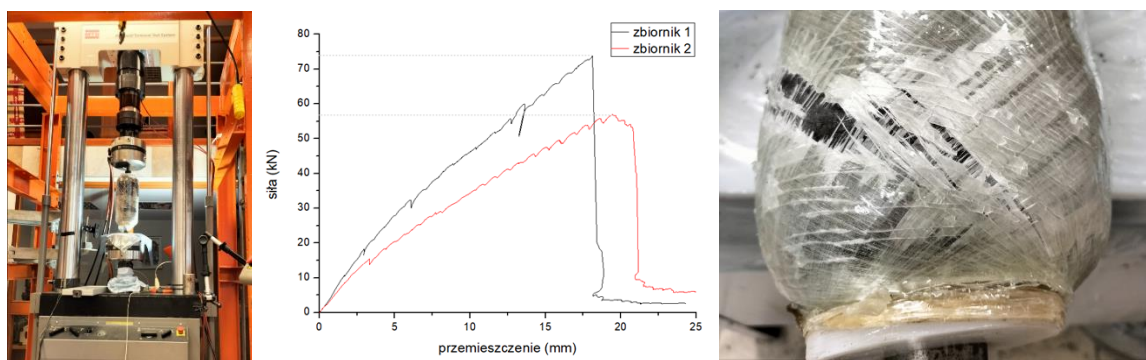
Zaproponowano układ badawczy złożony z dwóch czasz, dennic zbiorników, które będą rozciągane osiowo wraz z naniesionym oplotem wzdłużnym – rys. 1b). Oprzyrządowanie przypomina w kształcie zbiornik przecięty prostopadłe do osi w części cylindrycznej, z powiększonymi bossami. Zaprojektowany układ badawczy ma możliwość wydłużania części cylindrycznej poprzez wstawianie odcinków cylindrów o odpowiedniej długości. Wpływa to na wielkość kąta nawijania warstwy wzdłużnej oraz na geometrię ułożenia włókna na dennicy. Zakłada się sprawdzanie oplotu na obu dennicach w jednej próbie. Na nawijarce zaprojektowano i wykonywano jedną warstwę oplotu wzdłużnego, przy wykorzystaniu rowingu szklanego tex 1200 – rys. 1c). Po nawinięciu oplotu wzdłużnego i pełnym utwardzeniu dennice są rozciągane osiowo na maszynie wytrzymałościowej w celu sprawdzenia wytrzymałości i pracy do zniszczenia. Kluczowe są uszkodzenia związane ze ścięciem, delaminacją wiązek ułożonych kolejno na sobie przy bossie, rozsunięcie się wiązek i wyjście dennicy z oplotu. Ten typ zniszczenia jest bardzo trudny do zamodelowania.



Rys. 1. Idea testowania oplotu wzdłużnego (kolejno od lewej do prawej strony) : schemat nawijania warstwy wzdłużnej, schemat idei badania oplotu wzdłużnego, wykonany oplot „na sucho”, przykładowe zniszczenie oplotu kompozytowego na tzw. linii przeplotów, przykład z pierwszych prób modelowania warstwy wzdłużnej oplotu kompozytowego

Wyniki

W przedstawionych wynikach badań testowano układ średnicy bossa / średnicy zbiornika – 80/160 mm. Uzyskane efekty zniszczenia oplotu i siły niszczące (rys. 2) świadczą o rezerwie wytrzymałości dobranego układu. Oznacza to, że w następnej próbie należy zwiększyć średnicę bossa do 110 mm. Kolejnymi aspektami badawczymi są: zmniejszanie kąta nawijania przez wydłużanie części cylindrycznej oraz praca nad oplotem przy samym bossie.



Rys. 2. Próba rozciągania układu badawczego warstwy wzdłużnej; a) zamocowanie w maszynie wytrzymałościowej, b) wykresy obciążania dwóch próbek 100/160, c) efekt zniszczenia oplotu 100/160 na dennicy

Praca realizowana w ramach projektu NCBIR „Ścieżka dla Mazowsza 2019” MAZOWSZE/0141/19-00 pt.: „Opracowanie inteligentnej konstrukcji zbiornika kompozytowego z uchylną dennicą”.

Mgr inż. Michał Krzysztoporski: absolwent Wydziału Mechanicznego Politechniki Wrocławskiej, obecnie student pierwszego roku studiów doktoranckich, tzw. doktorat wdrożeniowy. Tytuł prac badawczych: „Opracowanie metodyki obliczeń wytrzymałościowych kompozytowych elementów rurowych wytwarzanych techniką nawijania włókna wraz z systemem monitorowania pracy za pomocą zintegrowanych czujników światłowodowych”. W swojej pracy badawczej zajmuje się modelowaniem włóknistymi materiałami kompozytowymi wytwarzanych metodą nawijania. W obecnym zespole podstawowym zainteresowaniem są kompozytowe zbiorniki ciśnieniowe wytwarzane metodą nawijania, w szczególności do magazynowania sprężonego wodoru jako paliwa w pojazdach oraz w stacjonarnych magazynach energii.

BADANIA NAD WYBRANYMI WŁAŚCIWOŚCIAMI MECHANICZNYMI NOWEJ GRUPY KOMPOZYTÓW CEMENTOWO-POLIURETANOWYCH

Weronika Kujawa^{1,2*}, Ewa Olewnik-Kruszkowska^{1*}

¹*Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń*

²*Selena Industrial Technologies sp. z o.o., ul. Pieszyska 1, 58-200 Dzierżoniów*

**weronika.kujawa@doktorant.umk.pl; olewnik@umk.pl*

Kompozyty cementowo-poliuretanowe (PU-CEM) to nowa grupa materiałów charakteryzująca się wysoką wytrzymałością mechaniczną, odpornością na ścieranie i zarysowania oraz odpornością na uderzenia. Zastosowanie dodatku poliuretanu (PU) do matrycy cementowej (CEM) powoduje powstanie dwóch faz wiążących – organicznej i nieorganicznej – które kształtują właściwości otrzymanego materiału. Poliuretany odznaczają się wysoką elastycznością i wytrzymałością na rozciąganie w zakresie 5–100 MPa, dzięki czemu ich dodatek do matrycy cementowej pozwala na eliminację słabych cech typowych dla materiałów cementowych takich jak kruchość oraz brak elastyczności. Poliuretany powstają w wyniku polimeryzacji polioliu (zawierającego co najmniej dwie grupy hydroksylowe -OH) i izocyjanianu (zawierającego co najmniej dwie grupy izocyjanianowe -NCO), która prowadzi do utworzenia wiązania poliuretanowego -NHCOO-. Właściwości mechaniczne PU mogą zmieniać się w szerokim zakresie w zależności od rodzaju stosowanych do reakcji surowców, długości miękkich segmentów i zawartości sztywnych segmentów, obecności substancji sieciujących, przedłużaczy łańcucha oraz katalizatorów.

W ramach badań zaprojektowano poliuretan na bazie polioliu polieterowego oraz izocyjanianu alifatycznego i sprawdzono jego wpływ na właściwości mechaniczne otrzymanego kompozytu PU-CEM, zmieniając udział procentowy poliuretanu w kompozycie od 0,1%, 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%, 2,5%, 5%, 10%. Zbadano wytrzymałość na ściskanie oraz wytrzymałość na zginanie kompozytów cementowo-poliuretanowych i porównano z próbą kontrolną bez dodatku polimeru. Ponadto wykonano badania ścieralności i odporności na cykle zamrażania–rozmarzania kompozytów PU-CEM i porównano z próbą kontrolną bez dodatku polimeru. Wskazano optymalną ilość dodatku PU do matrycy cementowej zapewniającą najlepsze właściwości mechaniczne uzyskanych kompozytów.

Mgr inż. Weronika Kujawa: doktorantka Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, realizująca doktorat wdrożeniowy o temacie: „Opracowanie nowego wzmocnionego kompozytu cementowo-polimerowego kompatybilnego z panelami fotowoltaicznymi”. Pracę zawodową w przemyśle rozpoczęła 8 lat temu podczas studiów magisterskich. Aktualnie jest zatrudniona w dziale badawczo-rozwojowym w firmie Selena będącej liderem w branży chemii budowlanej. Jako R&D Ekspert tworzy produkty na bazie cementu, takie jak wylewki samopoziomujące, zaprawy, kleje cementowe, hydroizolacje jednokomponentowe i dwukomponentowe, podkłady wyrównujące, fugi. Opracowuje i wdraża innowacyjne rozwiązania w zakładach produkcyjnych z grupy Selena. Dodatkowo posiada wykształcenie związane z zarządzaniem projektami.

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE POLIESTRÓW OTRZYMYWANYCH Z KWASU 2,5-TIOFENODIKARBOKSYLOWEGO

Magdalena Kwiatkowska*, Inez Kowalczyk, Katarzyna Stankiewicz

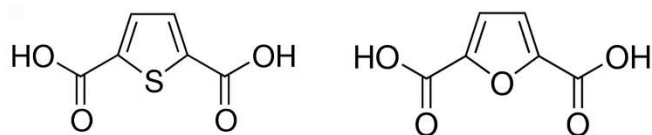
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Katedra Technologii Materiałowych, al. Piastów 19, 70-310 Szczecin

*magdalena.kwiatkowska@zut.edu.pl

Badania nad otrzymywaniem i charakterystyką nowych materiałów polimerowych zawierających jak największy udział monomerów pochodzenia roślinnego wciąż stanowią jeden z wiodących trendów w inżynierii materiałowej. Ważnymi produktami rafinacji biomasy roślinnej są kwasy organiczne (w tym: mlekowy, bursztynowy, rycynowy), węglowodory, oleje roślinne, glicerol itd., które bezpośrednio lub pośrednio mogą być przekształcane w „zielone” odpowiedniki znanych już monomerów syntetycznych lub związki o budowie chemicznej zbliżonej do tych klasycznych. Szczególny nacisk położony jest na poszukiwanie biopochodnych monomerów do syntezy tworzyw o dużym znaczeniu przemysłowym, produkowanych i wykorzystywanych wielktonażowo, jak poliolefiny, PVC, PS czy poliestry termoplastyczne [1].

W przypadku tej ostatniej grupy materiałów główne badania ukierunkowane są na wykorzystanie kwasu 2,5-furanodikarboksylowego (FDCA), należącego do grupy furfurali pozyskiwanych z polisacharydów, skrobi czy ligninocelulozy w procesach biorafinacji. Jego duże podobieństwo do kwasu tereftalowego pozwala na otrzymywanie semikrystalicznych poliestrów furanowych o właściwościach fizycznych zbliżonych do PET, PBT czy PTT [2], zaś szczególnie dużym zainteresowaniem cieszy się poli(furanian etylenu) (PEF), biopochodny odpowiednik PET, który ze względu na bardzo duży popyt (zwłaszcza przez przemysł opakowaniowy) oraz porównywalne właściwości fizyczne (w tym wysoką barierowość) ma szansę na najszybszą komercjalizację [3]. Pomimo bardzo dużego zainteresowania przemysłu poliestrami furanowymi ich produkcja wielktonażowa jest na dzień dzisiejszy ograniczona z powodu niewystarczającej dostępności FDCA oraz jego wysokiej ceny. Jednocześnie potencjał FDCA motywuje grupy badawcze do testowania innych biopochodnych związków chemicznych o podobnej budowie chemicznej.

Kwas 2,5-tiofenodikarboksylowy (TDCA) jest jednym z takich związków, a jedyna różnica leży w strukturze pierścienia aromatycznego – FDCA zawiera atom tlenu w pierścieniu, a TDCA atom siarki (rys. 1). TDCA jest otrzymywany w reakcji kwasu adypinowego z chlorkiem tionylu, przy czym kwas adypinowy może być otrzymywany z biomasy roślinnej na różne sposoby, np. poprzez chemiczną katalizę glukozy ze skrobi lub celulozy lub bezpośrednią fermentację kwasów tłuszczowych pochodzących np. z oleju kokosowego [4, 5]. Tym samym TDCA można również sklasyfikować jako monomer



Rys. 1. Struktura chemiczna biopochodnych monomerów do syntezy poliestrów: TDCA vs. FDCA

otrzymywany z biomasy roślinnej, a na rynku chemicznym jego cena stanowi prawie połowę ceny FDCA (570 vs. 1100 Euro/kg, 2020). Istnieją publikacje o syntezie i właściwościach

fizycznych poliestrów tiofenowych z różnymi rodzajami dioli, które wydają się być podobne do polimerów na bazie FDCA [5–8].

Bazując na doświadczeniach w otrzymywaniu poliestrów i kopoliestrów furanowych [9–11], zsyntezowano serię homopolimerów i kopolimerów z wykorzystaniem kwasu 2,5-tiofenodikarboksylowego, zawierających jak największy udział monomerów biobazujących. W procesie dwustopniowej polikondensacji w stanie stopionym otrzymano poliestry tiofenowe (zawierające glikol etylenowy, propylenowy lub butylenowy) oraz ich kopolimery blokowe. Jako segmenty giętkie wykorzystano: diol dimeryzowanych kwasów tłuszczowych, w całości otrzymywany z roślin (FADD, 570 g/mol) oraz biopochodny poli(tetraoksymetylen) (bio-PTMG, 1000 g/mol). Celem prezentowanych badań było ustalenie warunków syntezy oraz wstępna charakterystyka otrzymanych materiałów pod kątem potwierdzenia ich budowy chemicznej, wyznaczenia temperatur przemian fazowych oraz właściwości mechanicznych, zależnie od rodzaju użytego małowcząsteczkowego glikolu oraz rodzaju i masy cząsteczkowej segmentu giętkiego w kopolimerach.

Literatura

1. Storz H., Vorlop K.D.: *Landbauforsch Applied Agricultural and Forestry Resesarch* 2013, **63**, 321.
2. Sousa A.F. et al.: *Polymer Chemistry.*, 2015, **6**, 5961.
3. de Jong E. et al.: *Polymers* 2022, **14**, 943.
4. Skoog E., Shin :et al.: *Biotechnology Advances* 2018, **36**, 2248.
5. Wang G., Yang G. et al.: *Polymer Testing.* 2021, **93**, 106955.
6. Guidotti G., Gigli M. et al.: *Polymers* 2018,**10**, 167.
7. Guidotti G., Soccio M, et al.: *Polymers* 2018, **10**, 785.
8. Wang G. et al.: *Polymer Degradation and Stability* 2019, **168**, 108942.
9. Kwiatkowska M., et al.: *Polymer* 2017, **130**, 26.
10. Kwiatkowska M. et al.: *Materials Today Communications* 2019, **20**, 100577.
11. Kwiatkowska M. et al.: *Molecules* 2023, **28**, 2962.

Dr inż. Magdalena Kwiatkowska: adiunkt w Katedrze Technologii Materiałowych na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki ZUT. W 2008 roku obroniona praca doktorska nt. „Otrzymywania i charakterystyki kompozytów polimerowych z udziałem nanorurek węglowych”. Od 2015 roku autorka wraz z doktorantką Inez Kowalczyk realizuje prace badawcze nad otrzymywaniem i charakterystyką poliestrów i kopoliestrów otrzymywanych z kwasu 2,5-furanodikarboksylowego z udziałem monomerów z biomasy roślinnej w kierunku właściwości elastomerów termoplastycznych. Autorka bierze udział w akcji COST „Fur4Sustain” zrzeszającej europejskie ośrodki naukowe pracujące nad otrzymywaniem oraz wykorzystaniem FDCA. Prowadzi działalność badawczą w dyscyplinach: inżynieria materiałowa i inżynieria mechaniczna.

BIODEGRADOWALNE KOMPOZYTY KOPOLIESTRÓW ALIFATYCZNYCH PBS-DLA Z CELULOZĄ MIKROKRystaliczną

Mateusz Lang, Agnieszka Kozłowska*

Katedra Inżynierii Polimerów i Biomateriałów, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 45, 70-311, Szczecin

*agak@zut.edu.pl

Wstęp

W przeciwieństwie do polimerów aromatycznych poliestry alifatyczne do niedawna nie miały zauważalnego znaczenia przemysłowego ze względu na brak praktycznych zastosowań, spowodowany m.in. niższymi (choć nadal dobrymi) właściwościami mechanicznymi.

Wraz z ruchami ekologicznymi pojawił się popyt na tworzywa sztuczne ulegające biodegradacji oraz posiadające wystarczająco dobre właściwości mechaniczne. Spowodowało to wzrost znaczenia poliestrów alifatycznych pod względem zastosowań m.in. w opakowalnictwie, rolnictwie, a także w medycynie [1, 2]. Dużym zainteresowaniem cieszą się również tzw. „zielone kompozyty”, gdzie zarówno matryca, jak i napełniacz mogą ulegać degradacji biologicznej [3].

Multiblokowy kopoliester poli(bursztynian butylenu-dilinoleinian butylenu) PBS-DLA, tak jak czysty polibursztynian PBS są polimerami biodegradowalnymi i wysoce biokompatybilnymi. Kopoliester składa się z segmentów sztywnych PBS oraz segmentów giętkich DLA, co zwiększa jego elastyczność w stosunku do czystego PBS [4].

Celem pracy było otrzymanie oraz zbadanie podatności na biodegradację kompozytów otrzymanych z kopoliestru PBS-DLA oraz celulozy mikrokrystalicznej.

Część doświadczalna

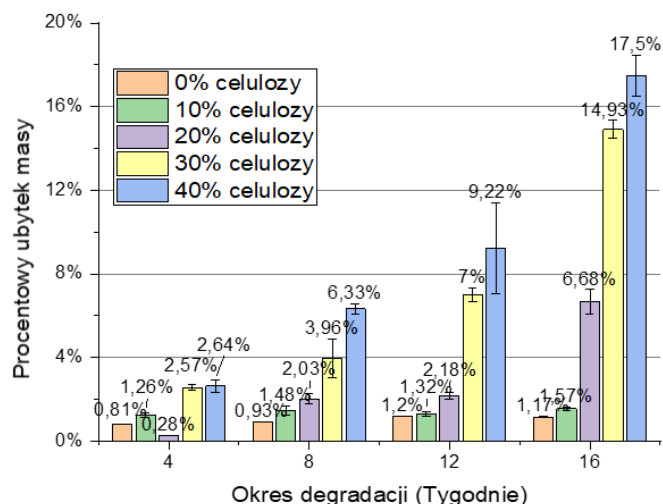
Pierwszym etapem pracy była synteza multiblokowego kopoliestru PBS-DLA metodą kopolimeryzacji kondensacyjnej, z udziałem nasyconego kwasu dilinoleinowego, 1,4-butadienu i bursztynianu dimetylowego. Udział wagowy bloków w kopolimerze PBS-DLA wynosił 60:40. Z otrzymanego kopolimeru wytworzono kompozyty o zawartości od 10% do 40% celulozy mikrokrystalicznej jako napełniacza. Z uzyskanych materiałów wyprasowano folię, z której wycięto próbki, a następnie poddano je biodegradacji w teście glebowym w okresie od 4 do 16 tygodni.

Próbki po teście glebowym poddano badaniom ubytku masy, wytrzymałości mechanicznej na rozciąganie statyczne, właściwości termicznych (metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej – DSC), struktury chemicznej (metodą spektroskopii FTIR), zwilżalności powierzchni oraz obserwacji makro- i mikroskopowej, mającej na celu zbadanie ich powierzchni po degradacji.

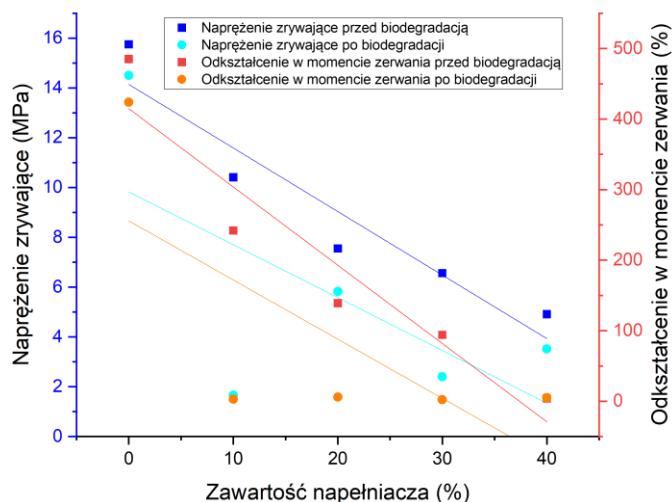
Wyniki

Dodanie do kompozytu napełniacza celulozowego zwiększyło szybkość degradacji otrzymanego materiału, zmniejszyło wytrzymałość na rozciąganie statyczne (przy czym nastąpiło odchylenie oraz spowodowało wzrost grzybów mikroskopowych. Wpływ obecności napełniacza na właściwości termiczne był znikomy, a na zwilżalność nieregularny.

Wyniki badań ubytku masy oraz wytrzymałości na rozciąganie statyczne przedstawione są na rysunkach 1 i 2.



Rys. 1: Zależność procentowego ubytku masy od zawartości napelniacza i okresu degradacji



Rys. 2: Zmiany odkształceń w momencie zrywania oraz naprężeń zrywających w zależności od zawartości napelniacza przed i po biodegradacji kompozytów

Literatura

1. Ikada Y., Tsuji H.: *Macromolecular Rapid Communication*. 2000, **21**, 117.
2. Aliotta L. et al.: *Polymers* 2022, **14**, 844.
3. La Mantia F.P., Morreale M.: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2011, **42**, 579.
4. Kozłowska A. et al.: *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 2008, **16**, 85.

Inż. Mateusz Lang: od 2019 r. jest studentem Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, gdzie w 2023 r. ukończył pierwszy stopień studiów inżynierskich. Tematem pracy dyplomowej było: „Otrzymywanie i wybrane właściwości kompozytów poliestrów alifatycznych z napelniaczem celulozowym”. Obecnie studiuje na 1 semestrze studiów magisterskich. Zainteresowania naukowe rozwija w Studenckim Kole Naukowym „alfa-reaktywni” działającym w Katedrze Inżynierii Polimerów i Biomateriałów. Tematyką badań są polimery i kompozyty biodegradowalne.

ESTRY KWASU BURSZTYNOWEGO JAKO PRZYJAZNE DLA BIOPLASTYFIKATORY POLI(CHLORKU WINYLU)

Kerstin Ledniowska^{1,2*}, Marek Warzała¹, Hanna Nosal-Kovalenko¹, Aleksandra Rybak³

¹*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle*

²*Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, Szkoła Doktorów, ul. Akademicka 2a, 44-100 Gliwice*

³*Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, ul. Strzody 7, 44-100 Gliwice*

*kerstin.ledniowska@icso.lukasiewicz.gov.pl

Wstęp

Plastyfikatory stanowią ważną klasę związków szeroko stosowanych jako dodatki w przemyśle polimerowym w celu poprawy właściwości i charakterystyki przetwórczej polimerów [1]. Plastyfikatory mają wiele zastosowań, jednak ok. 90% światowej produkcji plastyfikatorów służy do wytwarzania elastycznego poli(chlorku winylu) (PVC) [2]. Plastyfikatory ftalanowe są najczęściej stosowanymi plastyfikatorami, jednak łatwo migrują z matrycy polimerowej, stanowiąc tym samym zagrożenie dla zdrowia ludzi i środowiska. Stosowanie nietoksycznych i biodegradowalnych alternatyw w celu zastąpienia ftalanów stało się nieuniknionym trendem [3]. Celem pracy było zsyntezowanie przyjaznych dla środowiska kompozycji estrów, które byłyby efektywnymi plastyfikatorami PVC. Dla ich otrzymania zastosowano surowce odnawialne, z wykorzystaniem jednego układu reakcyjnego bez wydzielania produktów ubocznych i pośrednich, co znacząco obniża koszt ich wytwarzania.

Część doświadczalna

Z zastosowaniem surowców odnawialnych takich jak kwas bursztynowy, kwas oleinowy, glikol propylenowy w trzyetapowej syntezie otrzymano 4 próbki estrów mieszanych (EM) jako bioplastyfikatorów PVC, różniące się ilością dodanego kwasu bursztynowego w drugim etapie syntezy. Z wykorzystaniem otrzymanych estrów przygotowano wypraski PVC, gdzie najpierw przygotowano mieszaniny typu dry-blend w oparciu o następującą recepturę: 100 PHR poli(chlorku winylu), 50 PHR plastyfikatora, 4,5 PHR stabilizatora Ca/Zn i 10 PHR węgla wapnia, a następnie otrzymane dry-blendy zżelowano i sprasowano.

Wyniki

Wszystkie 4 badane próbki PVC z bioplastyfikatorem zostały z powodzeniem uplastycznione. Dla wyprasek PVC oznaczono twardość, gęstość, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu oraz migrację plastyfikatora po 7 i 28 dniach. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1, gdzie w celach porównawczych podano również wyniki uzyskane dla tradycyjnych plastyfikatorów dostępnych handlowo – DEHP (ftalan bis(2-etyloheksylu)) i DINP (ftalan diizononylu). Próbkę PVC z otrzymanymi estrami mieszanymi charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi – wartości zbliżone do plastyfikatorów handlowych oraz nieznacznie większą od nich gęstością i twardością. Przede wszystkim jednak charakteryzują się znacznie mniejszym ubytkiem masy plastyfikatora w porównaniu do próbek PVC zawierających dodatek DEHP i DINP. Ubytek plastyfikatora po 7 dniach dla próbek z zastosowaniem bioplastyfikatorów wynosi ok. 4–6%, a po 28 dniach ok. 7–13%, podczas gdy dla plastyfikatorów komercyjnych utrata masy wynosi ok. 17–19% po 7 dniach i ok. 23–24% po 28 dniach. Wyniki badań aplikacyjnych wskazują, że próbka EM1, gdzie zastosowano najmniejszą ilość kwasu bursztynowego w syntezie, była najbardziej odporna na migrację.

Tabela 1. Zestawienie właściwości oznaczonych dla badanych wyprasek PVC zawierających estry kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego oraz porównawczo DINP i DEHP

Nazwa próbki	Twardość [°ShA]	Gęstość [g/cm ³]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Ubytek plastifikatora po 7 dniach [%]	Ubytek plastifikatora po 28 dniach [%]
EM1	87,4	1,283	18,6	250	5,1	7,0
EM2	86,6	1,286	19,1	260	5,1	7,7
EM3	91,4	1,297	19,1	230	6,6	13,5
EM4	93,4	1,305	19,4	230	4,4	8,7
DEHP	84,6	1,289	17,9	250	17,3	21,1
DINP	86,8	1,278	18,5	250	19,0	22,6

Praca realizowana w ramach grantu nr DWD/4/21/2020.

Literatura

1. Godwin A.D.: „*Applied Plastics Engineering Handbook: Processing, Materials, and Applications*”, Elsevier Inc., Amsterdam 2017.
2. Ledniowska K.: *Polymers* 2022, **14**, 1295.
3. Kumar S.: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2019, **58**, 27.

Mgr inż. Kerstin Ledniowska: w roku 2017 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej i w tym samym roku rozpoczęła pracę w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Grupie Badawczej Biogospodarka. W roku 2020 rozpoczęła realizację doktoratu wdrożeniowego w Łukasiewicz – ICSO we współpracy z Politechniką Śląską. Specjalizuje się w opracowywaniu nowych dodatków do polimerów i biopolimerów z wykorzystaniem surowców odnawialnych.

NOWY SPOSÓB OCENY BARIEROWOŚCI MATERIAŁÓW DO OTOCZKOWANIA NAWOZÓW MINERALNYCH

Agnieszka Malecka^{1,2*}, Krzysztof Kowalczyk¹

¹Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

²Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A., ul. Kuźnicka 1, 72-01 Police

*agnieszka.malecka@zut.edu.pl

Wstęp

Nawozy otoczkowane to nawozy wolnodziałające o kontrolowanym uwalnianiu składników (ang. CRF – *controlled release fertilizers*). Ich stosowanie zapewnia poprawę efektywności wykorzystania komponentów nawozowych (zmniejszenie strat między wysiewem nawozu a poborem składników przez rośliny), zmniejsza negatywny wpływ nawozów na środowisko naturalne oraz obniża koszty pracy i zużycie energii związane z dawkowaniem nawozów [1]. CFR to najczęściej granulowane nawozy powleczone materiałem nierozpuszczalnym w wodzie, najczęściej polimerem, którego właściwości wpływają na szybkość rozpuszczania danego nawozu i jego przenikanie do gleby. CFR są stosunkowo nową grupą produktów, dlatego istotne znaczenie mają metody badawcze określające ilość substancji odżywczych uwalnianych z nich do gleby. Ogólnie, każdy nawóz o spowolnionym działaniu musi spełniać warunki określone przez Europejski Komitet Normalizacyjny (CEN) [2]. Do badań granulatów nawozowych najczęściej stosuje się normę europejską EN 13266, która dotyczy zachowania nawozu w testach laboratoryjnych w warunkach wodnych [3]. W pracy zaprezentowano sposób oceny barierowych właściwości substancji powłokowych, który można wykorzystać na pierwszym etapie projektowania CFR, pomijając niekiedy problematyczny aspekt aplikacji testowanego materiału na granulatach.

Część doświadczalna

Metoda polega na monitorowaniu zmian składu ekstraktu wodnego nad tabletką nawozową pokrytą badaną substancją powłokową. Stanowisko do ekstrakcji obejmuje otwartą celę szklaną z płytką (z gniazdem na tabletkę) oraz nadstawką na wodę destylowaną (lub inną ciecz) umożliwiającą cykliczny pobór ekstraktu. Dzięki metodzie można określić efektywność uwalniania wybranych składników nawozowych, jak również prowadzić obserwacje zmian wyglądu powłok pod wpływem działania określonej cieczy.

Praca realizowana w ramach IV edycji programu Doktorat wdrożeniowy „Opracowanie innowacyjnej powłoki glinokrzemianowo-polimerowej do otoczkowania nawozów produkowanych przez Grupę Azoty Zakłady Chemiczne 'Police' S.A.”

Literatura

1. Malecka A., Kowalczyk K.: *Przemysł Chemiczny* 2022, **6**, 377.
2. Korzeniowska J.: *Studia Raporty IUNG – PIB* 2009, **18**, 9.
3. EN 13266:2001, *Nawozy wolnodziałające. Oznaczanie uwalniania składników odżywczych. Metoda dla nawozów otoczkowanych*

Mgr inż. Agnieszka Malecka: w roku 2007 ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej w Szczecinie. Od roku 2020 doktorantka wdrożeniowa Szkoły Doktorskiej w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym. Specjalność – inżynieria materiałowa. Głównie zainteresowania to nawozy długodziałające. Obecnie pracuje jako specjalista w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. w Departamencie Zakupów Strategicznych; <https://orcid.org/0000-0002-7599-2046>.

CS KOMPOZYTY MATERIAŁY I TECHNOLOGIE

Honorata Mąka*

CS Kompozyty Sp. z o.o., ul Pomorska 58-60, 70-812 Szczecin

**hmaka@cskompozyty.pl*

Firma CS Kompozyty wywodzi się z Grupy CSV. Działa na polskim rynku od 2017 roku. Współpracuje z najlepszymi producentami w Polsce i na świecie.

Nasza firma jest producentem i dystrybutorem materiałów kompozytowych, farb przemysłowych, materiałów ściernych i polerskich. Posiadamy własną mieszalnię żelkotów ręcznych i natryskowych, dostępnych w pełnej gamie kolorów RAL lub innej na życzenie klienta. Linia cechuje się dużą precyzją w doborze past pigmentowych barwiących żelkoty. Od dawna służymy naszym klientom wiedzą oraz rzetelną pomocą w wyborze odpowiednich produktów. Oferujemy klientom wsparcie techniczne, doradztwo technologiczne, opiekę przy wdrażaniu, a także szkolenia dla pracowników.

Oferujemy żelkoty specjalistyczne: żelkoty sanitarne (ISO/NPG), niepalne, podkładowe (sanding żelkot), poliestrowe przyczepne do epoksydów oraz topkoty.

W ofercie mamy również:

- żywice poliestrowe, epoksydowe, winyloestrowe, chemoodporne,
- żywice odlewnicze (poliestrowe i epoksydowe),
- żywice o obniżonej lepkości (infuzyjne i RTM),
- żywice sanitarne (ISO/NPG),
- żywice niepalne,
- utwardzacze i inicjatory,
- szpachle żywiczne,
- maty emulsyjne i szklane, tkaniny szyte i tkane,
- kleje strukturalne, kleje – pasty klejowe (bonding paste),
- uszczelniacze, rozdzielacze,
- materiały przekładkowe (plastry miodu, miękkie przekładki Spheretex, pianki),
- materiały infuzyjne (spirale, zawory, kolanka, trójniki, folie, siatki),
- akcesoria do laminowania (wałki, pędzle, dozowniki oraz inne materiały specjalistyczne).

Zapraszamy do kontaktu i odwiedzenia strony: www.cskompozyty.pl

Dr inż. Honorata Mąka: w 2017 roku ukończyła studia doktoranckie na WTiCh Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora rozpoczęła pracę w firmie produkcyjnej New Era Materials, Kraków, a następnie w CS Kompozyty, Szczecin. Dotychczasowa działalność badawczo-naukowa ściśle związana jest z uzyskanym wykształceniem i kierunkiem specjalizacji, czyli z chemią i technologią polimerów. Posiada bogate doświadczenie w branży kompozytowej związanej z doбором surowców i technologią produkcji laminatów. Zainteresowania krążą wokół żywic epoksydowych / poliestrowych, żelkotów, modyfikacji polimerów, QC/ISO/REACH.

CHARAKTERYSTYKA AKRYLOWYCH KLEJÓW SAMOPRZYLEPNYCH SIECIOWANYCH PROMIENIOWANIEM UV – WPLYW SKŁADU MONOMERÓW NA WŁAŚCIWOŚCI KLEJU

Karolina Mozelewska¹, Piotr Niezgoda², Zbigniew Czech¹

¹Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych, al. Piastów 17, 70-310 Szczecin

²Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Katedra Kształtowania Środowiska, al. Piastów 17, 70-310 Szczecin

*karolina_mozelewska@zut.edu.pl

Wstęp

Akrylowe kleje samoprzylepne są popularnym rodzajem klejów, które stosowane są do łączenia różnych powierzchni. Kleje te charakteryzują się wysoką wytrzymałością, odpornością na wilgoć, oleje i chemikalia oraz dobrą odpornością na działanie promieni UV. Są one również stosunkowo łatwe w użyciu i często dostępne w formie taśm samoprzylepnych [1]. Kleje samoprzylepne akrylowe znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle reklamowym, motoryzacyjnym, elektronicznym oraz w produkcji mebli i opakowań. Są one skuteczne w łączeniu różnych materiałów, w tym tworzyw sztucznych, metalu, szkła, ceramiki i drewna. Przed użyciem akrylowych klejów samoprzylepnych należy upewnić się, że powierzchnie są czyste, suche i wolne od tłuszczu. W przypadku niektórych materiałów, takich jak tworzywa sztuczne, może być konieczne stosowanie dodatkowych środków przygotowujących powierzchnię do klejenia [2].

Kleje samoprzylepne akrylanowe mają wiele zalet, w tym łatwość stosowania, wysoką wytrzymałość na rozciąganie i zrywanie, odporność na ścieranie oraz łatwość w czyszczeniu. Charakteryzują się one wysoką odpornością na promieniowanie UV, wilgoć, temperaturę oraz chemiczne substancje [3].

Akrylanowe monomery są często stosowane w produkcji klejów, ponieważ posiadają wiele pożądanych właściwości. Akrylany mają niską lepkość, co ułatwia ich mieszanie z innymi składnikami kleju, ale po utwardzeniu tworzą mocne, trwałe wiązania. Ponadto monomery akrylanowe posiadają dobre właściwości adhezyjne, co oznacza, że klej na bazie tych monomerów może przylegać do różnych powierzchni takich jak metal, szkło, ceramika, drewno i tworzywa sztuczne. W produkcji klejów akrylanowych stosuje się różne rodzaje monomerów akrylanowych, w tym metakrylan metylu (MMA), akrylan metylu (MA) oraz akrylan etylu (EA). W zależności od rodzaju monomeru klej może mieć różne właściwości, takie jak szybkość utwardzania, odporność na wodę, elastyczność i wytrzymałość na zmienne warunki atmosferyczne. Kleje na bazie monomerów akrylanowych są stosowane w wielu dziedzinach, w tym w przemyśle samochodowym, elektronicznym, budowlanym i medycznym. Mają one wiele zalet takich jak niski poziom emisji lotnych związków organicznych (VOC), co czyni je bardziej przyjaznymi dla środowiska i ludzi, a także mają szerokie zastosowanie w różnych aplikacjach klejowych [4, 5].

Część doświadczalna

Głównym celem badań było określenie wpływu rodzaju monomeru i jego ilości na właściwości samoprzylepne wytworzonych taśm. Wykonano syntezy z akrylanem butylu, akrylanem 2-etyloheksylu, kwasem akrylowym oraz nienasyconym fotoinicjatorem typu II (ABP), co ilustruje tabela 1. Kolejnym etapem badań było określenie najskuteczniejszej dawki sieciowania promieniowaniem UV-C.

Tabela 1. Skład zsyntetyzowanych klejów samoprzylepnych i warunki reakcji. Monomery: kwas akrylowy (AA), akrylan 2-etyloheksylu (2-EHA), akrylan butylu (BA)

Kompozycja	Stosunek % wag	ABP (wt.%)	Inicjator (wt.%)	Czas dozowania (h)	Czas reakcji (h)
BA:AA	92,5:7,5	0,5	AIBN 0.1	1,5	5
2-EHA:AA	92,5:7,5				
2-EHA:BA:AA	46,25:46,25:7,5				

Wyniki

W prezentowanej pracy otrzymano kopolimery akrylowe zdolne do sieciowania za pomocą promieniowania UV-C. Włączenie nienasyconego fotoinicjatora do łańcucha kopolimeru skutkuje uzyskaniem wysokich parametrów samoprzylepnych. Wyjątkowo wysoka skuteczność ABP jako fotoinicjatora kopolimeryzacji wynika między innymi z krótkiej cząsteczki ABP oraz niewielkiej odległości między obydwooma usieciowanymi łańcuchami polimerowymi po naświetleniu UV.

Kopolimery akrylanowe otrzymane w reakcji P3 na bazie kwasu akrylowego, akrylanu 2-etyloheksylu, akrylanu butylu i ABP wykazały najlepsze właściwości samoprzylepne i najmniejszy skurcz. Z testowanych fotoreaktywnych klejów akrylowych sieciowanych promieniami UV można wytwarzać wysokowydajne materiały samoprzylepne takie jak taśmy montażowe, etykiety, taśmy maskujące czy znaki i folie znakujące.

Literatura

1. Márquez I., Paredes N., Alarcia F., Velasco J.I.: *Polymers*, 2022, **14**, 909.
2. Wang C., Guan S., Guo J., Zhao M., Zhou Y., Zhao Y.: *Progress in Organic Coatings*, 2023, **181**, 107572.
3. Liu X., Zhao J., Lin X.: *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, **139**, 52122.
4. Mapari S., Mestry S., Mhaske S.T.: *Polymer Bulletin*, 2021, **78**, 4075.
5. Tian Y., Huang X., Cheng Y., Niu Y., Ma J., Zhao Y., Ke Q.: *European Polymer Journal*, 2022, **167**, 111089.
6. Ouyang S., Lin Z., Cao L., Ding Y., Shen L.: *Progress in Organic Coatings*, 2021, **161**, 106537.

Mgr inż. Karolina Mozelewska: jest doktorantką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Do jej zainteresowań należy synteza fotoreaktywnych klejów samoprzylepnych na bazie akrylanów.

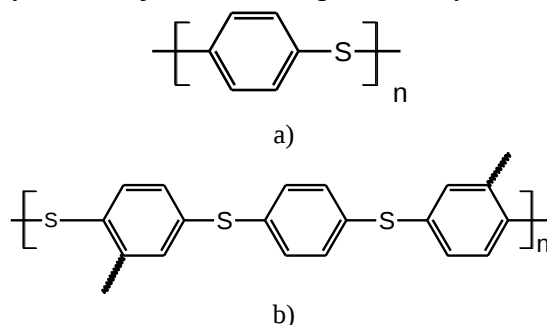
SIECIOWANIE POLI(SIARCZKU FENYLENU) Z WYKORZYSTANIEM TLENU Z POWIETRZA

Hanna Nosal-Kovalenko*, Marek Warzała, Dorota Stańczyk, Stanisław Kudła, Magdalena Zarębska
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle

*hanna.nosal@icso.lukasiewicz.gov.pl

Wstęp

Poli(tio-1,4-fenylen) nazywany zwyczajowo poli(siaczkiem fenylenu) oraz oznaczany skrótem PPS, należy do grupy polimerów zawierających ugrupowania aromatyczne o budowie liniowej (a) lub słabo rozgałęzionej (b) – rysunek 1. Sieciowanie poniżej jego temperatury płynięcia (około 285°C) stanowi jeden ze sposobów na modyfikację jego właściwości. W zależności od postępu tej reakcji zmienia się średni ciężar cząsteczkowy polimeru, a w konsekwencji również lepkość. Parametry te wpływają na inne cechy tworzywa, w tym przetwórcze i mechaniczne. Przeprowadzenie procesu sieciowania pozwala na taką modyfikację budowy polimeru charakteryzującego się strukturą liniową cząsteczek, która pozwala na zastosowanie PPS do celów konstrukcyjnych i uzyskanie wymaganej lepkości do przetwarzania metodą wtrysku oraz jako materiał powłokowy.



Rys. 1 Budowa poli(siaczku fenylenu) o budowie liniowej (a) lub słabo rozgałęzionej (b)

Część doświadczalna

Otrzymany w dwuetapowym procesie syntezy [1] i osuszony liniowy poli(siaczek fenylenu) mielono, po czym wydzielano frakcję o uziarnieniu poniżej 500 μm . Metodą wysokotemperaturowej chromatografii żelowej (HT-GPC) oznaczano wagowo średnią masę cząsteczkową M_w wyjściowego polimeru oraz badano także jego lepkość z wykorzystaniem reometru kapilarnego CEAST SR50. Warstwy liniowego PPS, o grubości od 1,5 cm do 5,0 cm, sieciowano następnie za pomocą tlenu atmosferycznego w temperaturze z zakresu 240–250°C. Czas sieciowania wynosił: 1 h; 2 h; 2,5 h oraz 3,0 h. Po zakończeniu sieciowania i ostudzeniu dla uzyskanych próbek PPS wykonano pomiar lepkości (przy użyciu reometru kapilarnego) oraz oznaczano wagowo średnią masę cząsteczkową M_w .

Wyniki

W tabeli 1 zamieszczono wyniki pomiarów M_w liniowych próbek PPS otrzymywanych wg opracowanej metody [1] oraz produktów uzyskanych w wyniku ich sieciowania. Zestawiono je z rezultatami uzyskanymi dla handlowych próbek PPS dostępnego w formie granulatu przeznaczonego do przetwarzania metodą wtrysku.

Tabela 1. Zestawienie M_w otrzymanych próbek liniowego PPS oraz produktów uzyskanych po określonym czasie sieciowania

Lp.	Polimer	Czas sieciowania [h]	M _w
1.	PPS 1 – próbka handlowa	-	49 268
2.	PPS 2 – próbka handlowa		52 862
3.	PPS-7 – próbka niesieciowana	-	44 697
4.	PPS-7/1,0hs	1,0	45 670
5.	PPS-7/2,0hs	2,0	52 498
6.	PPS-7/2,5hs	2,5	52 495
7.	PPS-7/3,0hs	3,0	79 683
8.	PPS-12 – próbka niesieciowana	-	39 434
9.	PPS-12/1,0hs	1,0	43 745
10.	PPS-12/2,0hs	2,0	47 107
11.	PPS-12/2,5hs	2,5	48 491

Opracowana metoda modyfikacji PPS na drodze sieciowania z wykorzystaniem tlenu z powietrza [2] nie wymaga stosowania skomplikowanej aparatury ani wykorzystywania dodatku różnego typu modyfikatorów. Uzyskuje się produkt częściowo usieciowany, w postaci proszku o lepkości 20–1000 Pa·s. Materiał o tych parametrach jest zdolny do dalszego przetwarzania w stopie.

Praca realizowana w ramach projektu Innochem pt.: „Opracowanie technologii produkcji poli(siarczku fenylenu) – polimeru o unikatowych właściwościach mechanicznych i wysokiej odporności termicznej” nr umowy POIR.01.02.00-000040/17-00 przez konsorcjum, w którego skład wchodzi Grupa Azoty Kopalnie i Zakłady Chemiczne Siarki „Siarkopol” S.A., Grupa Azoty Polskie Konsorcjum Chemiczne Sp. z o.o. oraz Sieć Badawcza Łukasiewicz – ICSO „Blachownia”.

Literatura

1. Zgł. Pat. WO/2021/201707A1 (2021).
2. Zgł. Pat. P - 43396 (2020).

Dr inż. Marek Warzala: w roku 1996 ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. W roku 2001 ukończył Studia Doktoranckie na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Jest liderem Grupy Badawczej Biogospodarka w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”. Specjalizuje się w opracowywaniu nowych technologii wytwarzania produktów o znaczeniu przemysłowym, w tym z wykorzystaniem surowców odnawialnych.

FOTOREAKTYWNE BIOŻYWICE OTRZYMYWANE Z 1,3-PROPANODIOLU

Małgorzata Nowak*, Paulina Bednarczyk, Zbigniew Czech

¹*Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin*

* *gosia.nowak.zut@gmail.com*

Wstęp

Rozwój biopolimerów napędzany jest poprzez prośrodowiskową politykę, regulacje prawne oraz umowy międzynarodowe, jednak zmiana w kierunku gospodarki opartej głównie oraz docelowo wyłącznie na bioprodukcji wciąż stanowi wyzwanie dla wielu sektorów przemysłu. W ostatnich latach opracowane zostało wiele metod otrzymywania żywic z surowców odnawialnych, takich jak modyfikowane oleje roślinne, lignina, limonen, a nawet fusy z kawy. 1,3-propanodiol jest wysoce reaktywnym związkiem chemicznym, który przez obecność grup hydroksylowych może znaleźć zastosowanie przy otrzymywaniu poliuretanów, poliestrów czy polieterów. [1–4]. 1,3-propanodiol może być stosowany zarówno jako monomer oraz jako przedłużenie łańcucha, a jako dodatek do końcowego produktu może poprawić właściwości fizyczne żywic, klejów, laminatów, wyprasek, detergentów, kosmetyków, dezodorantów oraz powłok proszkowych [1–3, 5].

Część doświadczalna

Przygotowano żywice uretanowo-akrylowe (UA) na bazie 1,3-propanodiolu pochodzącego z surowców odnawialnych. Żywice UA otrzymano w wyniku dodania 1,3-propanodiolu (PDO) do oligomerów uretanowo-akrylanowych zawierających odpowiednio dwie lub jedną grupę akrylową i dwie grupy izocyjanianowe. Syntezę przeprowadzono w szklanym reaktorze 4-szyjnym o pojemności 250 mL, który został wyposażony w termometr, wkraplacz, chłodnicę zwrotną, wlot azotu oraz mieszałko mechaniczne. Do przygotowanego reaktora wprowadzono oligomer uretano-akrylanowy zawierający dwie grupy -NCO, bez lub z dodatkiem z rozpuszczalnika (aceton lub DCM) w ilości 60% wagowych w stosunku do masy całego wsadu. Kolejno wdroplona została mieszanina 1,3-propandiolu (0,08 mol w stosunku do 0,04 mola użytego UA) oraz katalizatora w ilości 0,0005 mas. w stosunku do masy reagentów. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w atmosferze gazu obojętnego, intensywnie mieszając (120 rpm), do temperatury 30°C w łaźni olejowej. Po uzyskaniu jednorodnej mieszaniny postęp reakcji monitorowano za pomocą spektrometrii w podczerwieni (FT-IR), gdzie zgodnie z literaturą jako zakres obserwacji przyjęto pasma w okolicy 2250 cm⁻¹, które uznaje się za pasma rozciągające od nieprzereagowanych grup -NCO.

Kompozycje powłokowe otrzymano z wykorzystaniem zsyntetyzowanych biożywic oraz 3% masowych fotoinicjatora ((2,4,6-trimetylobenzoilo)fenylofosfinian etylu) i/lub inicjatora termicznego (nadtlenek benzoilu). Kompozycję nanoszono na szklane podłoże za pomocą aplikatora szczelinowego (120 μm). Filmy polimerowe utwardzano za pomocą promieniowania UV (w temperaturze pokojowej i światłem UV o natężeniu 200 mW/cm², w lampie UV, Aktiprint-mini 18-2, typ: UN50029, Technigraf GmbH) i/lub podwyższonej temperatury (100°C, suszarka ED56 Binder, BINDER GmbH, Tuttlingen, Niemcy).

Wyniki

W niniejszej pracy żywice uretanowo-akrylowe otrzymano po uwzględnieniu kilku czynników takich jak stosunek wsadu PDO do żywicy uretanowo-akrylowej zawierającej grupy izocyjanianowe, oligomery o różnej ilości nienasyconych grup funkcyjnych czy obecność

rozpuszczalnika, które wpływają na postęp reakcji addycji. Pozostałe parametry syntezy, tj. katalizator reakcji, dobrano na podstawie przeglądu literatury [4, 5] oraz kilku wstępnych przebiegów. Najlepsza okazała się ilość katalizatora wynosząca 0,0005% mas. w stosunku do masy reagentów, zaś jako optymalną temperaturę reakcji przyjęto 30°C. Zastosowanie wyższej temperatury lub zwiększonej ilości katalizatora znacznie przyspieszało przebieg syntezy, co utrudniało kontrolę procesu, w wyniku czego otrzymano częściowo żelowane produkty przypominające kleje.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że najwyższy stopień konwersji uzyskano odpowiednio dla zastosowania: fotoinicjatora (UV-PI) i było to 44%, fotoinicjatora i inicjatora (UV/T-PI/I) wynosił 34%, a w obecności inicjatora termicznego (T-I) tylko 13%. Najlepsze właściwości spośród utwardzonych powłok zaobserwowano w przypadku kompozycji żywicy i fotoinicjatora, miała największą twardość, połysk i najniższą wartość zażółcenia. Niezależnie od sposobu utwardzania wszystkie powłoki wykazywały doskonałą przyczepność do podłoża, co prawdopodobnie można przypisać dużej ilości grup hydroksylowych.

Tabela 1. Właściwości utwardzonych powłok otrzymanych z 2DB-UA z uwzględnieniem metody utwardzania

Próbka	DC _{max} ¹⁾ (%)	Twardość	Adhezja	Połysk(GU)	Zażółcenie
2DB-UA-UV-PI	44	65	0	100	3,70
2DB-UA-T-I	13	20	0	85	3,87
2DB-UA-UV/T-PI/I	34	45	0	92	3,95

(1) konwersja określona metodą RT-IR

Literatura

1. George A., Sanjay M.R., Srisuk R., Parameswaranpillai J., Siengchin S.: *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, **154**, 329.
2. Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T.: *Journal of Polymers and the Environment* 2002, **10(1)**, 19.
3. Niesbach A., Adams I, T.A., Lutze P.: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2013, **74**, 165.
4. Ghazali M., Evi T., Agus H. : *Macromolecular Symposia* 2015, **353**. 1.
5. Hu Y., Shang Q., Tang J., Wang C., Zhang F., Jia P., Zhou Y.: *Industrial Crops and Products* 2018, **117**, 295.

Mgr inż. Małgorzata Nowak: absolwentka Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie na kierunku technologia chemiczna, doktorantka Szkoły Doktorskiej ZUT, w ramach prowadzonych badań zajmuje się fotoreaktywnymi biożywicami, otrzymywaniem ich oraz badaniem właściwości fotoutwardzalnych powłok otrzymywanych na bazie żywic z surowców odnawialnych.

OPRACOWANIE NOWYCH WYDAJNYCH SYSTEMÓW FOTOINICJUJĄCYCH DO OTRZYMYWANIA Drukowanych 3D- VAT NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH OTRZYMYWANYCH NA DRODZE PROCESÓW FOTOPOLIMERYZACJI

Joanna Ortyl^{1,2,3}, Wiktoria Tomal¹, Dominika Krok¹, Karolina Gałuszka¹, Dawid Oksiuta¹, Paweł Niezgoda¹, Katarzyna Starzak¹

¹Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

²PhotoHiTech Ltd., ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348, Kraków

³Photo4Chem, ul. Lea 114, 30-349, Kraków

* joanna.ortyl@photohitech.com

Wstęp

Procesy polimeryzacji inicjowane światłem są obecnie jedną z najprężniej rozwijających się dziedzin na rynku chemicznym[1]. Znajdują one szerokie zastosowanie w powłokach, farbách czy lakierach, ale przede wszystkim w technologiach druku 3D. Procesy te posiadają liczne zalety, począwszy od ich wysokiej kinetyki, braku konieczności prowadzenia procesu w wysokiej temperaturze, niskiego zużycia energii, a skończywszy na braku konieczności stosowania rozpuszczalników [2]. To ostatnie, dzięki możliwości wykorzystania bezpiecznych dla człowieka źródeł światła typu Vis-LED, znacznie poszerza horyzont potencjalnych zastosowań w takich dziedzinach jak medycyna, stomatologia czy inżynieria tkankowa [3].

Problemem dostępnych na rynku inicjatorów procesów fotopolimeryzacji są ich niskie maksima absorpcji, oscylujące w zakresie ultrafioletu, co z kolei przekłada się na brak możliwości stosowania ich wraz z wysoce bezpiecznymi diodami Vis-LED. Aby przesunąć maksima absorpcji, stosuje się tzw. fotouczulacze. Ostatnimi czasy duże zainteresowanie wzbudzają nanomateriały, jakimi są kropki węglowe. Z racji na ich doskonałe właściwości spektroskopowe i długofalową charakterystykę widma absorpcji mogą być one zastosowane jako związki przesuwające widmo absorpcji[4, 5].

Część doświadczalna

W niniejszej pracy kropki węglowe na bazie kwasu cytrynowego zostały wykorzystane jako efektywne sensybilizatory soli jodonowych. Kropki, otrzymano z samego kwasu cytrynowego (CA-CDs) oraz z domieszką azotu (N-CA-CDs) i siarki (N, S-CA-CDs). Zostały one wykorzystane do badania kinetyki kationowej fotopolimeryzacji monomerów winylowych i epoksydowych oraz do wolnorodnikowej fotopolimeryzacji akrylanów, a także do hydrożeli.

Całość badań obejmowała syntezę odpowiednich kropek węglowych, proces oczyszczania, następnie opracowanie odpowiednich formułacji, a także skrupulatne badania od spektrofotometrii po wspomnianą kinetykę procesów fotopolimeryzacji. Na koniec przeprowadzono również eksperymenty w druku 3D dla układu inicjującego do drukowania materiałów hydrożelowych.

Wyniki

Niniejsze badania potwierdzają możliwość zastosowania kropek węglowych w układach inicjujących procesy fotopolimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia (ROP) jak również monomerów cyklicznych. Dodatkowo z powodzeniem przeprowadzono eksperymenty druku 3D z wykorzystaniem formułacji składających się z układów inicjujących z kropkami węglowymi. Stworzyło to niewątpliwie nowe możliwości w zastosowaniach nanomateriałów węglowych. Układy na bazie kropek węglowych domieszkowanych heteroatomami mają

również duży potencjał w zastosowaniach biomedycznych, w tym w wytwarzaniu materiałów hydrożelowych zarówno *in situ*, jak i poprzez druk 3D, z wykorzystaniem bezpiecznych źródeł światła w zakresie widzialnym.

Odkrycia te będą pomocne naukowcom w posuwaniu się naprzód i odkrywaniu ukrytego potencjału CD przy opracowywaniu nowych układów fotoinicjujących oraz w innych obszarach fotochemii, w tym w interdyscyplinarnych badaniach nad drukiem 3D, który jest jednym z kluczowych filarów Przemysłu 4.0.

Praca realizowana w ramach projektu OPUS „Nowe strategie projektowania i funkcjonalizacji kropek węglowych jako wielofunkcyjnych, dynamicznych, zielonych fotoinicjatorów i fotokatalizatorów uczestniczących w procesach fotopolimeryzacji” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN), nr umowy UMO-2021/41/B/ST5/04533.

Literatura

1. Glöckner P., Struck S., Jung T., Studer K.: *Radiation Curing: Coatings and Printing Inks* 2008, **3**, 73.
2. Fiedor P., Ortyl J.: *Materials* 2020, **13**, 2951.
3. Olmsted J.: *Journal of Physical Chemistry* 1979, **83**, 2581.
4. Bagheri A., Jin J.: *ACS Applied Polymer Materials* 2019, **1**, 593.
5. Layani M., Wang X., Magdassi S.: *Advanced Materials*, 2018, **30**, e1706344

Dr hab. inż. Joanna Ortyl, prof. PK: jest profesorem na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Jest również dyrektorem generalnym i współwłaścicielem firmy Photo HiTech Ltd., która specjalizuje się w opracowywaniu jednoskładnikowych kationowych fotoinicjatorów działających w świetle widzialnym. Stopień doktora nauk chemicznych (specjalność fotochemia) uzyskała w 2012 roku na Politechnice Krakowskiej. Ukończyła również kurs Master of Business Economics (MBE) w Haas School of Business na Uniwersytecie Kalifornijskim w Berkeley (USA). Pracowała jako Visiting Professor w grupie Prof. Jacques Lalevée w Institute de Science des Matériaux de Mulhouse w 2015, 2016 i 2019 roku. Za swoje badania otrzymała ponad 50 międzynarodowych i krajowych nagród.

NOWE JODONIOWE SYSTEMY FOTOINICJUJĄCE DO KATIONOWEGO DRUKU 3D-VAT

Filip Petko^{1,2*}, Mariusz Galek², Emilia Hola¹, Magdalena Jankowska¹, Joanna Ortyl^{1,2,3}

¹Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155, Kraków.

²Photo HiTech Sp. z o.o., Life Science Park, ul. Bobrzyńskiego 14, 30 348, Kraków.

³Photo4Chem Sp. z o.o., ul. Lea 114, 30-133, Kraków, Polska

*filip.petko@doktorant.pk.edu.pl

Wstęp

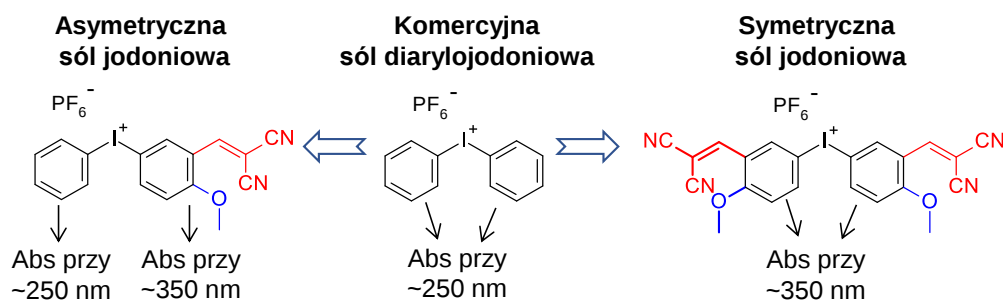
Druk 3D-VAT stanowi doskonałą alternatywę dla tradycyjnego przygotowywania polimerowych obiektów 3D, obniżając koszty, a także zwiększając rozdzielczość obiektów. Zastosowanie kationowego druku 3D-VAT jest jednak wciąż ograniczone przez szereg niedogodności takich jak brak odpowiednich fotoinicjatorów absorbujących w zakresie emisji źródeł światła stosowanych w drukarkach (ok. 405 nm) [1]. Większość powszechnie stosowanych soli jodoniowych to pochodne diarylowe zaproponowane przez Crivello w latach 70. Absorbują one słabo powyżej 300 nm i wymagają fotouczulaczy lub specjalnych źródeł światła, aby efektywnie zainicjować polimeryzację [2]. Dlatego też niezbędne jest opracowanie zaawansowanych soli jodoniowych, które absorbują w dłuższych falach. Muszą one również wydajnie generować superkwas.

Część doświadczalna

Druk 3D-VAT przeprowadzono przy użyciu drukarki LCD Anycubic Photon Mono X ze źródłem światła 405 nm (Anycubic, Shenzhen, Chiny). Do druku przygotowano eksperymentalne żywice zawierające do 2,0% mas. systemu fotoinicjującego oraz dwa monomery – eter diwinylowy glikolu dietylenowego i eter diwinylowy 1,4-cykloheksanodimetanolu – w stosunku 1:1. Natężenie światła padającego podczas drukowania wynosiło 16,0 mW·cm⁻², co zmierzono za pomocą miernika mocy PM160T-HP (Thorlabs Inc., Tampa, FL). Wydrukowane wzory zostały zaprojektowane przy użyciu oprogramowania Autodesk Fusion 360 i Chitubox 64. Przygotowane obiekty 3D obserwowano przy użyciu numerycznego mikroskopu optycznego DSX-HRSU (OLYMPUS Corporation).

Wyniki

Nowy innowacyjny projekt chromoforów pozwala na otrzymanie soli jodoniowych w sposób selektywny, co było wcześniej niemożliwe w przypadku bardziej wyrafinowanych chromoforów [3]. Ponadto zastosowany projekt pozwolił uzyskać pierwsze symetryczne sole jodoniowe wyposażone w chromofor o rozbudowanej strukturze z podwójnym wiązaniem (rys. 1) [4]. Taki postęp w strukturze soli jodonowych pozwolił na uzyskanie związków o doskonałych właściwościach absorpcyjnych sięgających w zakres widzialny. Nowe sole jodoniowe są w stanie wydajnie fotolizować polimeryzację kationową przy naświetlaniu diodami LED 365 nm i 405 nm oraz mogą fotoinicjować proces kationowej polimeryzacji takich monomerów jak epoksydy i etery winylowe.



Rys. 1. Nowe fotoinicjatory jodoniowe wyposażone w chromofor benzylidenowy.

Taka konstrukcja prowadzi do znacznej poprawy właściwości fotoinicjujących, dzięki czemu opracowane sole mogą być wykorzystywane w tak zaawansowanych zastosowaniach jak kationowy druk 3D-VAT, pozwalając uzyskać wydruki o rozdzielczości przewyższającej te uzyskane przy pomocy komercyjnych systemów fotoinicjujących (rys. 2).



Rys. 2. Wydruki uzyskane w technologii 3D-VAT z wykorzystaniem opracowanych fotoinicjatorów jodoniowych.

Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego nr 2021/41/N/ST5/04454 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura

1. Ligon S.C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R.: *Chemical Reviews* 2017, **117**, 10212.
2. Crivello J.V., Lam J.H.W.: *Macromolecules* 1977, **10**, 1307.
3. Petko F., Galek M., Hola E., Popielarz .R., Ortyl J.: *Macromolecules* 2021, **54**, 7070.
4. Petko F., Galek M., Hola E., Topa-Skwarczyńska M., Tomal W., Jankowska M. et al. : *Chemical Materials* 2022; **92**:10077.

Mgr Filip Petko: doktorant Szkoły Doktorskiej Politechniki Krakowskiej, uczestnik programu Doktorat Wdrożeniowy IV edycji, w którego ramach realizuje badania z zakresu rozwoju nowych jednoskładnikowych systemów fotoinicjujących opartych o sole jodoniowe wyposażone w zaawansowane chromofory. Kierownik projektu Preludium 20, którego przedmiotem jest opracowanie nowych fotoinicjatorów do kationowego druku 3D-VAT. Zainteresowania badawcze skupiają się wokół projektowania i syntezy nowych związków hiperwaleńtne go jodu znajdujących zastosowanie w fotoinicjacji polimeryzacji kationowej takich monomerów jak etery winylowe, epoksydy, oksetany i etery glicydylowe oraz zastosowanie technik spektroskopowych w analizie fotoreaktywności tych związków.

MEMBRANY FILTRACYJNE Z MODYFIKOWANEGO PET

Paulina Rajewska^{1,2*}, Paweł Parzuchowski², Jolanta Janiszewska¹

¹*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji, Centrum Biogospodarki i Ekoinnowacji, Grupa Badawcza Biotechnologii Przemysłowych, ul. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom*

²*Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii i Technologii Polimerów, ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa*

*paulina.rajewska@itee.lukasiewicz.gov.pl

Wstęp

Technologie filtracji membranowej należą do grupy technik rozdzielania mieszanin, które ze względu na małą energochłonność i fizyczną podstawę rozdziału są z powodzeniem wykorzystywane w procesach produkcyjnych, w szczególności do oczyszczania ścieków i uzdatniania wody [1]. Szczególne znaczenie dla przebiegu procesu filtracji membranowej ma membrana – przegroda oddzielająca dwa płyny (ciecze i/lub gazy) i stanowiąca barierę dla składników rozdzielanych roztworów.

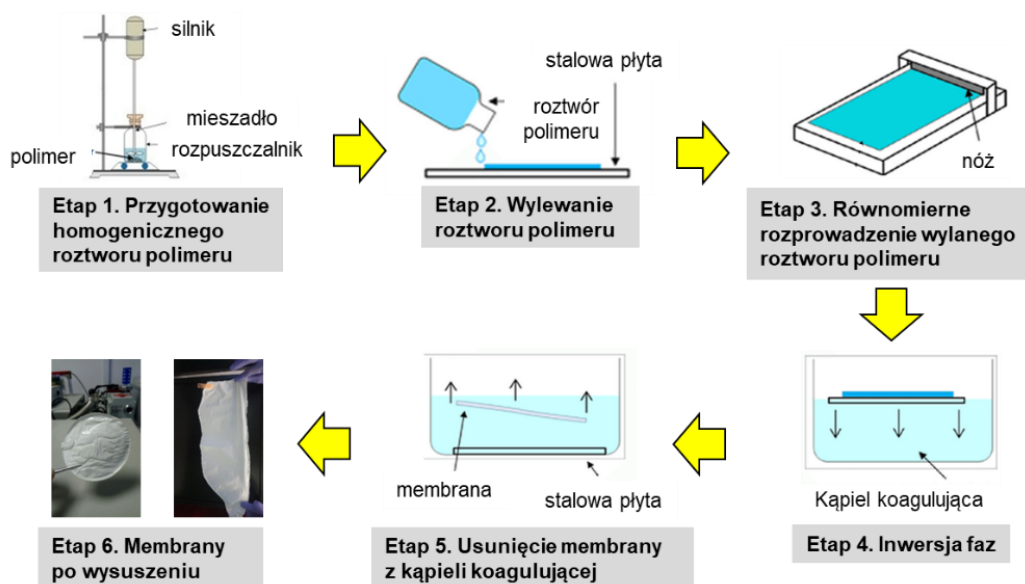
Ze względu na dynamiczny rozwój materiałów polimerowych oraz możliwość ich stosowania w szerokim zakresie warunków eksploatacji najczęściej w przemyśle wykorzystuje się porowate membrany wytworzone z takich materiałów jak: PES (polieterosulfon), PVP (poliwinylpirolidon), PAN (poliakrylonitryl), PTFE (poli(tetrafluoroetylen)), PA (poliamid) czy CA (octan celulozy) [2]. Hydrofobowe właściwości tych materiałów czynią jednak wytwarzaną membranę podatną na sorpcję zanieczyszczeń organicznych z separowanych roztworów (zjawisko *foulingu*). Jest to problem, który w największym stopniu limituje użyteczność polimeru jako materiału do wytwarzania membran filtracyjnych z przeznaczeniem do zastosowania w procesach ciśnieniowych, ponieważ w znacznym stopniu ogranicza „żywołność membrany” [3]. Z tego względu aktualnie prowadzone badania membran filtracyjnych ukierunkowane są na poszukiwanie nowych, konkurencyjnych i tanich rozwiązań materiałowych o pożądanych właściwościach separacyjnych. Odpowiedzią na to wyzwanie mogą być membrany z łatwo dostępnego politereftalanu etylenu (PET), który charakteryzuje się odpowiednią odpornością chemiczną i mechaniczną przy zachowaniu niezbędnej elastyczności. Pomimo wielu zalet PET istnieją ograniczenia w jego zaadoptowaniu do stosowanych metod wytwarzania membran, tj. elektroprzędzenia i inwersji faz.

Część doświadczalna

Na skalę przemysłową membrany polimerowe często wytwarzane są metodą mokrej inwersji faz, w której wykorzystywana jest różnica rozpuszczalności poszczególnych substancji w trójskładnikowym układzie polimer – rozpuszczalnik – nierozpuszczalnik. Polimer rozpuszczany jest w mieszającym się z wodą rozpuszczalniku organicznym. Z przygotowanego roztworu membranotwórczego formowana jest cienka błona polimerowa, która po zanurzeniu w kąpieli koagulującej wytrącana jest w postaci membrany polimerowej (rys. 1).

Parametrami, które w największym stopniu decydują o strukturze formowanej membrany, a tym samym o jej właściwościach, są: rodzaj i stężenie polimeru oraz szybkość wylewania i grubość uzyskanego filmu. Najistotniejszym warunkiem wystąpienia inwersji faz jest mieszanie się rozpuszczalnika polimeru z nierozpuszczalnikiem (kąpiel koagulująca). Wykorzystanie PET do wytwarzania membran tą techniką nie jest dobrze poznane. Główną przyczyną jest wysoka odporność chemiczna polimeru utrudniająca znalezienie

rozpuszczalnika (lub mieszaniny rozpuszczalników), który będzie mieszał się z wodą. Powszechnie stosowane rozpuszczalniki dla PET (takie jak: kwas trifluorooctowy / dichlorometan, chloroform, fenol czy m-krezol) są silnie toksyczne, co wyklucza ich powszechne zastosowanie w przemyśle.



Rys. 1. Schemat procesu mokrej inwersji faz

Wyniki

W dążeniu do wyeliminowania toksycznych rozpuszczalników i wytworzenia membrany z PET metodą mokrej inwersji faz zaproponowano zmianę właściwości PET poprzez chemiczną modyfikację łańcucha polimerowego w celu zwiększenia hydrofilowości polimeru. Depolimeryzację łańcucha PET przeprowadzono na drodze glikolizy. W reakcji transestryfikacji, do struktury polimeru, wprowadzano diolowe grupy funkcyjne.

W pracy przedstawiono koncepcję modyfikacji struktury PET oraz wytwarzania z uzyskanego materiału membran filtracyjnych z zastosowaniem metody mokrej inwersji faz.

Literatura

1. Figoli A., Criscuoli A.: "Sustainable Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment" [w:] *Green Chemistry and Sustainable Technology*, Springer, 2017.
2. Wang P., Ma J., Shi F., Ma Y., Wang Z., Zhao X.: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013, **52**, 31.
3. Alresheedi M.T., Barbeau B., Basu O.D.: *Separation and Purification Technology* 2019, **209**, 452.

Mgr inż. Paulina Rajewska: w 2013 roku ukończyła studia na Wydziale Materiałoznawstwa Technologii i Wzornictwa na Uniwersytecie Technologiczno-Humanistycznym w Radomiu. Laureatka Stypendium MNiSzW za wybitne osiągnięcia na rok akademicki 2012/2013. Od 2013 roku jest pracownikiem Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Technologii Eksploatacji w Radomiu, gdzie realizuje prace badawcze dotyczące m.in.: optymalizacji parametrów oczyszczania wód i ścieków z zastosowaniem technik membranowych oraz opracowywania systemów zamykania obiegów wód technologicznych w procesach przemysłowych. W 2022 roku rozpoczęła realizację doktoratu wdrożeniowego w Szkole Doktorskiej Politechniki Warszawskiej, na Wydziale Chemicznym, w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów. Praca dotyczy wytwarzania polimerowych membran filtracyjnych techniką mokrej inwersji faz, z poli(tereftalanu etylenu) zmodyfikowanego funkcyjnymi podstawnikami.

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE, ELEKTRYCZNE ORAZ ABSORPCYJNE KOMPOZYTÓW TPU Z DODATKIEM KRZEMIONEK ORAZ SIT MOLEKULARNYCH NA BAZIE ZEOLITÓW JAKO POTENCJALNE MATERIAŁY DO ZASTOSOWAŃ W KABŁACH PODMORSKICH

Leszek Resner^{1*,2}, Sandra Paszkiewicz¹, Marek Zenker³, Elżbieta Piesowicz¹, Iga Korczyńska²

¹Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki,
al. Piastów 19, 70-310 Szczecin

²Tele-Fonika Kable S.A., Zakład Bydgoszcz, ul. Fordońska 152, 85-957 Bydgoszcz

³Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Katedra Wysokich Napięć i Elektroenergetyki
ul. Sikorskiego 37, 70-313 Szczecin

*rl50248@zut.edu.pl

Wstęp

Szacuje się, że do roku 2030 skumulowany roczny wskaźnik wzrostu dla popytu na podmorskie kable wyniesie w granicy od 12% do 14% [1]. Związane jest to przede wszystkim z intensywnym rozwojem morskich farm wiatrowych [2]. Innowacyjne farmy offshorowe, np. z zastosowaniem pływających turbin wiatrowych, wymagają stosowania kabli o specjalnych konstrukcjach, np. tzw. kabli dynamicznych [3]. Badania przedstawione w tej pracy koncentrują się nad wykorzystaniem kompozytów na bazie termoplastycznego poliuretanu z takimi dodatkami jak krzemionka oraz sita molekularne na bazie zeolitu. Połączenie takich funkcji jak odporność na pękanie i rozrywanie oraz wysoka elastyczność ze zwiększonymi właściwościami absorpcyjnymi będzie testowane w aplikacji powłok kablowych [4].

Część doświadczalna

Do sporządzenia kompozytów zastosowano TPU na bazie polieteru (Elastollan® 1185A10, BASF Corporation, Wyandotte, Michigan, o wartości MFI <20 g/10 min (przy 190°C/21,6 kg). W celu modyfikacji właściwości absorpcyjnych dodano dwa rodzaje krzemionki: (1) Strącany, syntetyczny, amorficzny dwutlenek krzemu (krzemionka, mSiO₂ PERKASIL® KS 408, GRACE GmbH & Co. KG, Worms, Niemcy), o wielkości cząstek < 75 µm, oraz (2) nanokrzemionka nSiO₂, (NANOSHEL UK Ltd, Cheshire, UK, o średniej wielkości cząstek 60–70 nm, czystość 99,9%. Trzeci dodatek to zeolit typu A, UOP L-Powder (UOP LLC, Des Plaines, USA), sita molekularne, prostopadłościennie, wielkość cząstek 5–10 µm. Kompozyty wykonano na przeciwbieżnej wylączarce dwuślimakowej, wyposażonej w system dozowników grawimetrycznych (LSM30 Leistritz, Niemcy). Przygotowano kompozyty z zawartością napelniaczy 2,5%, 5,0% i 7,0%. Dodatkowo przygotowano kompozyty hybrydowe, mieszając PERKASIL z proszkiem L-Powder w składzie 2,5% i 3,5% każdy, całkowity udział napelniacza 5% i 7%. Z tak przygotowanych granulatów przygotowano: próbki do badań wytrzymałościowych (typ A3, ISO 37) oraz na prasie hydraulicznej płytki o wymiarach 100 x 100 x 10 mm do badań elektrycznych. Właściwości wytrzymałościowe kompozytów mierzono zgodnie z ISO 527 przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron 3365 (Illinois Tool Works Inc., USA), z głowicą obciążeniową 1 kN i tensometrem dotykowym. Badania nasiąkliwości otrzymanych kompozytów przeprowadzono w zimnej i wrzącej wodzie zgodnie z ASTM D570. W celu ustalenia wpływu napelniaczy na właściwości elektryczne TPU wykonano badania rezystywności oraz wytrzymałości elektrycznej.

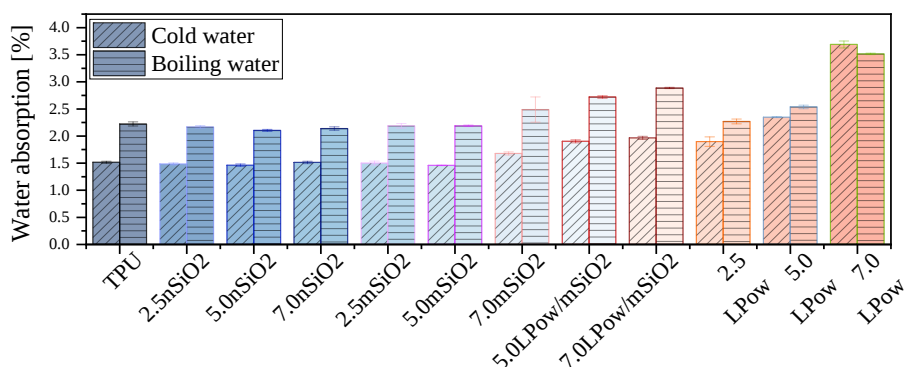
Wyniki

Parametry wytrzymałościowe zarejestrowane podczas próby statycznego rozciągania przedstawiono w tabeli 1. Zaobserwowano wyraźny wpływ dodatku L-Powder na właściwości TPU. Odnotowano dwukrotnie zwiększony moduł odkształcalności liniowej, dużo niższe wydłużenie oraz naprężenie przy granicy plastyczności.

Tabela 1. Wyniki właściwości mechanicznych: E – Moduł Younga, σ_y – naprężenie przy max wydłużeniu ϵ_b – wydłużenie przy zerwaniu

	TPU	2,5nSiO ₂	5,0nSiO ₂	7,0nSiO ₂	2,5mSiO ₂	5,0mSiO ₂	7,0mSiO ₂	5,0LPow/ mSiO ₂	7,0LPow/ mSiO ₂	2,5LPow	5,0LPow	7,0LPow
E [MPa]	21.3	19.2	16.7	14,7	19.1	12.9	37.3	73.0	79.1	73.4	62.0	75.9
σ_y [MPa]	38.4	39.2	37.9	32.1	38.8	35.5	12.7	12.0	10.3	9.3	6.8	6.0
ϵ_b [%]	613.9	605.3	679.9	633.4	644.5	679.2	639.8	470.9	450.3	92.2	53.7	33,1

Największy wpływ na zwiększenie właściwości absorpcyjnych TPU wykazały sita molekularne UOP L-Powder. Już 5% dodatek spowodował zwiększenie chłonności o ponad 60% w wodzie zimnej, a dodatek w ilości 7% ponad dwukrotnie. Nasiąkliwość w wodzie zimnej oraz gorącej przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Wykres współczynnika absorpcji wody zimnej i gorącej dla badanych kompozytów

Wyniki badań elektrycznych wyraźnie wskazują, że wraz ze wzrostem udziału dodatku L-Powder w kompozycie znacząco spada wytrzymałość elektryczna (dwukrotnie), natomiast dodatki krzemionki nie mają aż tak znaczącego wpływu.

Praca realizowana w ramach projektu doktorat wdrożeniowy.

Literatura

1. The World's Largest Offshore Wind Farm – Dogger Bank Wind Farm, <https://doggerbank.com/>, [dostęp 06.04.2023].
2. Gonzalez-Rodriguez A.G.: *Energy Sustainable Development* 2017, 37, 10.
3. Sonerud B., Eggertsen F., Nilsson, S., Furuheim, K.M., Evenset, G.: *Material considerations for submarine high voltage XLPE cables for dynamic applications*. In Proceedings of the 2012 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena; IEEE, 2012.
4. Resner, L.; Paszkiewicz, S.: *Energies* 2021, 14.
- 5.

Mgr inż. Leszek Resner: doktorant wdrożeniowy w dyscyplinie inżynieria materiałowa na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki ZUT. Moje badania głównie koncentrują się nad modyfikowaniem kopolimerów bloków w celu ich zastosowania do nowych konstrukcji kabli podmorskich. Na co dzień zatrudniony w firmie Tele-Fonika Kable S.A. Zarówno w pracy naukowej, jak i zawodowej ukierunkowany na szukanie rozwiązań komercyjnych, stara się łączyć innowacyjność i naukę z biznesem.

CIECZE GŁĘBOKO EUTEKTYCZNE NA BAZIE CHLORKU CHOLINY JAKO PLASTYFIKATOR I SUBSTANCJA CZYNNA W FILMACH CHITOZANOWYCH

Karolina Rolińska, Ewelina Jakubowska, Małgorzata Żmienieko, **Katarzyna Łeczycka-Wilk***

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej im. Profesora Ignacego Mościckiego ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

*katarzyna.leczycka-wilk@ichp.lukasiewicz.gov.pl

Wstęp

Problem, z którym boryka się obecnie cały świat, dotyczy znacznego wzrostu ilości odpadów lekkich, takich jak tworzywa sztuczne i opakowania jednorazowego użytku [1]. Na szczęście świadomość ekologiczna konsumentów rośnie z roku na rok i materiały biodegradowalne zyskują na znaczeniu [2]. Znakomitą alternatywą dla tworzyw sztucznych jest chitozan (Ch), który jest polimerem biodegradowalnym, nietoksycznym, bioaktywnym, ma właściwości powlekające i błonotwórcze oraz jest pozyskiwany ze źródeł odnawialnych [3]. Posiada on również aktywność przeciwdrobnoustrojową [4]. Te cechy sprawiają, że jest on obiecującym materiałem do zastosowań w przemyśle opakowaniowym. Jednak ze względu na słabe właściwości mechaniczne kompozycje na bazie chitozanu wymagają zastosowania plastyfikatora [5]. W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie rozpuszczalnikami głęboko eutektycznymi (DES), ponieważ są przyjazne dla środowiska i pochodzą z zasobów odnawialnych [6].

Część doświadczalna

Badania były skoncentrowane na syntezie nowych filmów chitozanowych wytwarzanych przy użyciu techniki odlewania. Jako plastyfikator zastosowano rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (DES) utworzone z chlorku choliny i różnych donorów wiązań wodorowych. Struktury i właściwości otrzymanych filmów chitozanu i Ch/DES zbadano za pomocą spektroskopii FT-IR, SEM, testów pęcznienia, WVTR, TGA, testów mechanicznych. Ponadto określono aktywność przeciwdrobnoustrojową.

Wyniki

Potwierdzono, że wprowadzenie cieczy głęboko eutektycznych do matrycy polimerowej poprawia elastyczność otrzymanych filmów, osiągając wartości do $210 \pm 17\%$. Otrzymane folie Ch/DES wykazywały właściwości mechaniczne porównywalne z konwencjonalnym polietylenem (np. wytrzymałość na rozciąganie do 26 MPa). Wykazano również wyższą przepuszczalność pary wodnej (WVTR) w porównaniu z filmami natywnymi. Stwierdzono, że dodatek głębokiej cieczy eutektycznej do filmu Ch prowadzi do opóźnienia rozwoju grzybów / pleśni. Największą aktywność przeciwwgrzybiczą wykazały folie plastyfikowane mieszaniną chlorku choliny i kwasu cytrynowego. W tym przypadku czas do pojawienia się pleśni na próbkach chleba został imponująco wydłużony z 4 dni (dla chleba zapakowanego w polietylen) do 33 dni. Dlatego zsyntetyzowane folie uplastycznione DES wydają się być obiecującymi materiałami stosowanymi do powlekania żywności i w przemyśle opakowaniowym, otrzymywanymi zgodnie z zasadami zielonej chemii.

Literatura

1. Borg K. et al.: *Journal of Cleaner Production* 2022, 131077.
2. Moshood T.D. et al.: *Cleaner Engineering and Technology* 2022, 100404.

3. Mujtaba M. et al.: *International Journal of Biological Macromolecules* 2019, **121**, 889.
4. Hosseinnjad M., Jafari S.M.: *International Journal of Biological Macromolecules* 2016, **85**, 467.022.
5. Jakubowska E. et al.: *Carbohydrate Polymers* **2021**, 255, 117527.
6. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S.: *Chemical Reviews* 2014, **114**, 11060.

Dr Katarzyna Łęczycka-Wilk: Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej. Ekspert w zakresie polimerów biodegradowalnych, chemii medycznej i chemii supramolekularnej; w 2019 r. otrzymała stopień doktora nauk chemicznych w Instytucie Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk; kierownik grantu Preludium 10, kierownik grantów Euronanomed III, współautor 7 publikacji i 2 zgłoszeń patentowych.

PRZETWÓRSTWO KOMPOZYCJI POLIMEROWYCH NA BAZIE SKROBI W PROCESIE WYTŁACZANIA

Waldemar Sadurski, **Justyna Ostrowska***, Piotr Tyński, Magdalena Paluch, Karolina Sołtan, Olga Wrona

¹*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntezy Chemicznych, Aleja Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A, 24-110 Puławy*

* justyna.ostrowska@ins.lukasiewicz.gov.pl

Wstęp

Zgodnie z założeniami neutralnej klimatycznie gospodarki o obiegu zamkniętym tworzyw polimerowych stopniowo wprowadzane są ograniczenia powszechnego wykorzystywania tradycyjnych tworzyw sztucznych w niektórych zastosowaniach (cienkie folie, przedmioty jednorazowego użytku). Materiały biodegradowalne otrzymywane z wykorzystaniem surowców pochodzenia roślinnego częściowo zmniejszają uzależnienie od surowców kopalnych, a w przypadku odpowiedniej segregacji i świadomości społecznej mogą z powodzeniem znaleźć zastosowanie w sektorze opakowań.

Skrobia jest naturalnym polimerem, z którego w procesie wytłaczania w obecności plastifikatorów można otrzymać materiał termoplastyczny. W celu poprawy właściwości skrobia termoplastyczna może być modyfikowana i przetwarzana za pomocą standardowych urządzeń stosowanych w przetwórstwie tworzyw termoplastycznych. Powszechną metodą modyfikacji materiałów skrobiowych jest otrzymywanie kompozycji z poliestrami biodegradowalnymi [1, 2]. W porównaniu do tradycyjnych tworzyw polimerowych przetwórstwo biodegradowalnych kompozycji na bazie skrobi jest utrudnione między innymi ze względu na większą wrażliwość na temperaturę oraz wilgotność. Odpowiednio przygotowane kompozycje na bazie skrobi po optymalizacji procesu wytłaczania mogą być wykorzystane do otrzymywania folii metodami stosowanymi w przemyśle takimi jak wytłaczanie z rozdmuchem oraz wytłaczanie folii płaskiej [3].

Część doświadczalna

Materiały skrobi termoplastycznej (TPS) w postaci granulatów otrzymano w procesie wytłaczania przy optymalnej zawartości plastifikatorów. Następnie przygotowano mieszanki skrobi termoplastycznej z polilaktydem (PLA) za pomocą wylączarki dwuślimakowej. Otrzymano kompozycje skrobiowo-poliestrowe o zawartości do 80% wag skrobi termoplastycznej. Wyznaczono wskaźniki szybkości płynięcia uzyskanych granulatów. W kolejnych etapach badań z przygotowanych materiałów otrzymano folie w skali wielkolaboratoryjnej metodami wytłaczania z rozdmuchem oraz wytłaczania głowicą płaską „cast”. Przeprowadzono badania właściwości mechanicznych otrzymanych folii. Arkusze folii otrzymane metodą wytłaczania głowicą płaską poddano próbom termoformowania próżniowego.

Wyniki

Proces wytłaczania folii metodą rozdmuchiwania z kompozycji skrobia termoplastyczna / polilaktyd po optymalizacji przebiegał stabilnie przy zawartości TPS do 70% wag. Zwiększenie udziału składnika skrobiowego skutkuje narastaniem trudności w stabilizacji procesu.

Metodą wytłaczania głowicą płaską „cast” otrzymano folie z kompozycji skrobia termoplastyczna / polilaktyd o zawartościach TPS od 50% wag do 80% wag. Proces wytłaczania przebiegał stabilnie niezależnie od użytej proporcji wagowej substratów. Otrzymano gładkie, jednorodne folie również w przypadku materiałów, dla których nie udało się uzyskać stabilnego balona folii podczas wytłaczania metodą rozdmuchu. Folie o grubości powyżej 350 µm wykazały właściwości odpowiednie do termoformowania.

Projekt pn. „Opracowanie technologii otrzymywania nowych biodegradowalnych materiałów polimerowych na bazie skrobi termoplastycznej przeznaczonych do wytwarzania folii” (nr LIDER/36/0198/L-10/18/ NCBR/2019) jest finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu LIDER X.

Literatura

1. Beluci N.C.L., Santos J., Carvalho F.A., Yamashita F.: *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* 2023, **5**, 100274.
2. Jariyasakoolroj P., Supthanyakul R., Laobuthee A. et al.: *International Journal of Biological Macromolecules* 2021, **182**, 1238.
3. Yoksan R., Dang K.M.: *International Journal of Biological Macromolecules* 2023, **231**, 123332.

Dr inż. Justyna Ostrowska: kierownik Grupy Badawczej Tworzywa Biodegradowalne w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Nowych Syntez Chemicznych. W Ł-INS realizuje badania dotyczące otrzymywania nowoczesnych tworzyw na bazie surowców odnawialnych, w tym jako kierownik Projektu Lider X Edycja. Stopień doktora w dziedzinie nauk chemicznych uzyskała na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Trzykrotnie nagradzana za wyróżnioną rozprawę doktorską w Konkursie Innowator Mazowsza VII, XVII Edycji Konkursu Fiata oraz Giovanni Agnelli Award 1st Edition. Stypendystka dwóch projektów systemowych Samorządu Województwa Mazowieckiego. Współautorka publikacji naukowych oraz patentów z zakresu chemii i technologii polimerów. Laureatka Polskiej Nagrody Inteligentnego Rozwoju 2020 w kategorii Naukowiec Przyszłości.

MODYFIKACJA POLIDIMETYLOSILOKSANU NAPEŁNIACZAMI BIOAKTYWNYMI

Sara Sarraj*, Małgorzata Szymiczek

¹*Katedra Mechaniki Teoretycznej i Stosowanej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18A, 44-100, Gliwice*

*sara.sarraj@polsl.pl

Wstęp

W przeciwieństwie do innych materiałów polimerowych silikon posiada unikalne właściwości takie jak elastyczność w szerokim zakresie temperatur, stabilność chemiczna, przepuszczalność gazów i leków oraz niskie napięcie powierzchniowe [1]. Jednak materiały te charakteryzują się niskimi właściwościami przeciwdrobnoustrojowymi, przez co są podatne na kolonizację przez bakterie lub grzyby i tworzenie opornych biofilmów. Ciągły postęp w inżynierii materiałowej zaowocował opracowaniem wysokowydajnych, wielofunkcyjnych materiałów o właściwościach biobójczych. Jest to ważne z punktu widzenia zastosowań medycznych, ale również przemysłowych, gdzie proces dezynfekcji jest utrudniony lub niemożliwy. W literaturze można spotkać wiele prac, w których udowodniono pozytywny wpływ dodatków nieorganicznych (np. nanocząstki srebra) na aktywność antybakteryjną silikonu [2]. Niemniej jednak takie modyfikacje wymagają czasochłonnego i kosztownego przygotowania napelniaczy przed ich wprowadzeniem. Aktualnie uwaga naukowców skupia się na opracowaniu kompozytów napełnionych dodatkami pochodzenia naturalnego, co wiąże się z mniejszymi kosztami wytwarzania, a także z troską o środowisko naturalne. Mając to na uwadze, celem pracy było opracowanie technologii wytwarzania kompozytów na podstawie polidimetylosiloksanu (PDMS) modyfikowanych napelniaczami nieorganicznymi i bogatymi w polifenole napelniaczami organicznymi oraz określenie wpływu dodatków na wybrane własności mechaniczne, fizykochemiczne i biologiczne.

Część doświadczalna

Osnową do kompozytów był sieciujący w procesie poliaddycji polidimetylosiloksan Dragon Skin™ 30. Jako modyfikatory wytypowano dwa organiczne napelniacze, tymianek i szałwię, oraz dwa nieorganiczne, masterbache firmy Smart Nanotechnologies, zawierające 10% srebra i 10% miedzi. Napelniacze zostały wprowadzone do osnowy w stosunku wagowym 10 wt.%. Kompozyty przygotowano metodą grawitacyjnego odlewania i odpowietrzono. Materiały sieciowały w temperaturze pokojowej przez 24 h, a następnie kondycjonowano je w temperaturze $80 \pm 2^\circ\text{C}$ przez 2 h. Kompozyty poddano badaniom gęstości, twardości, odbojności, wytrzymałości na rozciąganie i aktywności przeciwdrobnoustrojowej.

Wyniki

Opracowane kompozyty wykazują różne tendencje w zależności od pochodzenia napelniaczy (organiczne / nieorganiczne). Gęstość kompozytów napełnionych tymiankiem i szałwią nieznacznie się zmieniła w porównaniu do materiału referencyjnego, natomiast pozostałe kompozyty wykazały znacznie wyższą gęstość. Odwrotną sytuację obserwuje się w przypadku twardości i odbojności. Naprężenie przy zerwaniu dla opracowanych kompozytów zmniejszyło się w porównaniu do PDMS, przy czym większy spadek obserwuje się w przypadku materiałów z dodatkami nieorganicznymi. W przypadku wydłużenia przy zerwaniu jedynie kompozyt z szałwią wykazuje wyższe wartości niż materiał referencyjny, a pozostałe niższe. Podobnie do naprężenia przy zerwaniu – kompozyty z napelniaczami organicznymi wykazują niższe wartości niż te z napelniaczami organicznymi. Badanie

aktywności antybakteryjnej na dwóch szczepach bakteryjnych (*S. aureus* i *E. coli*) wykazują, że modyfikowany PDMS napełniaczami organicznymi wykazuje silne działanie antybakteryjne przeciw *S. aureus*. Niemniej jednak żaden materiał nie wykazał działania antybakteryjnego przeciw *E. coli*. Podsumowując, przeprowadzone badania udowodniły korzystny wpływ stosowania ziół jako organiczne napełniacze na właściwości przeciwdrobnoustrojowe polidimetylosiloksanu, zachowując tym samym wymagane własności użytkowe.

Literatura

1. Curtis J., Colas A.: *Medical Applications of Silicones. In Biomaterials Science: An Introduction to Materials*, Academic Press, Waltham 2013.
2. Meran Z., Besinis A., De Peralta T., Handy R.D.: *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials* 2017, **106**, 1038.

Mgr inż. Sara Sarraj: jest absolwentką Wydziału Inżynierii Biomedycznej, gdzie ukończyła pierwszy i drugi stopień na kierunku inżynieria biomedyczna, ze specjalnością, odpowiednio, inżynieria wyrobów medycznych oraz inżynieria wytwarzania implantów, sprzętu szpitalnego i rehabilitacyjnego. Aktualnie jest doktorantką na Politechnice Śląskiej na trzecim roku. W ramach działalności naukowej zajmuje się modyfikacją polimerów dodatkami organicznymi oraz badaniem wpływu napełniaczy na własności mechaniczne, fizykochemiczne i biologiczne kompozytów. Główny kierunek badań stanowią biomateriały, ale również biokompozyty dla zastosowań przemysłowych, gdzie ważnym aspektem jest biodegradacja przy jednoczesnym zachowaniu pierwotnych własności użytkowych.

ROZPUSZCZALNOŚĆ SKROBI WYSOKOAMYLOZOWEJ W CIECZY GŁĘBOKO EUTEKTYCZNEJ NA BAZIE KWASU JABŁKOWEGO

Dorota Skowrońska*, Katarzyna Wilpiszewska

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych, ul. Pułaskiego 10, 70-322, Szczecin

*dorota.skowronska@zut.edu.pl

Wstęp

Skrobie w zależności od pochodzenia roślinnego różnią się właściwościami fizykochemicznymi. Wynika to m.in. z innej wielkości granul oraz stosunku amylozy do amylopektyny. Liniowa amyloza i rozgałęziona amylopektyna to dwa rodzaje makrocząsteczek tworzących granule skrobiowe [1]. Skrobie o zwiększonej zawartości amylozy charakteryzują się większą wytrzymałością termiczną, wyższymi temperaturami żelowania i odpornością na działanie amylolitycznych enzymów, przez co nazywa się je skrobiami opornymi [2].

Skrobia natywna nie może być formowana technikami typowymi dla tworzyw termoplastycznych (m.in. prasowanie, wtrysk, wytłaczanie), co ogranicza możliwość wykorzystania jej do produkcji tworzyw biodegradowalnych. Obniżenie temperatury przemian fazowych można uzyskać poprzez dodatek tzw. plastyfikatorów. To małowcząsteczkowe substancje, których obecność skutkuje obniżeniem wartości temperatury zeszklenia i topnienia, a także stopnia krystaliczności polimeru [3].

Ciecze głęboko eutektyczne (ang. *deep eutectic solvent* – DES) są stosunkowo nową grupą rozpuszczalników. To zazwyczaj dwuskładnikowe mieszaniny tzw. donora i akceptora wiązania wodorowego. Nazwa wynika z faktu, że po zmieszaniu składników w odpowiednich stosunkach molowych dochodzi do „głębokiego” spadku temperatury topnienia (T_m) układu, przez co T_m mieszaniny jest znacząco niższa od temperatur topnienia substancji ją tworzących. DES charakteryzują się małą lotnością, odpornością termiczną i prostotą otrzymania [4].

W pracy zbadano rozpuszczalność skrobi wysokoamylozowej w cieczy głęboko eutektycznej składającej się z chlorku choliny i kwasu jabłkowego.

Część doświadczalna

Ciecz głęboko eutektyczną otrzymano poprzez mieszanie chlorku choliny z kwasem jabłkowym (w stosunku molowym 1:1) w podwyższonej temperaturze (80°C) do uzyskania jednorodnej, klarownej cieczy. Zastosowano skrobię wysokoamylozową (ok. 70% amylozy, Hylon VII, Ingredion). Mieszaniny skrobiowe zawierały różny udział wagowy DES (liczone na masę suchej skrobi). Zbadano rozpuszczalność skrobi w DES w temperaturze 110, 120 i 130°C. Wpływ traktowania termicznego zbadano również z wykorzystaniem widm w podczerwieni (FTIR-ATR) i dyfraktogramów (XRD).

Wyniki

Zastosowana ciecz głęboko eutektyczna w podwyższonej temperaturze jest rozpuszczalnikiem skrobi wysokoamylozowej. Badania XRD potwierdziły zmniejszenie udziału fazy krystalicznej polisacharydu, co oznacza, że DES wykazuje zdolność do wnikania w obszary krystaliczne. Zaobserwowano jednakże oznaki degradacji skrobi po traktowaniu DES.

Literatura

1. Leszczyński W.: *Zeszyty problemowe postępów nauk rolniczych* 2004, **500**, 69.

2. BeMiller J., Whistler R.: *Starch. Chemistry and Technology*, Academic Press, 2009.
3. Nafchi A.M., Moradpour M., Saeidi M. et al.: *Starch / Stärke* 2013, **65**, 61.
4. Hansen B.B., Spittle S., Chen B. et al.: *Chemical Reviews* 2021, 121, 1232.

Mgr inż. Dorota Skowrońska: absolwentka Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Tytuł magistra uzyskała w 2020 r. na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej. Obecnie realizuje pracę doktorską w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych w Szkole Doktorskiej ZUT.

PARAMETRY WARUNKUJĄCE ZMIANY LEPKOŚCI TWORZYW BIODEGRADOWALNYCH W REOMETRII KAPILARNEJ

Karolina Sołtan, **Justyna Ostrowska***, Waldemar Sadurski, Piotr Tyński

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Aleja Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A, 24-110 Puławy

*justyna.ostrowska@ins.lukasiewicz.gov.pl

Wstęp

Reometria kapilarna jest jedną z metod umożliwiających pomiar lepkości dynamicznej polimerów w stopie. Badanie polega na przetłoczeniu tworzywa przez cylindryczną kapilarę z zadaną prędkością w warunkach zbliżonych do izotermicznych. Danymi wejściowymi są geometria kapilar i prędkość tłoków, które pozwalają na określenie objętościowego natężenia przepływu i tym samym szybkości ścinania. Wielkością wyjściową jest natomiast spadek ciśnienia mierzony wzdłuż kapilary, na podstawie którego określa się naprężenie ścinające. Lepkość tworzywa jest wyznaczana jako stosunek naprężenia ścinającego do szybkości ścinania [1]. Pomiaru są obarczone błędami, które wynikają z różnicy szybkości ścinania przy ścianie kanału dla cieczy nienewtonowskiej i newtonowskiej oraz ze spadku ciśnienia na wlocie kapilary. Niweluje się je, stosując poprawkę Rabinowitscha i Bagleya [2, 3].

Na lepkość polimerów podczas pomiarów za pomocą reometru kapilarnego wpływa temperatura, szybkość ścinania oraz czas przebywania materiału w kanale pomiarowym. Parametry te są szczególnie istotne dla tworzyw biodegradowalnych, których podatność na degradację termiczną jest znacznie wyższa niż tworzyw petrochemicznych.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań reologicznych mających na celu wyznaczenie optymalnych parametrów w pomiarach lepkości tworzyw biodegradowalnych na przykładzie polilaktydu (PLA) oraz jego blend ze skrobią termoplastyczną (TPS). Oceniono wpływ temperatury, szybkości ścinania, czasu wstępnego podgrzewania granulatu w kanałach reometru oraz wymiarów kapilary pomiarowej na lepkość tworzyw.

Część doświadczalna

Otrzymywanie blend TPS/PLA: W procesie wytłaczania za pomocą wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej o średnicy ślimaków 20 mm i $L/D = 48$ w zakresie temperatur 70–140°C przeprowadzono plastyfikację natywnej skrobi ziemniaczanej z dodatkiem gliceryny (30% wag.). Otrzymany granulat TPS poddano ponownie procesowi wytłaczania w zadanej proporcji wagowej z handlowym PLA 2003D (NatureWorks) w zakresie temperatur 160–180°C w celu wytworzenia blend TPS/PLA.

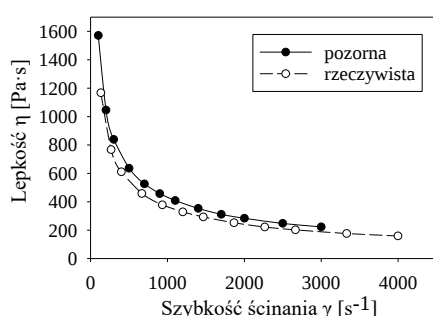
Ocena właściwości reologicznych: Pomiaru lepkości przeprowadzono dla 6 temperatur co 10°C w zakresie 150–200°C przy użyciu reometru kapilarnego SR50 (Instron Ceast, Włochy). Zadano 12 kroków pomiarowych o szybkościach ścinania: 100, 200, 300, 500, 700, 900, 1100, 1400, 1700, 2000, 2500 i 3000 s⁻¹. Badania prowadzono z zastosowaniem dwóch kapilar o stosunku długości do średnicy $L/D = 30$ i 5. Testowano czas stabilizacji 10 s i 20 s oraz czas wstępnego podgrzewania tworzywa w kanale reometru 180 s i 300 s.

Wyniki

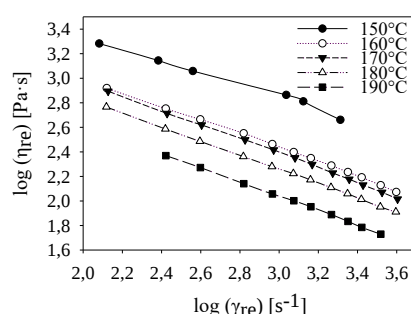
Poprawki Rabinowitscha i Bagleya: Na rysunku 1 przedstawiono pozorną i rzeczywistą krzywą lepkości blendy TPS/PLA w temperaturze 160°C. Skorygowanie pozornych wartości lepkości prowadzi do obniżenia mierzonego parametru.

Wpływ szybkości ścinania i temperatury na przebieg krzywej lepkości: Wraz ze wzrostem szybkości ścinania maleje jej wpływ na lepkość tworzywa. Dlatego, aby uzyskać dokładne dane, należy odpowiednio dostosować odstęp między kolejnymi krokami pomiarowymi. Ze wzrostem temperatury maleje lepkość tworzywa (rys. 2). Za optymalny zakres temperatury do analizy blendy TPS/PLA uznano 160–180°C. W pozostałych temperaturach ciągłość przepływu przez kapilary nie była zachowana. W 200°C ciśnienie w poszczególnych krokach pomiarowych nie stabilizowało się.

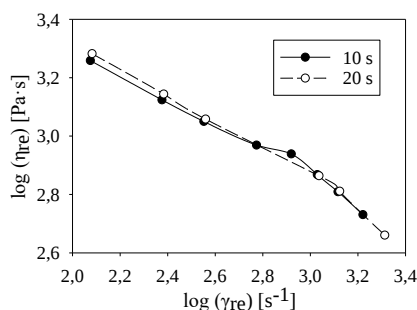
Wpływ czasu stabilizacji ciśnienia i wstępnego podgrzewania granulatu na przebieg pomiaru: Zmiana czasu stabilizacji o 10 s nie wpływa na przebieg krzywej lepkości (rys. 3). Wydłużenie czasu pozwala jednak na precyzyjne ustalenie punktu pomiarowego. Dłuższy czas wstępnego podgrzewania prowadzi do równomiernego stopienia tworzywa, dzięki czemu stabilizacja ciśnienia następuje szybciej, a zaburzenia przepływu są mniejsze (rys. 4). Blendy TPS/PLA nie zmieniały koloru na skutek dogrzewania przez 300 s, dlatego można wykluczyć jej degradację termiczną.



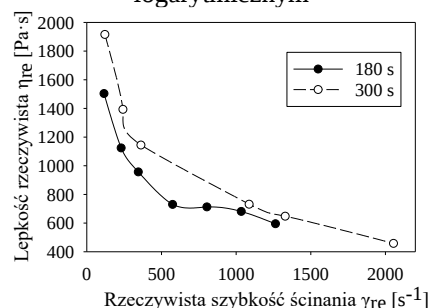
Rys. 1. Pozorna i rzeczywista krzywa lepkości blendy TPS/PLA w temperaturze 160°C



Rys. 2. Wpływ temperatury na rzeczywistą lepkość blendy TPS/PLA w układzie podwójnie logarytmicznym



Rys. 3. Wpływ czasu stabilizacji na rzeczywiste krzywe lepkości blendy TPS/PLA w 150°C, w układzie podwójnie logarytmicznym



Rys. 4. Wpływ czasu wstępnego podgrzewania granulatu na rzeczywistą lepkość blendy TPS/PLA w temperaturze 150°C

Projekt pn. „Opracowanie technologii otrzymywania nowych biodegradowalnych materiałów polimerowych na bazie skrobi termoplastycznej przeznaczonych do wytwarzania folii” (nr LIDER/36/0198/L-10/18/ NCBR/2019) jest finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu LIDER X.

Literatura

1. Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J.: *Monografie Politechniki Łódzkiej* 2014, **100**.
2. Kłodziński A., Sterzyński T.: *Polimery* 2005, **50**, 455.
3. Kłodziński A., Sterzyński T.: *Polimery* 2007, **52**, 855.

Dr inż. Justyna Ostrowska: kierownik Grupy Badawczej Tworzywa Biodegradowalne w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Nowych Syntezy Chemicznych. W ŁINS realizuje badania dotyczące otrzymywania nowoczesnych tworzyw z surowców odnawialnych, w tym jako kierownik Projektu Lider X Edycja. Stopień doktora w dziedzinie nauk chemicznych uzyskała na Wydz. Chem. Politechniki Warszawskiej. Trzykrotnie nagradzana za wyróżnioną rozprawę doktorską w Konkursie Innowator Mazowsza VII, XVII Edycji Konkursu

Fiata oraz Giovanni Agnelli Award 1st Edition. Stypendystka dwóch projektów systemowych Samorządu Województwa Mazowieckiego. Współautorka publikacji naukowych oraz patentów z zakresu chemii i technologii polimerów. Laureatka Polskiej Nagrody Inteligentnego Rozwoju 2020 w kategorii Naukowiec Przyszłości.

BIODEGRADOWALNY POLIMER O WYSOKIEJ ELASTYCZNOŚCI JAKO MATERIAŁ DO DRUKU 3D

Konrad Sulak^{1,*}, Dominik Borkowski^{1,2}, Piotr Czarnecki¹, Sławomir Kęska¹, Stanisław Gałęcki¹, Monika Szkopiecka¹, Cesar Hernandez^{1,2}

¹*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny, ul. Marii Skłodowskiej-Curie 19/27, 90-570 Łódź*

²*Politechnika Łódzka, Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów, Instytut Materiałoznawstwa Tekstyliów i Kompozytów Polimerowych, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

* konrad.sulak@lit.lukasiewicz.gov.pl

Wstęp

Przedmiotem badań była ocena przydatności polimeru IBPE (poli(bursztynian-co-glutaran-co-adypinian-co-tereftalan-1,4-butylen) do zastosowania jako tworzywo do druku 3D metodą FFF (*fused filament fabrication*). Zastosowany polimer łączy w sobie cechy materiału o wysokiej elastyczności z właściwościami biodegradowalności, co w materiałach stosowanych obecnie na rynku żyłek do druku 3D jest unikalne i może być ciekawą ofertą na polu komercjalizacji. Badania obejmowały optymalizację procesu syntezy polimeru IBPE w skali laboratoryjnej oraz 1/4 technicznej. Opracowano warunki wytwarzania fizycznej formy polimeru w postaci kalibrowanych żyłek wymaganej do zastosowania w typowych drukarkach dostępnych obecnie na rynku. Następnym etapem badań była optymalizacja warunków otrzymywania wydruków 3D z otrzymanego polimeru. Wykonano badania pod kątem właściwości fizykomechanicznych oraz przetwórczych polimeru oraz właściwości otrzymanych wydruków.

Przeprowadzono syntezy polimerów różniących się stosunkiem zastosowanych monomerów (stosunku monomerów alifatycznych do składnika aromatycznego) oraz stopniem polimeryzacji. Badania w skali laboratoryjnej wykazały istotny wpływ składu chemicznego polimeru na jego właściwości termiczne oraz przetwórcze. Na podstawie tych badań przeprowadzono serię syntez w większej skali, co pozwoliło na otrzymanie polimeru w formie żyłki o średnicy 1,75 mm. Żyłki te były materiałem do wytworzenia wydruków 3D. Przeprowadzono próby wydruków dla zmiennych parametrów temperatury i szybkości wytłaczania polimeru oraz sposobu nakładania ścieżek tworzywa w zależności od kierunku działania sił mechanicznych. Wykazano, że polimer IBPE może być stosowany jako materiał do druku 3D w pewnym zakresie składu chemicznego i stopnia polimeryzacji. Wydruki charakteryzowały się dobrym odwzorowaniem kształtu i wymiarów modelu, a proces wydruku przebiegał stabilnie. Badania wytrzymałościowe przeprowadzone w ramach badań miały wykazać wpływ właściwości polimeru i sposobu przeprowadzenia procesu wydruku na właściwości fizykomechaniczne. Specyfika procesu wydruku powoduje anizotropię właściwości mechanicznych, która zależy od sposobu nakładania ścieżek polimeru tworzącego model. Wyniki badań wykazały większą wytrzymałość w kierunku równoległym do ścieżek polimeru, powiązaną z większym wydłużeniem przy zerwaniu. W przypadku wpływu właściwości polimeru zaobserwowano spodziewany wpływ stopnia polimeryzacji polimeru oraz udziału merów aromatycznych w polimerze. Oba te czynniki powodowały wzrost wytrzymałości mechanicznej.



Rys. 1. Różna forma polimeru IBPE (poli(bursztynian-co-glutaran-co-adypinian-co-tereftalan1,4-butylen)

Oznaczenie właściwości termomechanicznych otrzymanych wydruków wykazały charakterystykę sprężystolepką polimerów z przewagą modułu sprężystości G' nad modułem stratności G'' w całym badanym zakresie temperaturowym. Tworzywo wykazuje dobrą stabilność mechaniczną bez widocznych przemian strukturalnych w zakresie temperaturowym $-10 - +60^{\circ}\text{C}$, który można uznać za efektywny zakres stosowalności tego polimeru.

Podsumowując, wyniki badań wykazały, że badany polimer IBPE jest obiecującą alternatywą dla obecnie stosowanych na rynku polimerów elastycznych monofilamentów 3D, z dodatkową cechą biodegradowalności tworzywa.

Praca realizowana w ramach środków finansowych przyznanych na działalność bieżącą Łódzkiego Instytutu Technologicznego – Łukasiewicz

Mgr inż. Dominik Borkowski: doktorant Politechniki Łódzkiej, uczestnik studiów doktoranckich – kierunek inżynieria materiałowa, a także pracownik Sieci Badawczej Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny w Łodzi. Starszy Specjalista ds. Naukowo-Badawczych, lider Grupy Badawczej Syntez Chemicznych i Tworzyw Sztucznych, posiada doświadczenie związane z syntezą, modyfikacją i przetwórstwem polimerów i kopolimerów termoplastycznych.

WPLYW PLASTYFIKACJI POLILAKTYDU NA JEGO WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE W ZAKRESIE NISKICH TEMPERATUR

Konrad Sulak*, Karolina Gzyra-Jagiela, Dominik Borkowski, Piotr Czarnecki, Sławomir Kęska, Stanisław Gałeczki

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny, ul. Marii Skłodowskiej-Curie 19/27, 90-570 Łódź

*konrad.sulak@lit.lukasiewicz.gov.pl

Wstęp

Polilaktyd (PLA) jest najbardziej rozpowszechnionym syntetycznym polimerem, produkowanym w skali przemysłowej. PLA staje się coraz popularniejszym surowcem do produkcji opakowań, tekstyliów oraz wielu artykułów jednorazowego użytku. PLA jest polimerem charakteryzującym się dużą wartością modułu sprężystości, małą udarnością i małą wartością (kilka %) maksymalnego wydłużenia przy zerwaniu. Cechy te decydują o niedużej zdolności wyrobów z PLA, w tym folii, do plastycznej deformacji. Z tego powodu zastosowanie PLA do wytwarzania folii opakowaniowych jest znacznie ograniczone [1]. Dlatego też, aby spełnić wymagania użytkowe, konieczne jest zastosowanie odpowiednich procesów modyfikacji. Odpowiednie właściwości PLA mogą zostać uzyskane w procesie plastyfikacji zewnętrznej przy wykorzystaniu plastyfikatorów małowcząsteczkowych oraz polimerowych poprzez wytwarzanie dwufazowych mieszanek, w których PLA stanowi fazę ciągłą [2].

Celem niniejszej pracy była poprawa zdolności do plastycznej deformacji PLA poprzez proces plastyfikacji.

Część doświadczalna

Proces modyfikacji wykonano za pomocą tradycyjnej metody stosowanej w produkcji tworzyw sztucznych ekstruzji przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej UNIDRIVE11 firmy Zamak Mercator (Polska). Przygotowano układy polimeru ze związkami o właściwościach plastyfikujących w ilości 10%, 14,5% i 19% wag., zastosowane plastyfikatory zaprezentowano w tabeli 1. Proces plastyfikacji przeprowadzono w dwóch etapach. W pierwszej regranulacji wprowadzono 10% wag. dodatku do polimeru, zwiększenie ilości plastyfikatora przeprowadzono w drugiej plastyfikacji w celu efektywnego wprowadzenia większej ilości. Dodatki były w formie płynnej i wprowadzenie jednoetapowo tak dużych ilości płynnej substancji do polimeru nie zapewniłoby efektywnego i jednorodnego rozproszenia plastyfikatora. Ponieważ polimer z plastyfikatorem był wprowadzany do podajnika, a następnie podawany do ekstrudera, nadmiar płynnych związków mógłby szybciej przedostawać się do układu ekstruzji, co spowodowałoby dużą niejednorodność regranulatów, dlatego też konieczne było zastosowanie drugiej regranulacji. W ramach przeprowadzonych prac zastosowano PLA firmy NatureWorks (USA), tj. Ingeo™ Biopolymer 4032D i 4043D.

Tabela 1. Charakterystyka małowcząsteczkowych estrów zastosowanych jako plastyfikatory

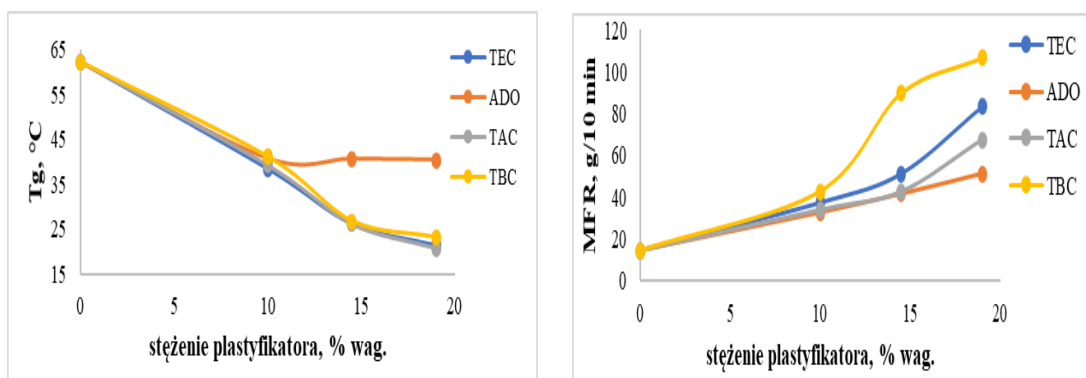
Nazwa chemiczna	Producent	Masa molowa, g/mol
trioctan glicerolu (TAC)	ThermoFisher Scientific, Germany	218
cytrynian trietylowy (TEC)	Gentham, UK	276
cytrynian tributyłowy (TBC)	Acros, USA	360
adypinian bis (2-etyloheksylu) (ADO)	Boryszew, PL	370

Wyniki

Dla wytworzonych regranulatów z PLA 4032D po procesie plastyfikacji przeprowadzono charakterystykę termicznych przemian fazowych za pomocą techniki Różnicowej Kalorymetrii Skaningowej (DSC). Wyniki zaprezentowano na rysunku 1.

U modyfikowanych polimerów z wykorzystaniem TEC, TAC i TBC zaobserwowano obniżenie wartości temperatury zeszklenia (T_g) w funkcji stężenia plastyfikatora. Dla układów z zawartością 19% wag. plastyfikatorów nastąpiło znaczące obniżenie wartości temperatury zeszklenia o 40°C. Dla plastyfikatora-ADO dla zawartości 10%wag. zaobserwowano obniżenie tego parametru o ok. 25°C, zwiększenie ilości modyfikatora nie spowodowało dalszych zmian.

Dla regranulatów wyznaczono współczynnik płynięcia stopu MFR za pomocą plastometru w temperaturze 220°C. Wprowadzono korektę dla prób o zawartości 14,5% wag. oraz 19% wag. plastyfikatora wynikającą z procesu degradacji polimeru bazowego, tak aby ocenić tylko wpływ procesu plastyfikacji na wartość MFR. Rezultaty analizy zaprezentowano na rysunku 1.



Rys. 1. Wpływ zawartości plastyfikatora (po lewej) na temperaturę zeszklenia modyfikowanego polimeru; (po prawej) na wartość MFR modyfikowanego polimeru

Dla wszystkich analizowanych prób po plastyfikacji zaobserwowano wzrost wartości MFR w funkcji stężenia. Modyfikowane próby z wykorzystaniem 10% wag. dla wszystkich plastyfikatorów osiągnęły podobną wartość, natomiast wzrost stężenia plastyfikatorów (14,5% i 19%) spowodował znaczące różnice w wartości MFR. Najwyższe wartości uzyskano dla polimeru modyfikowanego TBC.

Praca wykonana w ramach projektu „Opakowania sensoryczne oparte na biopolimerach”, nr umowy: POIR.04.01.04-00-0023/17-00, współfinansowanego w ramach Program Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020.

Literatura

1. Shady F., Anderson D.G., Langer R.: *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 2016.06.012.
2. Kuliński Z., Gadzinowska K.: *Polimery* 2009, **54**, 81.

Dr inż. Konrad Sulak: dyrektor Centrum Biopolimerów i Włókien Syntetycznych w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny. Ekspert w dziedzinie przetwórstwa polimerów syntetycznych i naturalnych na materiały włókniste oraz ich zastosowania do opracowania materiałów lub/i biomateriałów różnego typu. Doświadczenie związane z przedzeniem ze stopu włókien syntetycznych i formowaniem włókien metodami bezpośrednimi *spun-bonded* i *melt-blown* oraz folii z polimerów i kopolimerów termoplastycznych (w tym biodegradowalnych). Posiada praktyczną wiedzę z zakresu przetwórstwa materiałów polimerowych i kompozytowych, przetwarzania biomasy do specjalistycznych produktów chemicznych, ekomateriałów, materiałów kompozytowych, nanostrukturalnych, biomimetycznych i biodegradowalnych nabytą podczas realizacji projektów badawczych we współpracy z partnerami przemysłowymi.

ZASTOSOWANIE MATERIAŁU POLIURETANOWEGO Z DODATKIEM ROZDROBNIONYCH OPON SAMOCHODOWYCH W KONSTRUKCJI SPRZĘGŁA

Piotr Szewczykowski^{1*}, Paulina Parcheta-Szwindowska², Piotr Czyżewski¹, Mieczysław Cieszek³, Zbigniew Szczepański³, Marcin Zemła⁴

¹Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, Al. prof. S. Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz

²Politechnika Gdańska, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

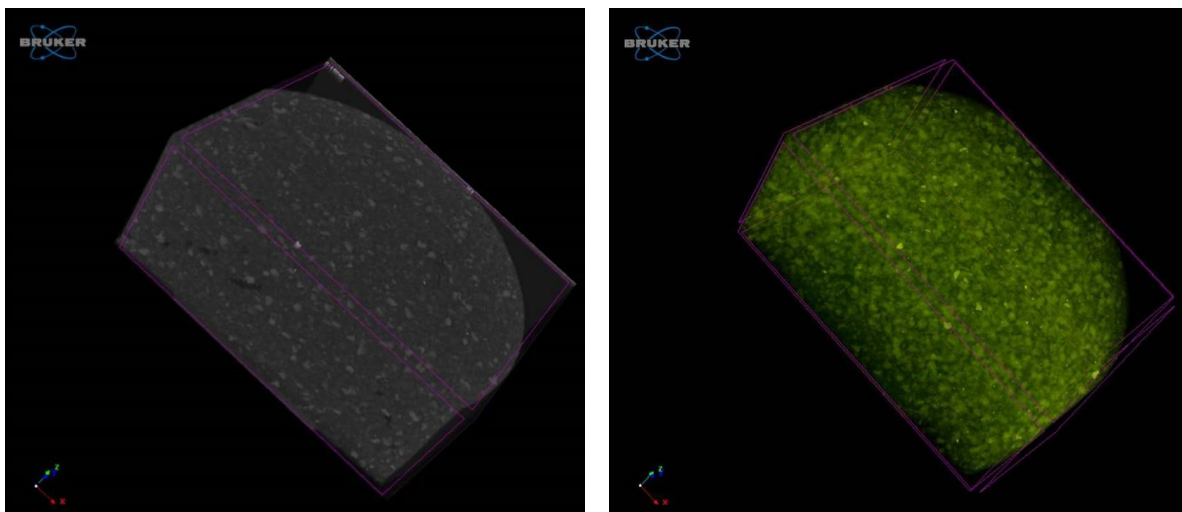
³Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, ul. J.K. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz

⁴Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

* piotr.szewczykowski@pbs.edu.pl

Szacuje się, że rocznie z rynku wycofuje się około jednego miliarda opon samochodowych, które stanowią trudny do zagospodarowania odpad [1]. Poza możliwością składowania lub spalania w cementowniach opony można poddać rozdzieleniu samej gumy oponowej od kordu stalowego i rozdrobnić mechanicznie odseparowaną gumę do różnych frakcji [2]. Rozdrobnioną gumę (ang. ground tires rubber – GTR) można dodawać np. do tworzyw termoplastycznych lub poliuretanów, uzyskując materiały o różnych właściwościach [3]. Wyzwaniem rynkowym jest znalezienie zastosowań masowych dla uzyskanych materiałów i wprowadzenie ich do obiegu.

W ramach projektu Inkubator Innowacyjności 4.0 przygotowano system poliuretanowy, do którego dodano GTR o wielkości cząstek <400 µm w ilości 20%, 30%, 40%, 50% i 60% (% masowy). Uzyskane materiały badano pod kątem możliwości wykorzystania jako elementu łączącego w konstrukcji sprzęgła. W tym celu wykonano m.in. badania twardości i ścieralności oraz wytrzymałości na rozciąganie i działania sił ścinających na uzyskane materiały. Próbkę została zobrazowana za pomocą mikrotomografii komputerowej (rys. 1) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej.



Rys. 1. Przykład obrazów przestrzennych uzyskanych za pomocą mikrotomografii komputerowej próbki zawierającej 50% GTR.

Literatura

1. Hejna A. et al.: *Environmental Science and Pollution Research* **2023**, 25387.
2. Fazli A., Rodrigue D.: *Journal of Composites Science* 2020, **4**, 3.
3. Kościuszko A. et al.: *Materials* 2022, **15**, 11.

MODYFIKACJA ELASTYCZNYCH PIANEK POLIURETANOWYCH WYBRANYMI NAPEŁNIACZAMI NIEORGANICZNYMI

Małgorzata Szymiczek*, Monika Chomiak, Sara Sarraj

Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Mechaniki Teoretycznej i Stosowanej, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice

**malgorzata.szymiczek@polsl.pl*

Wstęp

Piany poliuretanowe ze względu na swoje własności i stosunkowo łatwą technologię aplikacji mają szerokie zastosowanie. Ważnym czynnikiem determinującym własności są same substraty użyte do ich wytwarzania. Zastosowanie polioli poliestrowych zwiększa odporność na oddziaływanie rozpuszczalników, olejów, podwyższa własności mechaniczne i odporność na starzenie, natomiast polieterowych pozwala na uzyskanie materiałów o zwiększonej odporności na oddziaływanie bakterii i grzybów. Osobną kwestią jest modyfikacja charakterystyk użytkowych prowadzona na etapie wytwarzania pian, poprzez wprowadzenie napełniaczy lub związków chemicznych [1, 2]. Jednym z głównych problemów pian poliuretanowych jest ich palność, która jest szczególnie istotna w przemyśle budowlanym czy meblowym (meble tapicerowane).

Celem pracy była ocena wpływu wybranych napełniaczy nieorganicznych na własności technologiczno-materiałowe oraz eksploatacyjne pian, które są ściśle zdeterminowane ich strukturą.

Metodyka badań

Materiałem badanym w pracy był dwuskładnikowy system poliuretanowy złożony z polioli poliestrowego i mieszaniny aromatycznych polizocyanianów (głównie diizocyanian difenylometanu) w proporcji 100:50 (wagowo) wytwarzany na mieszadło wysokoobrotowym Dissolver Dispernat LC 30 z prędkością 1000 obr./min. Uzyskana piana charakteryzuje się gęstością pozorną ok. 50 kg/m³ (ISO 845:2010), szybkim czasem startu reakcji 15 s, a także nie wykazuje naskórka zewnętrznego i jest stosowana przede wszystkim do wypełniania mebli tapicerowanych. Taka aplikacja wymaga m.in. zminimalizowania palności. W badaniach do modyfikacji pian zastosowano: bentonit (Zakłady Górniczo-Metalowe „Zębiec” w Zębcu Spółka Akcyjna), grafit płytkowy MG 394 (wielkość ziarna < 45 µm) (Sinograf, Toruń, Poland), miedź Lt16 o strukturze dendrytycznej i wielkości ziarna od 32 do 150 µm (Stanchem, Niemce, Poland), tlenek glinu Al₂O₃ (Warchem, Warszawa, Polska) oraz SiC (PPH REWA, Nowy Redzeń, Polska).

Kompozyty o zawartości 5% i 10% wag. wytwarzano przez zmieszanie napełniacza i polioli, a następnie przez utwardzenie poliizocyanianem. Każdą pianę mieszano ok. 10 s. Czas startu i zakończenia reakcji mierzono od momentu zakończenia procesu mieszania.

Oceny wpływu zastosowanych napełniaczy na własności technologiczno-materiałowe dokonano na podstawie badań czasu startu i zakończenia reakcji oraz rozkładu temperatury podczas sieciowania (obserwacja termowizyjna), wyznaczono także współczynnik kształtu definiowany jako stosunek wysokości wzrostu piany do przekroju formy. Analizę strukturalną poszczególnych kompozytów przeprowadzono na skaningowym mikroskopie elektronowym oraz metodą tomografii komputerowej. Analizę zamian charakterystyk eksploatacyjnych przeprowadzono na podstawie gęstości pozornej, chłonności wilgoci oraz pomiaru czasu palenia (badanie porównawcze – poziome ustawienie palnika).

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że dodatek miedzi dendrytycznej wpływa na rozdrobnienie struktury, ale obserwuje się sedymentację napełniacza, co może być związane z krótkim czasem mieszania i ciężarem napełniacza. Zastosowanie Al_2O_3 powoduje najniższy współczynnik kształtu, czyli na podstawie którego można określić w przybliżeniu stopień rozprężania. Jednocześnie jest to napełniacz, który w sposób istotny skraca czas palenia. Piany napełnione 5% mieszkanką Al_2O_3 i SiC w stosunku 1:1 nie paliły się po odstawieniu palnika. Grafit i bentonit nie mają istotnego wpływu na palność. Wprowadzenie każdego napełniacza spowodowało powstanie zewnętrznego naskórka bez względu na zawartość.

Literatura

1. Mils N.: *Polymer Foams Handbook Engineering and Biomechanics Applications and Design Guide*, Butterworth-Heinemann, 2016.
2. Prociak A., Rokicki G., Ryszkowska J.: *Materiały poliuretanowe*, PWN, Warszawa 2014.

Dr hab. inż. Małgorzata Szymiczek, prof. PŚ: jest absolwentką Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej o kierunku wychowanie techniczne. Obecnie pracuje w Katedrze Mechaniki Teoretycznej i Stosowanej Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej na stanowisku profesora uczelni. Tematyka prowadzonych prac badawczych dotyczy projektowania i modyfikacji materiałów polimerowych i ich kompozytów, procesów technologicznych oraz oceny wpływu warunków eksploatacyjnych (starzeniowo-zmęczeniowych) na ich własności. W ostatnich 5 latach opublikowała 40 prac, realizowała 5 projektów, organizowała i uczestniczyła w konferencjach naukowo-techniczne.

BADANIE WŁAŚCIWOŚCI POLIESTRÓW ORAZ KOPOLIESTRÓW OPARTYCH (CZĘŚCIOWO) NA SUROWCACH ROŚLINNYCH

Konrad Walkowiak^{1*}, Sandra Paszkiewicz¹, Izabela Irska¹, Elżbieta Piesowicz¹, Paweł Lesiak²

¹ *Katedra Technologii Materiałowych, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, al. Piastów 19, 70-310 Szczecin*

² *Tele-Fonika Kable S.A, ul. Fordońska 152, 85-957 Bydgoszcz*

*wk42388@zut.edu.pl

Wstęp

Czynniki ekologiczne oraz ekonomiczne przyczyniają się do rozwoju technologii, która wykorzystuje biomasę roślinną do syntezy nowych materiałów i modyfikowania już istniejących polimerów. Kwas furandikarboksylowy (FDCA) jest uznany przez Departament Energii USA za jeden z najważniejszych monomerów do syntezy materiałów [1]. Dzięki swojej budowie chemicznej FDCA jest uważany za alternatywę dla kwasu tereftalowego (TPA) [1]. Dlatego FDCA lub jego pochodne, takie jak 2,5-furanodikarboksylan dimetylu (DMFDC), znajdują zastosowanie w syntezie poliestrów.

Grupą polimerów, na którą zwraca się uwagę, są elastomery termoplastyczne (TPE). Charakteryzują się one właściwościami mechanicznymi elastomerów oraz przetwórstwem takim jak tworzywa termoplastyczne. Celem badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy jest wpływ wybranych sztywnych bloków estrowych na właściwości kopoliestro-eterów. Poliestry termoplastyczne oparto na glikolu 1,6-hekstenowym (HD) oraz diestrze kwasu tereftalowego (T), naftalenowego (N) oraz furanowego (F), tj. odpowiednio PHT, PHN oraz PHF. W celu nadania właściwości mechanicznych elastomerów przygotowano układy zawierające 50% wag. biobazujące poliglikoli (PTMO, BASF) o ciężarze cząsteczkowym 1000 g/mol, w których będą one stanowiły segment giętki.

Część doświadczalna

Poliestry oraz kopoli(estro-etry) otrzymano w wyniku procesu polikondensacji w stanie stopionym, która przebiegała dwuetapowo zgodnie z procedurą opisaną w [2], gdzie w trakcie pierwszego etapu następowała transestryfikacja między diestrem (T/N/F) a glikolem 1,6-heksylenowym (biobazującym) w obecności katalizatora, zaś w trakcie drugiego etapu przebiegającego pod obniżonym ciśnieniem zachodziła reakcja polikondensacji, podczas której dodawano PTMO, drugą porcję katalizatora oraz stabilizator termiczny. Temperatura w drugim etapie była stopniowo podwyższana do 235°C (na bazie F) lub 250°C (na bazie N/T) w zależności od zastosowanego diestru.

Wyniki

Dodanie segmentu giętkiego w postaci PTMO miało istotny wpływ na wartości granicznej liczby lepkościowej, charakterystycznych temperatur przejść fazowych oraz właściwości mechanicznych (tab. 1). Wartość granicznej liczby lepkościowej urosła wraz z dodaniem segmentu giętkiego. Ponadto dodatek PTMO wpłynął na obniżenie wartości stopnia krystaliczności oraz wartości temperatur przemian fazowych. Dla kopolimerów można zaobserwować uzyskanie właściwości mechanicznych typowych dla elastomerów.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne poliestrów oraz kopoliestro-eterów

Materiał	GLL	T _g	T _c	T _m		X _c	E	σ _b	ε _b
	dl/g	°C	°C	°C		%	MPa	MPa	%
PHF	0,825	14,7	96,8	147,0		34,8	395,8 ± 41,7	44,8 ± 1,8	319,4 ± 17,3
PHF-PTMO 50/50	1,350	-55,7	51,5	123,6		32,1	56,6 ± 7,6	30,6 ± 1,1	564,9 ± 30,0
PHT	0,952	13,3	105,9	136,4	147,6	45,8	372,3 ± 33,2	38,4 ± 3,1	421,4 ± 21,0
PHT-PTMO 50/50	1,026	-67,3	71,7	121,5		32,4	57,6 ± 8,9	15,8 ± 0,2	671,3 ± 15,6
PHN	0,626	54,0	169,0	212,0		-	1347,3 ± 20,6	46,0 ± 0,5	340,2 ± 3,1
PHN-PTMO 50/50	1,176	-52,2	132,0	183,5		-	76,8 ± 3,1	31,2 ± 0,8	606,9 ± 33,7

T_g – temperatura zeszklenia, T_c – temperatura krystalizacji, T_m – temperatura topnienia, X_c – stopień krystaliczności, E- moduł sprężystości został wyliczony z odkształceń 0,05% do 0,25%, σ_b – naprężenie przy zerwaniu, ε_b – wydłużenie przy zerwaniu

Dodanie segmentu giętkiego spowodowało znaczne zwiększenie wartości intensywności występowania przy rozpadzie związków o m/z: 17, 44, 68, 71, 72. Wyniki znajdują się w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki spektroskopii mas

Nazwa	m/z	Intensywność [A]					
		PHF	PHF-PTMO 50/50	PHT	PHT-PTMO 50/50	PHN	PHN-PTMO 50/50
OH	17	3,24E-9	3,57E-9	3,51E-9	2,93E-9	1,97E-9	2,63E-9
C ₂ H ₄ O	44	1,60E-9	2,48E-9	1,15E-9	1,15E-9	6,96E-10	9,67E-10
C ₃ H ₆	68	2,27E-11	4,97E-11	1,20E-11	1,66E-11	9,26E-12	1,85E-11
C ₅ H ₁₁	71	5,94E-12	6,40E-11	6,67E-12	1,53E-11	5,61E-12	1,80E-11
C ₄ H ₈ O	72	5,85E-12	6,35E-11	6,27E-12	1,45E-11	5,40E-12	1,77E-11
C ₆ H ₆	78	1,82E-11	1,24E-11	1,69E-11	1,11E-11	1,05E-11	8,99E-12
C ₆ H ₈	80	1,01E-11	7,48E-12	8,44E-12	6,51E-12	6,55E-12	6,07E-12

Literatura

1. Sousa A.F., Coelho J.F.J., Silvestre A.J.D.: *Polymer* 2016, **98**, 129.
2. Walkowiak K., Irska I.; Zubkiewicz A., Rozwadowski Z., Paszkiewicz S.: *Materials* 2021, **14**, 4614.

Mgr inż. Konrad Walkowiak: absolwent Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. W 2022 roku rozpoczął studia doktoranckie na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki. Pracę doktorską realizuje na kierunku inżynieria materiałowa.

ANALIZA STRUKTURY I WŁAŚCIWOŚCI BEZIZOCYJANIANOWYCH POLIURETANÓW OTRZYMANYCH NA BAZIE WĘGLANU ETYLENU, DIAMIN ORAZ OLIGOWĘGLANODIOLI

Dominik Wołosz*, Paweł Parzuchowski

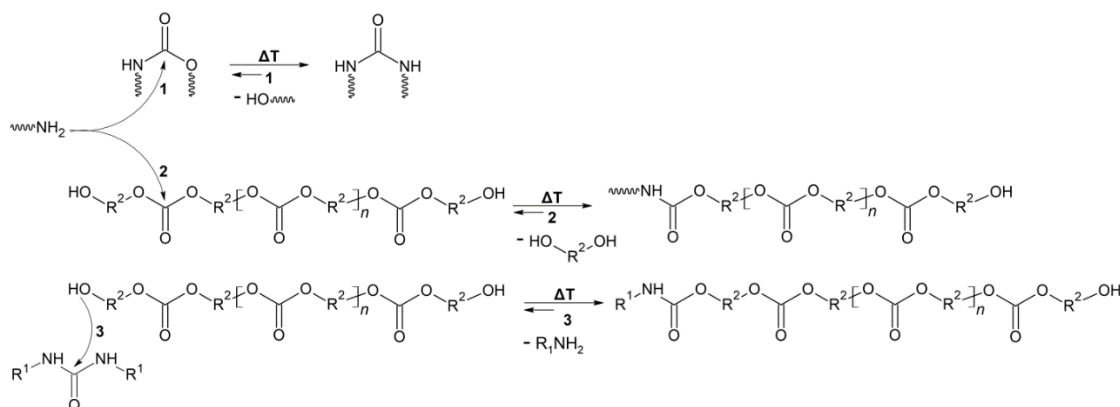
Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Stanisława Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

*dominik.wolosz.dokt@pw.edu.pl

Ze względu na dużą wytrzymałość oraz elastyczność poliuretany (PU) stanowią jedno z najważniejszych i najczęściej stosowanych materiałów polimerowych. Zazwyczaj są one syntetyzowane w wyniku procesu poliaddycji stopniowej pomiędzy poliolem, diizocyjanianem oraz przedłużaczem łańcucha. Główne problemy związane z tą konwencjonalną metodą syntezy dotyczą toksyczności i wrażliwości diizocyjanianów na wilgoć, tworzenie kowalencyjnie usieciowanych struktur (wiązań allofaniańowych i biuretowych), a także obecność toksycznych, resztkowych izocyjanianów w produkcie końcowym.

Z tego powodu celem niniejszej pracy było otrzymanie i scharakteryzowanie bezizocyjanianowych elastomerów poli(węglanowo-uretanowych) (NIPCU) na bazie dwutlenku węgla i jego prostych pochodnych – węglanów organicznych. Bis(hydroksyalkilokarbaminiany) syntetyzowane z węglanu etylenu i odpowiednich α,ω -diamin zastosowano jako prekursory sztywnych segmentów NIPCU, natomiast oligowęglanodiole jako prekursory elastycznych segmentów NIPCU.

Strukturę i właściwości otrzymanych NIPCU zbadano za pomocą spektroskopii NMR (^1H oraz ^{13}C) i FT-IR, spektrometrii mas MALDI-ToF, DSC i testów mechanicznych. Na podstawie danych spektroskopowych oraz reakcji modelowych wykazano, że pomimo podatności grup 2-hydroksyetylokarbaminianowych na tworzenie ugrupowań mocznikowych proces ten był hamowany przez obecność ugrupowań węglanowych. Reakcja ugrupowań mocznikowych z węglanowymi prowadziła do tworzenia grup uretanowych (rys. 1).



Rys. 1. Reakcje prowadzące do zaniku ugrupowań mocznikowych w strukturze NIPCU

W ramach pracy zbadano także wpływ struktury na właściwości mechaniczne i termiczne otrzymanych polimerów. Otrzymane NIPCU wykazywały właściwości mechaniczne porównywalne z konwencjonalnymi elastomerami PU (m.in. wytrzymałość na rozciąganie 32 MPa i wydłużenie względne przy zerwaniu 800%). Opisana ścieżka syntezy stanowi świetną alternatywę dla konwencjonalnych PU bazujących na wykorzystaniu fosgenu i diizocyjanianów.

Literatura

1. Wołosz D., Parzuchowski G., Rolińska K.: *Macromolecules* **2022**, 55, 4995.

2. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00706>.

Prof. dr hab. inż. Paweł G. Parzuchowski: ukończył studia w 1996, obronił pracę doktorską w 1999 i habilitował się w 2011 na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. W roku 2018 uzyskał tytuł profesora nauk chemicznych. Od 2018 roku jest kierownikiem Katedry Chemii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym PW. Specjalista w dziedzinie chemii i technologii polimerów. Zajmuje się badaniami z obszaru syntezy i charakteryzacji nowych materiałów polimerowych, ze szczególnym uwzględnieniem problematyki zastosowań biomedycznych i biodegradowalności, recyklingu i wykorzystania surowców odnawialnych.

ZASTOSOWANIE MATERIAŁÓW TYPU SILP JAKO UTWARDZACZY ŻYWIC EPOKSYDOWYCH, BĘDĄCYCH JEDNOCZEŚNIE WYPEŁNIENIEM KOMPOZYTU

Dawid Zieliński^{1,2*}, Andrea Szecht², Rafał Kukawka², Paulina Nadobna², Magdalena Palacz²,
Mariusz Pietrowski¹, Michał Zieliński¹, Marcin Śmiglak²

¹Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8,
61-614, Poznań

²Poznański Park Naukowo-Technologiczny, ul. Rubież 46, 61-612, Poznań

*dawid.zielinski@ppnt.poznan.pl

Żywice epoksydowe są to chemoutwardzalne związki, których cząsteczki zawierają co najmniej dwie grupy epoksydowe. Pomimo wielu lat badań technologii żywic epoksydowych wciąż podlegają nowym modyfikacjom i ulepszeniom, które są nie tylko odpowiedzią na pojawiające się nowe obszary zastosowań tego typu materiałów, ale przede wszystkim wynikają z potrzeby doskonalenia technologii pod kątem ograniczania ich negatywnego wpływu na środowisko [1]. Najważniejszym procesem żywic epoksydowych, który sprawia, że nabierają one pożądanych właściwości, jest proces sieciowania, który może być inicjowany przez wiele substancji należących do różnych grup chemicznych [2]. Najbardziej standardowym podejściem do inicjowania procesu polimeryzacji żywicy epoksydowej jest użycie aminy lub bezwodnika kwasowego [3].

Ponadto mając na uwadze, iż utwardzacze mogą nadawać mieszanke żywicy unikalne cechy oraz stopień, w jakim można kontrolować jego aktywność sieciującą, ciecze jonowe (ILs) wydają się być najcenniejszą grupą związków łączących, obok zdolności inicjacji reakcji polimeryzacji, wiele zalet dla systemów żywicznych. Ciecze jonowe to substancje o strukturze jonowej, które charakteryzują się występowaniem w stanie ciekłym poniżej 100 stopni Celsjusza i utrzymują ten stan w szerokim zakresie temperatur, będąc jednocześnie bardzo stabilnymi termicznie i chemicznie. Właściwości ILs to przede wszystkim niska prężność par oraz możliwość ich projektowania w oparciu o dowolnie wybrane struktury kationów i anionów [4]. Związki te uaktywniają się dopiero po dostarczeniu do układu energii w postaci temperatury, na dodatek w niskich temperaturach zwykle pozostają one nieaktywne w stosunku do cząsteczki żywicy epoksydowej [5].

Innym ciekawym podejściem do sieciowania żywic epoksydowych mogą być materiały SILP (ang. *supported ionic liquid phase*). W tej grupie materiałów ciecz jonowa osadza się fizycznie na powierzchni nośnika, którym może być, w zależności od zastosowania, krzemionka, węgiel aktywny lub inne minerały sypkie [6].

Celem pracy było zaprojektowanie i wytworzenie materiałów SILP na bazie trzech krzemionek różniących się wielkością porów i stopniem rozdrobnienia oraz trzech cieczy jonowych, o których wiadomo, że mają właściwości sieciujące żywice epoksydowe: octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy (EMIM OAc), dicyjanoamid 1-butylo-3-metyloimidazoliowy (BMIM DCA) i dicyjanoamid 1-benzylo-3-metyloimidazoliowy (BenzMIM DCA). Następnie w kolejnym etapie zbadano zastosowanie materiałów SILP jako składników mieszanki żywicznej w układzie z komercyjną żywicą epoksydową, potem wytworzono struktury kompozytowe na bazie zbrojeń opierających się na włóknie węglowym i lnianym.

Proces sieciowania zbadano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), odnosząc uzyskane parametry do układów bez krzemionki, a jako parametr do szybkiej oceny utwardzonych struktur wybrano twardość Shore'a. Natomiast otrzymane struktury kompozytowe scharakteryzowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), wyposażonego w przystawkę do badania statycznej wytrzymałości na rozciąganie.

Praca realizowana w ramach projektu „Wielofunkcyjne układy kompozytowe na bazie żywic epoksydowych z cieczami jonowymi jako inicjatorami procesu sieciowania” (Sonata Bis 8 – 2017/26/E/ST8/01059) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura

1. Feghali E., van de Pas D.J., Torr K.M.: *Biomacromolecules* 2020, **21**, 1548.
2. Gibson G.: *Brydson Plastics Materials*, Amsterdam 2017.
3. Yoon M., Lim C.S.: *Journal of Polymer Research*, 2022, **30**, 9.
4. Zajac A., Szpecht A., Zielinski D., Rola K., Hoppe J., Komorowska K., Smiglak M.: *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **283**, 427.
5. Livi S., Chardin C., Lins L.C., Halawani N., Pruvost S., Duchet-Rumeau J., Gerard J.F., Baudoux J.: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**, 3602.
6. Kukawka R., Pawłowska-Zygarowicz A., Działkowska J., Pietrowski M., Maciejewski H., Bica K., Smiglak M.: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**, 4699.

Mgr Dawid Zieliński: specjalista ds. badań naukowych w Poznańskim Parku Naukowo-Technologicznym oraz student IV roku Szkoły Doktorskiej UAM, w Szkole Nauk Ścisłych, w dyscyplinie nauki chemiczne. Realizuje projekty naukowe i badawczo-rozwojowe z zakresu chemii materiałów. Tematyka badawcza obejmuje m.in. projektowanie oraz otrzymywanie cieczy jonowych, których docelową aplikacją jest utwardzanie żywic epoksydowych. Dodatkowo skupia się na implementacji wytworzonych mieszanek żywicznych w połączeniu z naturalnymi tkaninami w celu otrzymania prototypowych biokompozytów.

POLIHIDROKSYURETANY Z GRUPAMI AMINOWYMI JAKO SORBENTY DWUTLENKU WĘGLA

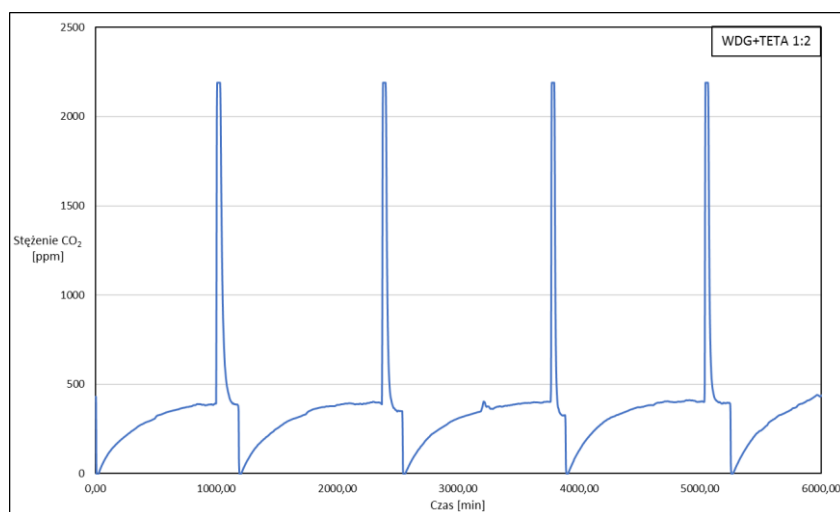
Arkadiusz Zimny* Paweł Parzuchowski

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii i Technologii Polimerów, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

*arkadiusz.zimny.dokt@pw.edu.pl

Szybki wzrost stężenia dwutlenku węgla w powietrzu zwraca uwagę badaczy na problemy z nim związane. CO₂ jest emitowany do atmosfery w wyniku naturalnych procesów takich jak erupcje wulkanów, pożary lasów czy oddychanie, ale też wynikających z działalności człowieka, czyli spalanie paliw kopalnych, wylesianie i procesy technologiczne. Od lat 60. ubiegłego wieku stężenie CO₂ w atmosferze wzrosło o ponad 30% [1]. Wzrostowi stężenia dwutlenku węgla w atmosferze przypisuje się takie zjawiska jak ocieplenie klimatu, topnienie lodowców i powstawanie anomalii pogodowych. Rozwiązaniem tego problemu może być rozwój technologii CCS (*carbon capture and storage / sequestration*), które skupiają się na wyłapywaniu już zawartego w atmosferze dwutlenku węgla lub wprost z instalacji technologicznych oraz na przetwarzaniu go lub przechowywaniu w bezpieczny sposób. Obecnie użytkowane i rozwijane technologie opierają się na pochłanianiu dwutlenku węgla przez wodorotlenki sodu lub wapnia, żywice jonowymienne i adsorbenty funkcjonalizowane aminami. W prezentowanych badaniach zaproponowano związanie aktywnej aminy w łańcuchu polihydroksyuretanu zdolnej do selektywnej sorpcji dwutlenku węgla z powietrza atmosferycznego. Badane podejście ma za zadanie zwiększenie stabilności termicznej oraz ograniczenie ucieczki aminy ze złoża sorbentu. Podobne podejście zostało zaproponowane we wcześniejszych pracach [2, 3].

Zsyntezowano i zbadano polimeryczne adsorbenty otrzymane na bazie trietylenotetraaminy oraz biscyklicznych pięcioczłonowych węglanów diglicerolu i bisfenolu A. Produkty zostały zbadane technikami FTIR, HNMR oraz poddane analizie elementarnej. Adsorbenty osadzone na krzemionce koloidalnej w stosunku masowym 1:1 zostały zbadane pod kątem zdolności adsorpcji dwutlenku węgla z powietrza i trwałości termicznej w warunkach regeneracji złoża z użyciem autorskiej aparatury do adsorpcji oraz miernika Horiba APCA 370. Otrzymane sorbenty w warunkach standardowych 25°C i 30–60% wilgotności były w stanie zaadsorbować do 72,6 mgCO₂/g adsorbenta i być stabilne termicznie przez co najmniej 5 cykli regeneracji w temperaturze 90°C i atmosferze powietrza, bez spadku wydajności adsorpcji.



Rys. 1. Przebieg stężenia dwutlenku węgla podczas procesów adsorpcji i desorpcji złoża WDG+TETA 1:2

Literatura

1. <https://noaa.gov>
2. Parzuchowski P.G., Świderska A., Roguszevska M., Rolińska K., Wołosz Dominik.: *Energy & Fuels* 2020 **34(10)**, 12822.
3. Parzuchowski P.G., Stefańska M., Świderska A., Roguszevska M., Zybert M.: *Journal of CO2 Utilization* 2018, **27**, 145.

Prof. dr hab. inż. Paweł G. Parzuchowski: ukończył studia (1996), obronił pracę doktorską (1999) i habilitował się (2011) na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. W roku 2018 uzyskał tytuł profesora nauk chemicznych. Od 2018 jest kierownikiem Katedry Chemii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym PW. Specjalista w dziedzinie chemii i technologii polimerów. Zajmuje się badaniami z obszaru syntezy i charakteryzacji nowych materiałów polimerowych, ze szczególnym uwzględnieniem problematyki zastosowań biomedycznych i biodegradowalności, recyklingu i wykorzystania surowców odnawialnych.

SKROBIA RYŻOWA SORBENTEM KATIONÓW ŻELAZA

Adriana Zubala, Beata Schmidt*

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Pułaskiego 10,

**Beata.Schmidt@zut.edu.pl*

Wstęp

Zapobieganie agresywnej ingerencji człowieka w środowisko naturalne wymaga podjęcia działań proekologicznych, m.in. dotyczących zastosowania materiałów pochodzenia naturalnego. Skrobia jest obiektem zainteresowań wielu naukowców ze względu na szeroką dostępność, niską cenę, całkowitą biodegradowalność i łatwość modyfikacji (chemiczna, fizyczna, enzymatyczna, w sposób ciągły lub okresowy). Stanowi korzystną alternatywę dla materiałów otrzymywanych z surowców ropopochodnych. Sieciowanie skrobi to powszechna metoda modyfikacji wpływająca przede wszystkim na poprawę właściwości sorpcyjnych [1, 2]. Skrobię wykorzystuje się w przemyśle tworzyw polimerowych w charakterze komonomeru, składnika mieszanin, kompozytów lub nanokompozytów. Ten naturalny polimer znajduje również zastosowanie w ochronie środowiska jako komonomer ekologicznych flokulantów [3] oraz sorbentów polimerowych [4].

Celem pracy było badanie właściwości sorpcyjnych (sorpcja kationów Fe(III) z roztworu wodnego oraz chłonności roztworu) dla trzech postaci skrobi ryżowej (natywnej – StRn, rozklejonej – StRR, usieciowanej – StRU).

Część doświadczalna

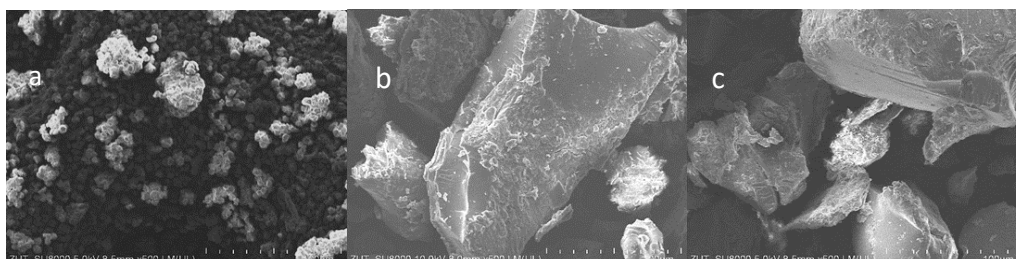
Skrobia ryżowa (Sigma-Aldrich, o wilgotności około 15,0% wag.) została poddana rozklejeniu (80°C, 30 min) lub rozklejeniu i sieciowaniu N,N'-metylenobisakrylamidem (MBA, ~99%, 0,5% wag., Merck). Modyfikowane skrobie wytrącano w nadmiarze acetonu i suszono przez 24 h w temp. 80°C. Właściwości sorbentów skrobiowych badano dla sproszkowanych materiałów o różnych masach 5, 10, 25, 50 i 100 mg, stężeniu wyjściowym jonów Fe(III) w roztworze równym 30 mg Fe/l, przy użyciu Spektrofotometru UV-Vis, długość fali $\lambda = 480$ nm, mierząc zmiany absorbancji w czasie. Chłonność roztworu przez sorbenty wyznaczano wagowo, pomiary masy próbek po upływie 2 oraz 24 godzin w roztworze. Sorbenty skrobiowe scharakteryzowano przy użyciu podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), analizy termicznej (TGA), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Wyniki

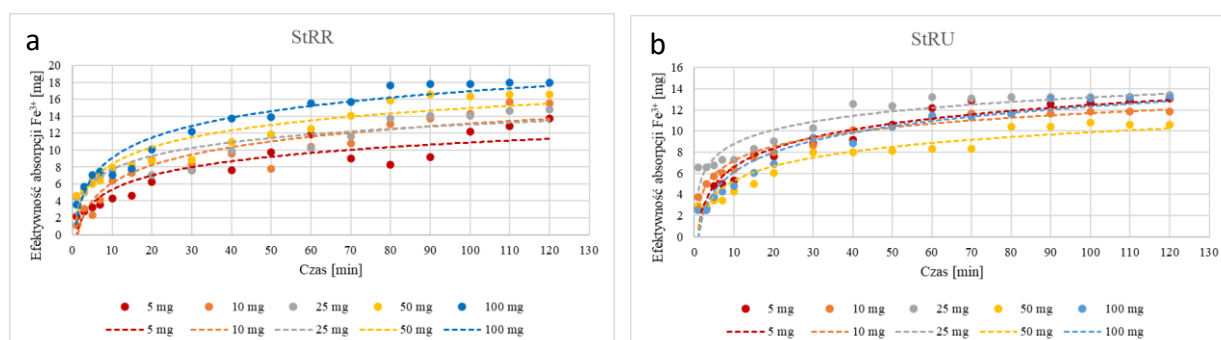
Charakterystyka otrzymanych materiałów skrobiowych potwierdziła ich różnorodność morfologiczną (SEM – rys. 1), krystalograficzną (XRD), sieciowanie skrobi (FTIR) oraz pod wpływem badań termicznych (DSC i TGA).

Badania sorpcji kationów żelaza dla różnych postaci skrobi ryżowej potwierdziły możliwość stosowania tych materiałów jako sorbenty naturalne. Skrobia ryżowa naturalna (StRn) po 2 h testów jest w stanie zabsorbować 19 mg Fe(III) dla naważki 25 mg (63% jonów zawartych w roztworze). Jednakże materiał niemodyfikowany z upływem czasu ulega rozpadowi, układ mętnieje, a efektywność sorpcji kationów drastycznie maleje. Natomiast skrobie modyfikowane (StRR i StRU) wykazują wzrost efektywności sorpcji kationów w zależności od czasu przebywania próbki w roztworze zawierającym jony Fe(III) oraz od masy wyjściowej użytego materiału – rysunek 2. Po 2 h badań efektywność skrobi rozklejonej

wynosiła 14–18 mg (47–60% oczyszczenia roztworu z kationów), natomiast dla skrobi usieciowanej 13 mg Fe^{3+} , natomiast po 24 h efektywność sorpcji jonów wzrosła dla obu próbek (odpowiednio 29 oraz 26 mg Fe^{3+}). StRR charakteryzuje się lepszymi właściwościami sorpcyjnymi niż StRn i StRU, jednak największą stabilność w czasie wykazują materiały StRU (np. brak rozpadu, większa odporność biologiczna). Z tego powodu przyszłe badania sorbentów skrobi ryżowej będą uwzględniały wpływ ilości środka sieciującego.



Rys. 1. Obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej dla skrobi ryżowej naturalnej (a), rozklejonej (b) i usieciowanej (c)



Rys. 2. Wykres zależności efektywności adsorpcji kationów Fe^{3+} w czasie dla różnych naważek skrobi ryżowej rozklejonej (a) i usieciowanej (b)

Literatura

1. Pietrzyk S., Fortuna T., Juszczak L., Gałkowska D., Bączkiewicz M., Łabanowska M., Kurdziel M.: *International Journal of Biological Macromolecules* 2018, **106**, 57.
2. Masina N., Choonara Y.E., Kumar P., du Toit L.C., Govender M., Indermun S., Pillay V.: *Carbohydrate Polymers* 2017, **157**, 1226.
3. Wang Y., Hou T., Yang Z., Zhao L., Wu W., Yang W., Graham N.: *ACS Applied Bio Materials* 2020, **3**, 2910.
4. Schmidt B., Rokicka J., Janik J., Wilpiszewska K.: *Polymers*. 2020, **12**, 2562.

Inż. Adriana Zubala: studentka Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, studia stacjonarne II-go stopnia, kierunek – Technologia chemiczna, specjalność – Technologia polimerów syntetycznych i biomateriałów. Pracę inżynierską pt. „Sorbenty poliakrylamidowe skrobi ryżowej” przy opiece dr hab. inż. Beaty Schmidt, prof. ZUT obroniła w roku 2023.

978-83-7663-357-2