

## AUTOREFERAT

(zgodny z wzorem z Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 1 września 2011 r. w sprawie kryteriów oceny osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego oraz komunikatem CK nr 6/2011)

### 1. IMIĘ I NAZWISKO: Urszula Szeluga

### 2. POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE:

- wrzesień 1996                    **magister inżynier** - w zakresie specjalności Technologia Chemiczna Organiczna na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach
- Praca magisterska: „Badanie utleniania 2-izopropylonaftalenu tlenem cząsteczkowym w emulsji z wodnym roztworem NaOH wobec katalizatorów miedziowych do wodoronadtlenku 2-izopropylonaftalenu ”
- promotor dr inż. Zbigniew Stec
- czerwiec 2006                    **doktor nauk chemicznych**, dziedzina Technologia Chemiczna, specjalność: chemia i technologia polimerów Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska w Rzeszowie
- Rozprawa doktorska: „Modyfikowane matryce epoksydowe do kompozytów o zwiększonej odporności termicznej”
- promotor prof. dr hab. inż. Henryk Galina

### 3. INFORMACJA O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W PLACÓWKACH NAUKOWYCH:

- 1996 - 2006    Zakład Karbochemii Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach
- wrzesień 1996 - listopad 1996                    stażysta w Pracowni Nienergetycznego Wykorzystania Węgla
- grudzień 1996 - listopad 1999                    inżynier chemik w Pracowni Nienergetycznego Wykorzystania Węgla
- grudzień 1999 - czerwiec 2007                    asystent w Pracowni Nieenergetycznego Wykorzystania Węgla
- Od 2007                    Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze
- czerwiec 2007 - listopad 2016                    adiunkt w Pracowni Materiałów Węglowych i Polimerowo-Węglowych
- grudzień 2016 - aktualnie                    specjalista w Pracowni Materiałów Węglowych i Polimerowo-Węglowych

### 4. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO STANOWIĄCEGO PODSTAWĘ POSTĘPOWANIA HABILITACYJNEGO

#### a) TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

Osiągnięciem naukowym wynikającym z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.), który przedkładam jako rozprawę habilitacyjną jest jednotematyczny cykl publikacji zatytułowany:

**„WPŁYW STRUKTURY OSNOWY POLIMEROWEJ I NAPEŁNIACZY WĘGLOWYCH NA MORFOLOGIĘ I WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW POLIMEROWO-WĘGLOWYCH”**

---

**b) WYKAZ JEDNOTEMATYCZNYCH ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH STANOWIĄCYCH OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE W UJĘCIU CHRONOLOGICZNYM, Z OKREŚLONYM IF, ILOŚCIĄ PUNKTÓW WG LISTY MNISW ORAZ UDZIAŁEM WŁASNYM HABILITANTKI W POWSTANIU KAŻDEJ Z PRAC:**

**H1. U. Szeluga\***, L. Kurzeja, H. Galina  
Modyfikacja kompozycji epoksydowo-nowolakowej reaktywnymi kauczukami oraz napełniaczem węglowym.

Polimery 2006, 51 (11-12), 809-816.

**IF - 1.137, 27 pkt. MNiSW, udział własny 85%**

---

**H2. U. Szeluga\***, L. Kurzeja, H. Galina  
Curing of epoxy/novolac system modified with reactive liquid rubber and carbon filler.

Polymer Bulletin 2008, 60, 555-567.

**IF - 1.371, 25 pkt. MNiSW, udział własny 85%**

---

**H3. U. Szeluga\***, L. Kurzeja, H. Galina  
Dynamic mechanical properties of epoxy/novolac system modified with reactive liquid rubber and carbon filler.

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2008, 92, 813-820.

**IF - 1.630, 27 pkt. MNiSW, udział własny 85%**

---

**H4. U. Szeluga\***, P. Moryc  
Curing of dicyanate ester/epoxy copolymers modified with polysiloxane and butadiene-acrylonitrile rubbers.

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2012, 109, 73-80.

**IF - 1.982, 25 pkt. MNiSW, udział własny 85%**

---

**H5. U. Szeluga\***, P. Moryc  
Viscoelastic properties and morphology of dicyanate ester/epoxy co-polymers modified with polysiloxane and butadiene-acrylonitrile rubbers.

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2013, 14(1), 137-146.

**IF - 2.206, 20 pkt. MNiSW, udział własny 85%**

---

**H6. U. Szeluga\***, B. Kumanek, B. Trzebicka  
Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review.

Composites Part A: applied science and manufacturing 2015, 73, 204-231

**IF - 3,719, 50 pkt. MNiSW, udział własny 65%**

---

**H7. S. Pusz, U. Szeluga\***, B. Nagel, S. Czajkowska, H. Galina, J. Strzeżik  
The influence of structural order of anthracite fillers on the curing behaviour, morphology and dynamic mechanical thermal properties of epoxy composites.

Polymer Composites 2015, 36, 336-347.

**IF - 2,004, 30 pkt. MNiSW, udział własny 50%**

---

- 
- H8. U. Szeluga\***, B. Kumanek, S. Pusz, S. Czajkowska  
Preparation and characterization of carbon foams by carbonization of cyanate and cyanate/epoxy resins.  
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2015, 122 (1), 271-279.  
**IF - 2,206, 20 pkt. MNiSW, udział własny 65%**
- 
- H9. U. Szeluga\***, S. Pusz, B. Kumanek, K. Olszowska, S. Czajkowska, J. Myalski, J. Kubacki, B. Trzebicka, A.F. Borowski  
Influence of unique structure of glassy carbon on morphology and properties of its epoxy-based binary composites and hybrid composites with carbon nanotubes.  
Composites Science and Technology 2016, 134, 72-80.  
**IF - 3,897, 50 pkt. MNiSW, udział własny 50%**
- 
- H10. B. Kumanek, U. Szeluga\***, S. Pusz, A. Borowski, P. S. Wróbel, A. Bachmatiuk, J. Kubacki, M. Musioł, O. Maruzhenko, B. Trzebicka  
Multi-layered graphenic structures as the effect of chemical modification of thermally treated anthracite.  
Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 2018, 26 (7), 405 - 416.  
**IF 1,350, 15 pkt. MNiSW, udział własny 25%**
- 
- H11. U. Szeluga\***, S. Pusz, B. Kumanek, J. Myalski, B. Hekner, B. Tsyntsarski, R. Oliwa, B. Trzebicka.  
Carbon foam based on epoxy/novolac precursor as porous micro-filler of epoxy composites.  
Composites Part A: applied science and manufacturing 2018, 105, 28-39.  
**IF 4,017, 50 pkt. MNiSW, udział własny 55%**
- 
- H12. O. Maruzhenko Y. Mamunya, G. Boiteux, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek.**  
Influence of the carbon micro and nanofillers on the electrical and thermal properties of the segregated polymer composites. (w języku rosyjskim)  
Polymer Journal 2017, 39 (4), 219-226.  
**IF 0, 0 pkt. MNiSW, udział własny 15%**
- 

*Impact Factor (IF) - odpowiedni do roku publikacji*

Publikacje zgłoszone jako *osiągnięcie naukowe* stanowią równoważnik **339** punktów algorytmowych (wg listy czasopism punktowanych MNiSW z 2013 r.) i mają **sumaryczny IF 25,519** (wg roku wydania, Web of Science).

**c) OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO WW. PRAC I OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW WRAZ Z OMÓWIENIEM ICH EWENTUALNEGO WYKORZYSTANIA****PLAN AUTOREFERATU****I. WPROWADZENIE I CEL BADAŃ****II. OSNOWA POLIMEROWA - SIECIOWANIE, WŁAŚCIWOŚCI I MODYFIKACJA****III. NAPEŁNIACZE WĘGLOWE- STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI****IV. KOMPOZYTY POLIMEROWO-WĘGLOWE****IV.1.** Kompozyty z naturalnymi napełniaczami węglowymi**IV.2.** Kompozyty z syntetycznymi napełniaczami węglowymi**V. PODSUMOWANIE****I. WPROWADZENIE I CEL BADAŃ**

Kompozyty polimerowe to wielofunkcyjne, uniwersalne materiały, które obecnie znajdują zastosowanie praktycznie we wszystkich dziedzinach życia. Pozwalają na wprowadzanie nowatorskich i zaawansowanych rozwiązań materiałowych i konstrukcyjnych, użytecznych w różnych gałęziach przemysłu, w nowoczesnych technologiach, jak i w życiu codziennym. Kompozyty są to materiały niejednorodne, złożone z fazy polimerowej i rozproszonych w niej różnego rodzaju substancji pomocniczych, wśród których na szczególną uwagę zasługują napełniacze. Fazę, która posiada charakter ciągły, nazywamy matrycą lub osnową kompozytu. Natomiast napełniacz stanowi fazę rozproszoną lub wzmacniającą i przeważnie posiada większą sztywność oraz wytrzymałość mechaniczną niż faza polimerowa.

W literaturze polskojęzycznej nomenklatura kompozytów nie jest jednolita. W odniesieniu do kompozytów, w których cząstki napełniacza proszkowego tworzą mniej lub bardziej homogeniczną dyspersję, obok terminu osnowa, często stosowane jest określenie matryca [1-3], będące bezpośrednim tłumaczeniem angielskiego słowa "matrix". W autoreferacie zdecydowałam się konsekwentnie stosować pojęcie osnowa polimerowa ze względu na większą jego powszechność.

O parametrach użytkowych kompozytów decydują właściwości oraz proporcje składników użytych do ich wytworzenia, a także wzajemne oddziaływania pomiędzy poszczególnymi składnikami, często przyczyniające się do wystąpienia pozytywnego efektu synergii. Główną rolą osnowy polimerowej jest połączenie wszystkich składników kompozytu w całość. Jej właściwości wpływają w znacznym stopniu na właściwości termiczne i mechaniczne kompozytu, a także na jego odporność na działanie czynników chemicznych i atmosferycznych. To osnowa przenosi naprężenia pomiędzy cząstkami napełniacza oraz decyduje o sposobie przetwarzania kompozytu. Napełniacze dodane do polimeru, zarówno w formie ciągłej

(włókna, tkaniny) jak i proszkowej, powodują modyfikację praktycznie wszystkich właściwości fizycznych kompozytu. Wpływ napełniacza na właściwości kompozytu zależy od jego fizykochemicznej charakterystyki, geometrii cząstek i specyfiki rozłożenia (dystrybucji) w osnowie. O właściwościach kompozytów decyduje ponadto wzajemna kompatybilność poszczególnych składników oraz charakter oddziaływań międzyfazowych determinujący siłę adhezji pomiędzy nimi. Napełniacze proszkowe wprowadza się do polimerów dla poprawy właściwości mechanicznych, dielektrycznych, cieplnych, chemicznych lub przetwórczych (np. zmiana płynności, zmniejszenie skurczu oraz efektu egzotermicznego procesu sieciowania).

Opracowanie i wytworzenie nowego materiału kompozytowego o żądanych parametrach wymaga wszechstronnych badań wpływu rodzaju i właściwości osnowy polimerowej oraz struktury i właściwości napełniacza na parametry kompozytu. Jako napełniacze coraz częściej są wykorzystywane materiały węglowe. Jednak, pomimo licznych badań dotyczących otrzymywania i charakterystyki kompozytów polimerowo-węglowych, wiedza na temat zależności między strukturą napełniacza węglowego a morfologią i właściwościami kompozytu jest wciąż niepełna. Stanowi to istotną przeszkodę w skutecznym projektowaniu polimerowo-węglowych kompozytów o zadanych właściwościach.

Od wielu lat powszechnie stosowanymi napełniaczami węglowymi polimerów są włókna węglowe, grafit i sadza [4-9]. Wraz z rozwojem nanotechnologii gwałtownie wzrosło zainteresowanie kompozytami polimerowymi z nanowłóknami i nanorurkami węglowymi [10], a w ostatnich latach także z grafenem [5,6]. Korzystne właściwości materiałów węglowych i możliwość ich modyfikacji z użyciem metod fizycznych i chemicznych pozwalają, w połączeniu z odpowiednimi polimerami, na uzyskanie materiałów kompozytowych o dobrej wytrzymałości mechanicznej, podwyższonej odporności cieplnej oraz dobrym przewodnictwie elektrycznym i termicznym.

Badania stanowiące *osiągnięcie naukowe* prezentowanej rozprawy miały na celu określenie wpływu struktury i właściwości, zarówno osnowy polimerowej jak i materiałów węglowych zastosowanych w roli napełniaczy, na morfologię i właściwości kompozytów otrzymanych z ich udziałem. Jednym z głównym problemów wymagającym odpowiedzi było określenie relacji pomiędzy oddziaływaniami na granicy faz napełniacz węglowy-polimer, a właściwościami końcowymi materiałów kompozytowych.

Początkowe badania były związane z otrzymywaniem i charakterystyką nowych kompozytów polimerowo-węglowych i dotyczyły procesu sieciowania i właściwości usieciowanych struktur polimerowych z grupy duroplastów, jako potencjalnych osnow kompozytów. Następnie szczegółowo zbadano strukturę i parametry fizykochemiczne naturalnych i syntetycznych materiałów węglowych stosowanych jako mikro- i nanonapełniacze kompozytów. W efekcie wytworzono kompozyty polimerowe z nowymi, wcześniej niestosowanymi, napełniaczami węglowymi. Scharakteryzowano ich właściwości i ustalono zależność między strukturą napełniacza węglowego a morfologią i cechami kompozytu.

Jako osnowy polimerowe badane były żywice termo- i chemoutwardzalne, głównie żywice epoksydowe sieciowane żywicą fenolowo-formaldehydową lub aminami alifatycznymi, a także

żywice cyjanianowe sieciowane termicznie i ich mieszaniny z żywicą epoksydową. Tego rodzaju usieciowane struktury wykazują znaczną odporność termiczną, odporność na czynniki chemiczne i atmosferyczne, stabilność wymiarów, mały skurcz polimeryzacyjny itp. Natomiast ich wady to kruchość, mała odporność na złamanie i rozprzestrzenianie się pęknięć, które ograniczają w pewnym stopniu możliwości ich zastosowania jako fazy polimerowej w kompozytach. Poprawę kluczowych parametrów mechanicznych sieci polimerowych o dużej gęstości usieciowania starano się uzyskać poprzez dodatek modyfikatorów elastomerowych. Wyniki badań zostały opisane w pracach **H1-H5**.

W roli napełniaczy w kompozytach polimerowych wykorzystane zostały materiały węglowe zarówno naturalne jak i syntetyczne, o różnej strukturze i właściwościach. Materiałami węglowymi pochodzenia naturalnego, o różnym stopniu metamorfizmu materii organicznej, były węgle kamienne [**H1-H3**] oraz antracyt o różnym stopniu uporządkowania i grafit [**H7, H12**]. Antracyt charakteryzujący się dużym stopniem uporządkowania poddano funkcjonalizacji chemicznej różnymi metodami i otrzymano dwa nanonapełniacze grafenowe o różnej strukturze [**H10**]. Jako syntetyczne napełniacze węglowe kompozytów polimerowych stosowane były porowate materiały typu pianek węglowych otrzymywane z polimerowych prekursorów termo- i chemoutwardzalnych [**H8, H11**] oraz węgiel szklisty - produkt pirolizy żywicy fenolowo-formaldehydowej [**H9**]. Węgiel szklisty wykorzystany został jako pojedynczy napełniacz osnowy epoksydowej (kompozyt binarny), a także w kombinacji z nanorurkami węglowymi (kompozyt hybrydowy).

Badania kompozytów polimerowo-węglowych otrzymanych z udziałem różnych napełniaczy węglowych pozwoliły określić wpływ rodzaju osnowy i materiału węglowego na morfologię i właściwości materiałów kompozytowych. Zbadano w jaki sposób struktura, zawartość węgla oraz obecność ugrupowań funkcyjnych w napełniaczach węglowych (węgiel kamienny, antracyt) wpływała na przebieg i kinetykę reakcji sieciowania składników osnowy polimerowej kompozytów [**H2, H7**]. Określono wpływ napełniaczy węglowych na właściwości finalnych kompozytów polimerowo-węglowych, przede wszystkim właściwości lepkosprężyste, mechaniczne i elektryczne oraz odporność cieplną [**H1, H3, H7, H9-H11**], a także na dynamikę ruchów molekularnych i energie aktywacji przejść relaksacyjnych [**H3**]. W pracy **H12** zbadano wpływ antracytu o strukturze grafitopodobnej na właściwości elektryczne kompozytów, w których osnowę polimerową stanowił polietylen i polipropylen. Zbadano zależność pomiędzy morfologią kompozytów z różnymi napełniaczami węglowymi, a więc stopniem dyspersji napełniaczy w polimerze, adhezją i charakterem granicy międzyfazowej polimer-materiał węglowy a właściwościami otrzymanych materiałów [**H1, H3, H7-H12**].

Szczegółowe wyniki badań przedstawiono w dalszej części autoreferatu, który dla przejrzystości podzielono na sekcje. Osobno zostały omówione badania osnowy polimerowej (rozdz. 2), otrzymywanie i charakterystyka zastosowanych napełniaczy węglowych (rozdz. 3) oraz morfologia i właściwości otrzymanych z nich kompozytów polimerowo-węglowych (rozdz. 4).

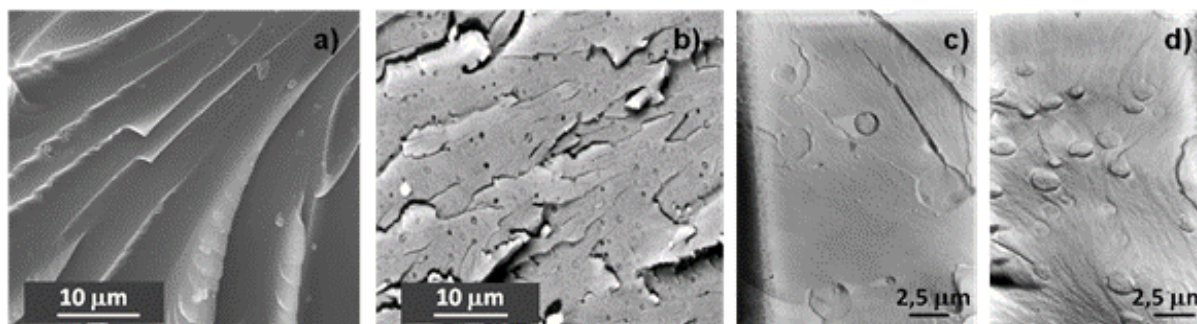
## II. OSNOWA POLIMEROWA - SIECIOWANIE, WŁAŚCIWOŚCI I MODYFIKACJA [H1-H5]

Usieciowane żywice epoksydowe oraz estry cyjanianowe charakteryzują się dużą odpornością cieplną, praktycznie do 450 °C, co w połączeniu ze znaczną wytrzymałością mechaniczną pozwala na ich stosowanie w wielu dziedzinach, głównie jako materiałów konstrukcyjnych oraz tłoczyw. Wprowadzenie napełniaczy polepsza właściwości termiczne oraz przewodnictwo termiczne i elektryczne kompozytów na bazie tych żywic. Jednakże znaczna kruchość usieciowanych struktur polimerowych tego typu, ich niska odporność na złamanie i podatność na rozprzestrzenianie się spękań wynikająca z dużej gęstości usieciowania, ogranicza ich użyteczność i jest powodem poszukiwań sposobów na poprawę tych parametrów.

Wyniki badań procesów sieciowania i charakterystyki usieciowanych struktur polimerowych, przedstawione w pracach **H1-H5**, pozwoliły na optymalizację warunków reakcji oraz podjęcie działań mających na celu uzyskanie korzystnych właściwości usieciowanych osnów na bazie żywic epoksydowych i cyjanianowych. Między innymi dlatego, w celu poprawy właściwości przetwórczych oraz właściwości mechanicznych, żywice te modyfikowano kauczukami butadienowo-akrylonitrylowymi z reaktywnymi ugrupowaniami karboksylowymi (CTBN) lub epoksydowymi (ETBN). Określono wpływ domen kauczuków, wytrąconych w procesie separacji fazowej indukowanej chemicznie w czasie sieciowania, na parametry kinetyczne sieciowania żywicy epoksydowej lub żywicy cyjanianowej i jej układów z żywicą epoksydową. Zbadano zmiany właściwości lepkosprężystych i wytrzymałości mechanicznej dwufazowych układów epoksydowych i cyjanianowych modyfikowanych czynnikami elastomerowymi w porównaniu do wyjściowej osnowy polimerowej. W przypadku żywicy cyjanianowej i jej mieszanin z żywicą epoksydową przeprowadzono także obserwacje wpływu polisiloksanu typu rdzeń-powłoka jako modyfikatora na ich sieciowanie i udarność.

W pracy **H1** przedstawiono rezultaty badań, których celem było określenie wpływu kauczuków CTBN i ETBN na morfologię oraz właściwości mechaniczne osnowy epoksydowej otrzymanej poprzez sieciowanie eteru diglicydylowego dianu (EP) żywicą fenolowo-formaldehydową (nowolak, NZ).

Badania mikroskopowe (rys. 1) wykazały istnienie ścisłej zależności mechanizmu deformacji podczas uszkodzenia od charakteru granicy międzyfazowej pomiędzy sferycznymi domenami CTBN lub ETBN a otaczającą je usieciowaną żywicą epoksydową.



**Rys. 1.** Mikrofotografie: a) SEM niemodyfikowanej osnowy epoksydowej, b) SEM kompozytu z 6% mas. ETBN, c) TEM kompozytu z 6% mas. CTBN, d) TEM kompozytu z 6% mas. ETBN.

Cząstki kauczuku wpływały wyraźnie na morfologię przetłumu kruchego złamania osnowy epoksydowej. Domeny CTBN i ETBN były silnie związane z ciągłą fazą epoksydową (rys. 1b, d), a pasma plastycznego ścinania powstające pomiędzy cząstkami kauczuku decydowały o zwiększeniu wytrzymałości mechanicznej.

Domeny kauczuków CTBN i ETBN wykazywały dobrą adhezję do ciągłej fazy osnowy epoksydowej, a podczas uszkodzenia koncentrowały na sobie zainicjowane i rozchodzące się pęknięcia. Plastyczne pasma deformacyjne powstające w modyfikowanej osnowie polimerowej dodatkowo wpływały na zwiększenie absorpcji energii oraz wzrost odporności na złamanie i wytrzymałości mechanicznej.

Zbadano wpływ zawartości CTBN i ETBN w zakresie do 16% mas. na moduł zachowawczy ( $E'$ ) oraz temperaturę zeszklenia ( $T_g$ ) usieciowanej żywicy epoksydowej wykorzystując analizę dynamicznych właściwości mechanicznych (DMA). Wykazano zmniejszenie gęstości usieciowania sieci epoksydowej we wszystkich układach modyfikowanych kauczukiem CTBN i ETBN, o czym świadczyło zmniejszenie modułu zachowawczego, szczególnie w obszarze kauczukopodobnym. Wartość modułu w temperaturze powyżej  $T_g$ , zgodnie z teorią elastyczności sieci polimerowych, jest związana bezpośrednio ze średnią masą molową łańcuchów pomiędzy węzłami sieci. Uelastycznienie struktury epoksydowo-nowolakowej wpływało na zwiększenie wytrzymałości na zginanie, maksymalnie o prawie 70% dla EP/NZ zawierającej 9% mas. CTBN. Określono wpływ rodzaju grup końcowych kauczuku i jego zawartości na udarność oraz energię złamania, co opisano w rozdziale "Appendix" w pracy **H2**. Uzyskane wyniki wykazały, że udarność układów modyfikowanych ETBN wzrastała nawet do 150% w porównaniu do wyjściowej osnowy. Optymalną ilością okazało się 6% mas. kauczuku. Ilość ta pozwoliła osiągnąć odpowiednie uelastycznienie sieci epoksydowej (zmniejszenie gęstości usieciowania) oraz wzrost odporności na złamanie i wytrzymałości mechanicznej bez zmniejszenia  $T_g$ . Z praktycznego punktu widzenia, zwiększenie elastyczności osnowy znacząco ułatwia przetwórstwo późniejszych kompozytów z dodatkami napełniaczy i innych substancji pomocniczych.

Badania opisane w publikacji **H2** miały na celu określenie wpływu dodatku kauczuków CTBN i ETBN na parametry kinetyczne procesu sieciowania żywicy epoksydowej żywicą fenolowo-formaldehydową. Sieciowanie epoksydów związkami wodorotlenowymi jest procesem złożonym [11-14], a wprowadzenie dodatkowego składnika, np. innego polimeru lub napełniacza, w celu poprawy cech użytkowych, np. odporności na uderzenie, może całkowicie zmienić przebieg tego procesu [15-17].

Generalnie, w mieszaninie reakcyjnej żywicy epoksydowej i nowolaku mogą mieć miejsce dwie reakcje: (1) - reakcja przyłączenia grupy hydroksylowej z żywicy fenolowo-formaldehydowej do pierścienia oksiranowego żywicy epoksydowej powodująca jego otwarcie, oraz (2) - powstanie nierozpuszczalnego polimeru w wyniku reakcji produktu addycji z pierwszej reakcji z następnym pierścieniem oksiranowym. Stopień konwersji żywicy epoksydowej w obecności ETBN i CTBN oraz parametry kinetyczne określono na podstawie zmian efektów cieplnych reakcji w warunkach izotermicznych oraz nieizotermicznych stosując



różnicową kalorymetrię skaningową (DSC). Występowanie pojedynczego egzotermicznego pików niezależnie od warunków temperaturowych sieciowania potwierdziło, że obie reakcje zachodziły jednocześnie. Zmiany stopnia konwersji oraz szybkości reakcji wyznaczone w czasie sieciowania świadczyły, że reakcja sieciowania żywicy epoksydowej przebiegała w sposób autokatalityczny, także w obecności kauczuku CTBN lub ETBN.

Współczynniki reakcji i rzędowość dla reakcji prowadzonej w warunkach izotermicznych, wyznaczone zostały z ogólnego równania Kamala zaproponowanego dla sieciowania żywicy epoksydowej aminą [11-13]. Równanie to uwzględnia katalityczny wpływ grup hydroksylowych powstających podczas reakcji sieciowania żywicy epoksydowej i występujących w badanym systemie.

Zbadano wpływ separacji fazowej kauczuków zachodzącej podczas sieciowania żywicy epoksydowej na parametry kinetyczne procesu. Analiza zależności szybkości reakcji zachodzących w warunkach izotermicznych od czasu potwierdziła, że proces separacji obu kauczuków nie zmieniał mechanizmu reakcji tworzenia sieci epoksydowej, a maksimum krzywej szybkości reakcji ulegało przesunięciu w kierunku niższej temperatury. Przyspieszenie reakcji przez grupy hydroksylowe kauczuku CTBN (wzrost współczynnika reakcji) we wstępnym etapie reakcji wynikało z tworzenia przez nie wiązań wodorowych z tlenem grupy epoksydowej. Jak wiadomo [14] osłabienie wiązania C-O w pierścieniu ułatwiało jego rozerwanie [14]. W dalszym etapie powstałe wraz z postępem sieciowania domeny kauczuku działały odwrotnie, zmniejszając współczynniki szybkości reakcji. Wpływ ETBN na współczynniki reakcji na początku sieciowania żywicy epoksydowej był niewielki. W późniejszym etapie, podobnie jak w systemach modyfikowanych CTBN, wytrącenie cząstek kauczuku ETBN powodowało zmniejszenie współczynnika szybkości reakcji.

Mniejsza energia aktywacji reakcji w obecności CTBN, wyznaczona z temperaturowej zależności współczynników szybkości reakcji zgodnie z równaniem Arrheniusa [18] potwierdziła, że kauczuk ten przyspieszał sieciowanie żywicy epoksydowej. Energia aktywacji procesu sieciowania żywicy epoksydowej modyfikowanej ETBN nie ulegała zmianie i była zbliżona do wartości dla niemodyfikowanej żywicy epoksydowej. Analogiczny wpływ kauczuku CTBN i ETBN na energię aktywacji sieciowania żywicy epoksydowej żywicą nowolakową został zaobserwowany przy wykorzystaniu nieizotermicznych metod Kissingera [19] oraz Flynn-Wall-Ozawy [20] łączących szybkość ogrzewania z temperaturą egzotermii reakcji sieciowania.

Badania wpływu kauczuków CTBN i ETBN na ciepło reakcji oraz parametry kinetyczne sieciowania żywicy epoksydowej były istotne z punktu widzenia przetwórstwa modyfikowanych w ten sposób układów epoksydowo-nowolakowych.

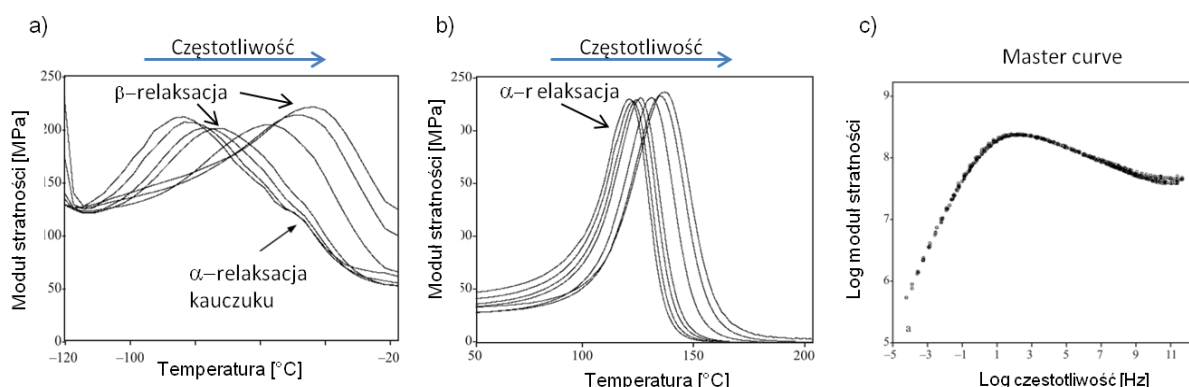
W pracy **H3**, adaptując preparatykę modyfikowanych układów epoksydowych z opracowań **H1** i **H2**, określono wpływ kauczuku CTBN i ETBN na właściwości lepkosprężyste ( $E'$ , moduł stratności ( $E''$ ) oraz współczynnik strat ( $\tan \delta$ )) układów EP/NZ w obszarach ich przejścia  $\beta$  i  $\alpha$ .

Zmniejszenie modułu zachowawczego w stanie szklistym i stanie kauczukopodobnym ze wzrostem zawartości kauczuku CTBN i ETBN potwierdziło, że modyfikowane tymi kauczukami usieciowane żywice epoksydowe charakteryzowały się mniejszą sztywnością i większą

elastycznością. Wzrost szerokości i zmniejszenie intensywności piku  $E''$  i  $\tan \delta$  świadczyły, że domeny kauczuku wpływały na przejście szkliste sieci epoksydowej. Wzrost zawartości kauczuku wpływał na obniżenie  $T_g$  oraz zwiększenie zakresu temperaturowego przejścia szklistego, co świadczyło o zwiększeniu heterogeniczności struktury.

Badania właściwości lepkosprężystych w funkcji częstotliwości przeprowadzono w oparciu o założenia teorii superpozycji czasowo-temperaturowej (TTS), zgodnie z którymi proces relaksacji molekularnej lub przegrupowania w materiałach polimerowych zachodzi ze zwiększoną szybkością w podwyższonych temperaturach oraz istnieje równoważność pomiędzy czasem (częstotliwością) a temperaturą [21]. Charakterystyka procesów relaksacji związanych z ruchami molekularnymi w badanych układach epoksydowych koncentrowała się na określeniu wpływu domen kauczuku CTBN i ETBN na energie aktywacji przejścia  $\beta$  i  $\alpha$ . Energię aktywacji przejścia  $\beta$  związanego z ruchem łańcuchów i ugrupowań bocznych wyznaczono korzystając z zależności Arrheniusa łączącej temperaturę przejścia z szybkością ogrzewania podczas badania właściwości lepkosprężystych [21]. Stwierdzono, że obecność kauczuku CTBN i ETBN wpływała na zmniejszenie energii aktywacji przejścia  $\beta$  usieciowanych układów epoksydowych z ich udziałem.

Do wyznaczenia energii aktywacji przejścia szklistego, które drastycznie zmienia dynamikę układu i nie jest procesem spełniającym zależność Arrheniusa, zastosowano model Williamsa-Landel-Ferry (WLF) [21]. W obszarze przejścia szklistego usieciowanej żywicy epoksydowej wyznaczono izotermiczne krzywe dynamicznych modułów sprężystości, zarówno modułu zachowawczego jak i stratności, które przesuwano do temperatury odniesienia ( $T_g$ ) otrzymując złożone krzywe zredukowane, tzw. „master curve”, w szerokim zakresie częstotliwości. Zależność modułu stratności przy różnej częstotliwości drgań od temperatury oraz krzywą zredukowaną na przykładzie usieciowanej żywicy epoksydowej z kauczukiem CTBN przedstawiono na rys. 2. Dla układu epoksydowego z ETBN otrzymano podobne zależności.



**Rys. 2.** Moduł stratności w funkcji temperatury przy różnej częstotliwości: a) w zakresie przejścia  $\beta$  sieci epoksydowej, b) w zakresie przejścia szklistego sieci epoksydowej, oraz c) krzywa "master curve" modułu stratności dla układu epoksydowego z 6% mas. CTBN .

Otrzymanie krzywej zredukowanej (rys. 2c) z wykorzystaniem zasady superpozycji potwierdziło, że możliwa jest transformacja właściwości lepkosprężystych na szerszy zakres częstotliwości/czasu. Współczynniki przesunięcia izoterm wykorzystane do utworzenia

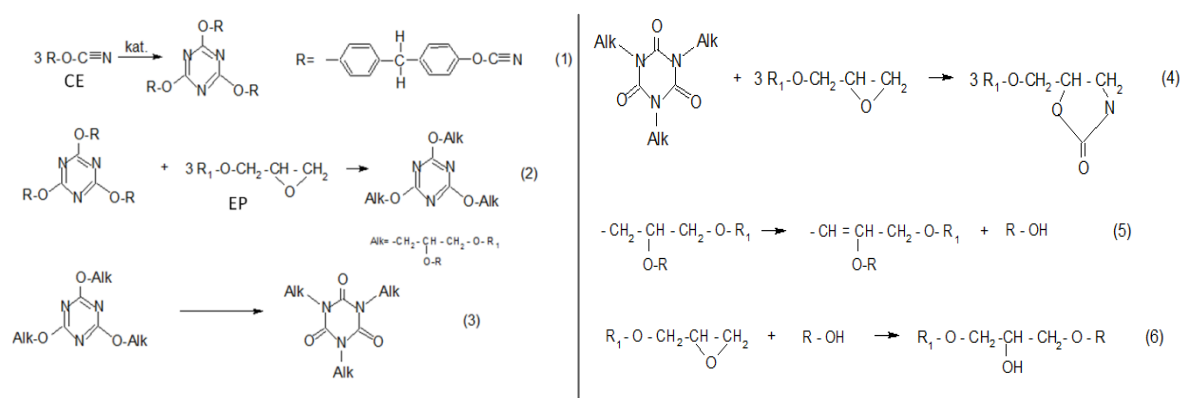
"master curve" posłużyły do wyznaczenia energii aktywacji przejścia szklistego usieciowanej żywicy epoksydowej oraz układów zawierających kauczuk CTBN i ETBN z zależności WLF.

Stwierdzono, że dodatek CTBN i ETBN zwiększa energię aktywacji ruchów molekularnych związanych z przejściem szklistym w usieciowanych modyfikowanych układach epoksydowych w porównaniu z energią wyznaczoną dla czystej osnowy epoksydowej. Wzrost energii aktywacji przejścia szklistego był spowodowany przestrzenną zawadą wynikającą z obecnością domen kauczuku w ciągłej fazie usieciowanej żywicy epoksydowej.

Badania właściwości lepkosprężystych w funkcji częstotliwości oraz efektów energetycznych relaksacji molekularnych osnowy polimerowej, a także wpływu na nie dodatkowych substancji takich jak np. modyfikatory elastomerowe, jest niezwykle istotne z punktu widzenia możliwości długotrwałej pracy tych materiałów w warunkach zmiennego obciążenia.

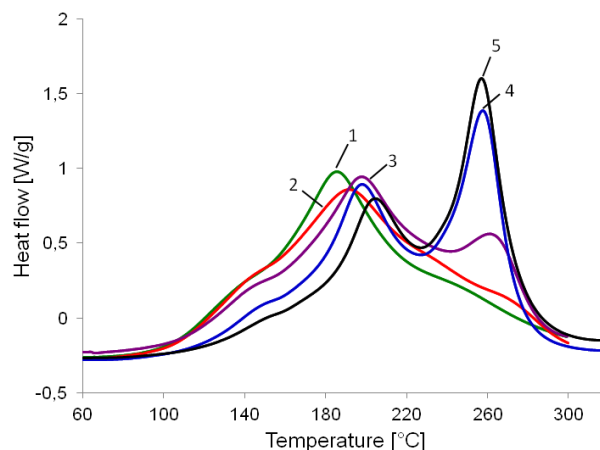
Kolejnym układem polimerowym badanym ze względu na jego obiecujące właściwości termomechaniczne, była estrowa żywica cyjanianowa oraz jej mieszaniny z żywicą epoksydową [H4 i H5]. Żywica typu estru cyjanianowego dianu (CE, aryłowy ester kwasu cyjanianowego) sieciująca pod wpływem temperatury i w obecności katalizatora (acetyloacetonian miedzi II) tworzyła strukturę policyjanuranową. Sieciowanie żywicy CE z różną zawartością żywicy epoksydowej typu eteru diglicydyłowego dianu (EP) prowadziło do otrzymania usieciowanych układów cyjanianowo-epoksydowych (CE/EP) złożonych ze struktur oksazolidonowych, izocyjanuranowych i polieterowych.

Procesy sieciowania estru cyjanianowego i jego mieszanin z żywicą epoksydową są znane i opisane w literaturze [22]. Schemat możliwych reakcji zachodzących z udziałem związków cyjanianowych i epoksydowych przedstawia rys.3.



**Rys. 3.** Schematyczny przebieg reakcji sieciowania dla CE i CE/EP [22].

Badania procesu sieciowania estru cyjanianowego oraz jego mieszanin z żywicą epoksydową przeprowadzono przy użyciu metody DSC. Zbadano jak zawartość monomeru epoksydowego wpływała na przebieg reakcji sieciowania estru cyjanianowego. Otrzymane zależności przepływu ciepła od temperatury przedstawione na rys. 4 potwierdziły wpływ rozcieńczenia żywicy epoksydową na proces sieciowania estru cyjanianowego.



**Rys. 4.** Przepływ ciepła w funkcji temperatury dla: (1) CE, (2) CE/EP (90/10), (3) CE/EP (80/20), (4) CE/EP (60/40), (5) CE/EP (30/70) (DSC, szybkość grzania 10 °C/min).

Analiza termogramów dla układów CE/EP przy różnym rozcieńczeniu monomerem epoksydowym pozwoliła przyporządkować poszczególne etapy reakcji ugrupowań epoksydowych zarówno z pierścieniem triazynowym jak i monomerem cyjanianowym (zgodnie z rys. 3) obserwowanym na nich efektem cieplnym.

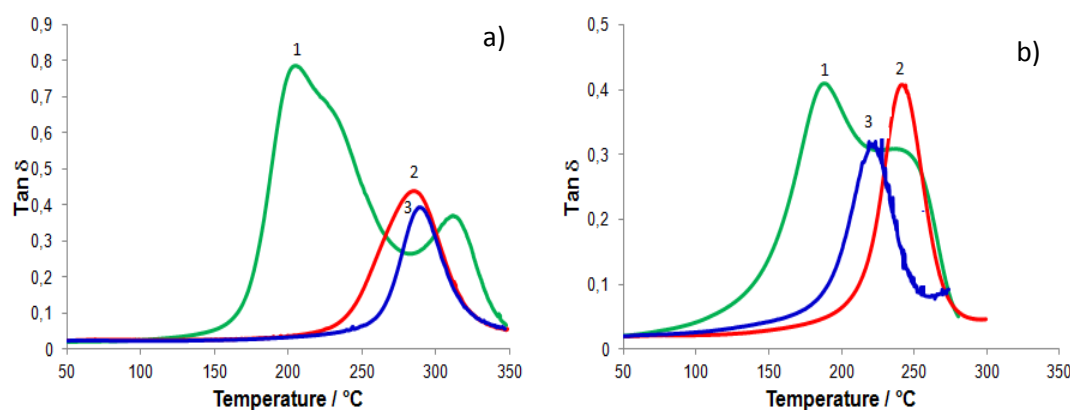
Pierwszy pik na termogramie sieciowania CE bez dodatku EP związany jest z reakcją tworzenia pierścieni triazynowych (rys. 3, reakcja 1). Podczas sieciowania mieszanin CE/EP w tym zakresie temperatury tworzyły się początkowe produkty reakcji grup epoksydowych z pierścieniem triazynowym (rys. 3, reakcja 2). Drugi pik obserwowany dla mieszanin CE/EP był następstwem reakcji izomeracji pierścienia triazynowego do izocyjanuranowego i dalszych reakcji z grupami epoksydowymi, w tym reakcji dosieciowania struktur epoksydowych (rys 4, reakcje 3-6). W reakcjach tych w zależności od udziału żywicy epoksydowej tworzyło się szereg produktów pośrednich (struktury oksazolinowe, oksazolidonowe, izocyjanuranowe, polieterowe). Intensywność piku trimeryzacji (tworzenia pierścieni triazynowych) zmniejszała się wraz ze wzrostem zawartości żywicy epoksydowej, a jego maksimum przesunęło się w kierunku wyższej temperatury. Jednocześnie zwiększała się intensywność i powierzchnia drugiego piku związanego z reakcjami, w których brały udział grupy epoksydowe, a mianowicie izomeryzacji pierścieni triazynowych do pierścieni izocyjanuranowych, a następnie ich rozszczepienia i wytworzenia oksazolin.

Z przeprowadzonych badań przebiegu reakcji sieciowania, wynika, że zastosowanie żywicy epoksydowej do modyfikacji estru cyjanianowego pozwoliło otrzymać usieciowane struktury mieszane o mniejszej gęstości usieciowania. Wynikało to bezpośrednio z obecności w nich struktur oksazolinowych czy polieterowych, w przeciwieństwie do gęsto usieciowanej sieci niemodyfikowanego estru cyjanianowego złożonej wyłącznie z pierścieni triazynowych.

Badania odporności na złamanie usieciowanych układów cyjanianowo-epoksydowych wykazały, że dodatek żywicy epoksydowej wpływał korzystnie na udarność powodując jej 20% wzrost przy 30% mas. zawartości żywicy epoksydowej w mieszaninie polimerowej. Zastosowanie większej ilości żywicy epoksydowej wpływało na dalszą poprawę udarności, kosztem jednak zmniejszenia  $T_g$  i odporności termicznej układów. Aby dodatkowo poprawić

parametry mechaniczne, układ CE i CE/EP (70/30) poddano modyfikacji kauczukiem ETBN oraz polisiloksanem typu rdzeń-powłoka w 4,4'-etylidenodifenylodicyjanianie. Cząstki polisiloksanowego modyfikatora tworzyły jednorodną dyspersję, a ich obecność nie zmieniała przebiegu reakcji sieciowania czystej żywicy cyjanianowej, natomiast powodowała 55% wzrost udarności całkowicie usieciowanego układu. Dla usieciowanej mieszaniny CE/EP uzyskano mniejszą poprawę udarności. Kauczuk ETBN okazał się mniej skutecznym modyfikatorem żywic cyjanianowych i ich mieszanin z żywicą epoksydową niż cząstki polisiloksanowe. Wzrost udarności oraz wytrzymałości mechanicznej dla układów CE i CE/EP modyfikowanych ETBN był o wiele mniejszy w porównaniu ze 150% wzrostem udarności dla sieci epoksydowo-nowolakowej [H2]. Przyczyną niewielkiej poprawy udarności była duża gęstość sieci policyjanuranowej oraz sztywność łańcuchów pomiędzy węzłami sieci.

W pracy **H5** zbadano metodą DMA właściwości lepkosprężyste usieciowanego estru cyjanianowego i układów CE/EP z różną zawartością żywicy epoksydowej (rys. 5).



**Rys. 5.** Wpływ temperatury sieciowania na  $tg \delta$  dla: a) CE i b) CE/EP (70/30)

Krzywa 1-w 180  $^{\circ}C$ , krzywa 2 - 180  $^{\circ}C$  i następnie 220  $^{\circ}C$ , krzywa 3 - 180  $^{\circ}C$ , następnie 220  $^{\circ}C$  oraz 250  $^{\circ}C$ .

Scharakteryzowano materiały usieciowane w różnych warunkach temperaturowych: (1) w 180  $^{\circ}C$ , (2) w 180  $^{\circ}C$  i następnie w 220  $^{\circ}C$ . Żywicę cyjanianową oraz układ cyjanianowo-epoksydowy (70/30) usieciowane w 180  $^{\circ}C$  i 220  $^{\circ}C$  dosieciowano dodatkowo w 250  $^{\circ}C$  aby sprawdzić wpływ warunków temperaturowych na  $T_g$ . Stwierdzono, że aby uzyskać całkowicie usieciowane układy CE i CE/EP konieczne było dodatkowe sieciowanie powyżej 200  $^{\circ}C$ .

O niejednorodności sieci polimerowych CE i CE/EP uzyskanych w niższej temperaturze (180  $^{\circ}C$ ) świadczą dwa piki na wykresie  $tg \delta = f(T)$  (rys. 5a i 5b, krzywa 1). Dosieciowanie czystej żywicy cyjanianowej zarówno w 220 jak i w 250  $^{\circ}C$  powodowało zwiększenie homogeniczności struktury i wzrost wartości  $T_g$  (rys. 5a, krzywa 2 i 3). Dosieciowanie w 250  $^{\circ}C$  układów CE/EP powodowało ich degradację termiczną (zmniejszenie  $T_g$ ), i w tym przypadku korzystny wzrost  $T_g$  uzyskano poprzez dosieciowanie w 220  $^{\circ}C$  (rys. 5b, krzywa 2).

Stwierdzono, że wszystkie usieciowane układy CE/EP charakteryzowały się niższą temperaturą zeszczenia, co świadczyło o mniejszej gęstości ich usieciowania w porównaniu do CE sieciowanego w takich samych warunkach. Stopniowe zmniejszenie modułu zachowawczego

wraz ze wzrostem zawartości żywicy epoksydowej wskazywało na uelastycznienie fragmentów pomiędzy węzłami sieci CE/EP. Zmiana właściwości lepkosprężystych układów CE i CE/EP wynikała z różnej struktury fragmentów pomiędzy węzłami ich sieci. Obecność symetrycznych łańcuchów połączonych pierścieni triazynowych o dużej sztywności w usieciowanej żywicy CE bezpośrednio wpływała na duże wartości modułu zachowawczego i  $T_g$ . Zastąpienie, wraz ze wzrostem ilości żywicy epoksydowej w usieciowanych układach CE/EP, pierścieni triazynowych przez pierścienie oksazolinowe i oksazolidonowe prowadziło do otrzymania struktur o mniejszej sztywności oraz mniejszej odporności na degradację termiczną.

Badania DMA układów CE/EP jednoznacznie dowiodły, że nawet niewielka degradacja struktury pod wpływem zbyt wysokiej temperatury dosieciowania (250 °C) prowadziła do znacznego obniżenia  $T_g$ . Analiza termogravimetryczna tych układów wykazała natomiast jedynie niewielki ubytek masy do 400 °C. Temperatura maksimum szybkości rozkładu układów CE/EP obniżała się wraz ze wzrostem zawartości żywicy epoksydowej. W temperaturze 800 °C najmniejszy ubytek masy zaobserwowano dla usieciowanej czystej żywicy cyjanianowej (ponad 50% masy początkowej).

Praca **H5** wykazała, że modyfikacja układów CE i CE/EP reaktywnym kauczukiem butadienowo-akrylonitrylowym z grupami epoksydowymi i siloksanem typu rdzeń-powłoka prowadzi do poprawy właściwości końcowych materiałów oraz pozwala na osiągnięcie korzystnego kompromisu pomiędzy ich właściwościami mechanicznymi a termicznymi.

### III. NAPEŁNIACZE WĘGLOWE - STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI [H1-H3, H7-H12]

Określenie wpływu napełniaczy węglowych na morfologię i właściwości kompozytów polimerowo-węglowych wymagało szczegółowej charakterystyki tych materiałów pod kątem ich struktury, rodzaju ugrupowań funkcyjnych i właściwości fizykochemicznych. W roli mikro- i nanonapełniaczy kompozytów były stosowane zarówno materiały węglowe występujące w naturze jak i syntetyczne.

W pracach **H1-H3** jako napełniacz żywicy epoksydowej sieciowanej nowolakiem wykorzystano naturalny, średnio zmetamorfizowany węgiel kamienny z kopalni Bielszowice, o zawartości pierwiastka C ok. 84% mas. oraz znacznej ilości tlenu (ok. 10% mas.), występującego głównie w formie ugrupowań funkcyjnych na powierzchni. Oprócz mniej lub bardziej skondensowanych struktur aromatycznych, materiał węglowy zawierał również heterocykliczne pierścienie z udziałem atomów tlenu i azotu oraz reaktywne ugrupowania, głównie hydroksylowe, karbonylowe i karboksylowe, ale również aminowe. Węgiel ten pod wpływem temperatury ulegał zarówno procesom rekondensacji jak i procesom rozkładu. Początkowy ubytek masy związany z uwalnianiem się alifatycznych i alicyklicznych ugrupowań obecnych w strukturze węgla w postaci lotnych produktów rozkładu obserwowano od 400 °C.

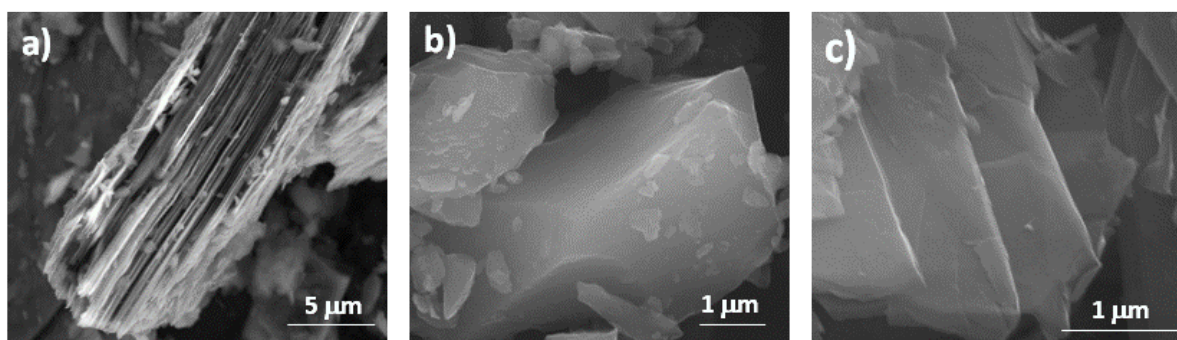
Cząstki napełniacza otrzymane przez zmielenie węgla do frakcji poniżej 80  $\mu\text{m}$  miały kształt izometrycznych, nieregularnych ziaren i po usunięciu wilgoci mogły być bezpośrednio

dyspergowane w ośrodku polimerowym. Słabo rozwinięta powierzchnia właściwa BET ( $5,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ), niewielka gęstość ( $1,3574 \text{ g/cm}^3$ ) w porównaniu do typowych napełniaczy mineralnych lub metalicznych, oraz znaczna stabilność termiczna sprawiały, że węgiel ten mógł być rozważany jako obiecujący i niedrogi napełniacz dla kompozytów polimerowych.

Kolejną grupą naturalnych materiałów węglowych zastosowanych jako napełniacze kompozytów polimerowych [H7, H10, H12] były antracyty stanowiące najwyższy etap metamorfizmu materii organicznej. Wysoka zawartość pierwiastka C, nawet do 98%, oraz mniejsza liczba ugrupowań funkcyjnych przyłączonych do szkieletu węglowego powoduje, że antracyty są bardziej inertnymi składnikami kompozytów polimerowo-węglowych w porównaniu do węgla kamiennych. Antracyty, w przeciwieństwie do węgla kamiennych, charakteryzują się również znacznym stopniem uporządkowania podstawowych jednostek strukturalnych jakimi są płaszczyzny grafenowe. Podatność struktury antracytów na wewnętrzną transformację pod wpływem obróbki termicznej, od gorzej uporządkowanej struktury turbostratycznej do lepiej uporządkowanej struktury grafitopodobnej [25-27], stwarza możliwości wykorzystania antracytu jako prekursora warstwowych napełniaczy węglowych.

W pracy H7 opisano procedurę wykorzystania antracytu do otrzymywania napełniaczy węglowych o różnym stopniu uporządkowania struktury. Jako materiał wyjściowy zastosowano surowy antracyt Swierdłowski (SVraw, Donbas, Ukraina) charakteryzujący się prostym składem petrograficznym i dużą homogenicznością strukturalną. Pod wpływem pirolizy w  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ , w antracycie tym zachodziła transformacja strukturalna, od wyjściowej struktury turbostratycznej (SVraw) do struktury grafitopodobnej (SV2000), połączona ze wzrostem stopnia uporządkowania płaszczyzn grafenowych (rys. 6), oraz wzrostem zawartości węgla z  $\sim 91$  do  $\sim 98\%$  mas. Procesowi temu towarzyszył wzrost gęstości rzeczywistej matrycy węglowej.

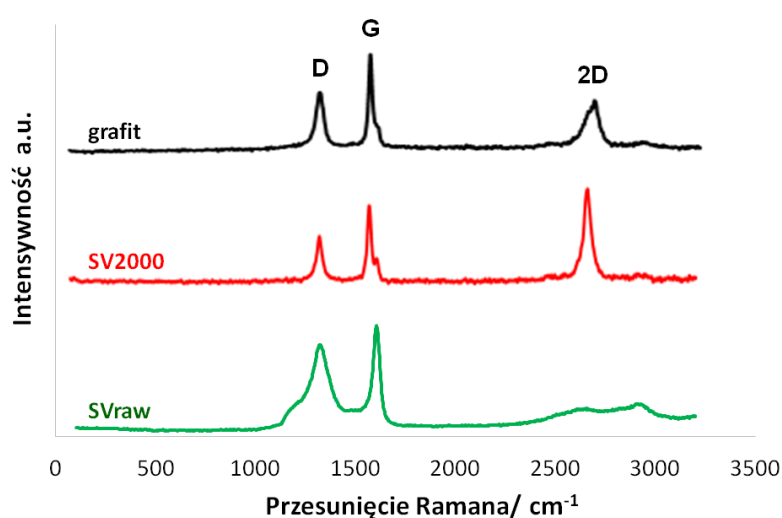
Zmiany strukturalne i chemiczne zachodzące w antracycie w procesie pirolizy zbadano za pomocą mikroskopii optycznej (OM), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz spektroskopii FT-IR i Ramana. Wszystkie wymienione metody potwierdziły znaczne różnice w strukturze obu antracytów. Stwierdzono, że ziarna antracytu surowego miały kształt izometryczny o bardzo słabo widocznej strukturze warstwowej (rys. 6a), podczas gdy w antracycie SV2000 ziarna stanowiły wielowarstwowe agregaty (rys. 6b) o strukturze podobnej do grafitu (rys. 6c).



**Rys. 6.** Mikrofotografie SEM (a) SVraw, (b) SV2000 i (c) naturalny grafit.

W wyniku obróbki termicznej antracytu nastąpił wzrost uporządkowania jego struktury przejawiający się wzrostem wymiarów XY warstw grafenowych oraz wysokości stosów, w jakie się one układają, a także zmniejszeniem odległości międzypłaszczyznowych. Wszystkie te parametry zbliżyły się do wartości charakterystycznych dla grafitu [25-27].

Widmo Ramana SV2000 wykazało znaczne zmiany intensywności i szerokości pasm D, G i 2D charakterystycznych dla materiałów węglowych [28,29] w porównaniu z SVraw (rys. 7). Stosunek intensywności pasma D ( $\sim 1359 \text{ cm}^{-1}$ ) związanego z nieuporządkowanymi strukturami o hybrydyzacji  $\text{sp}^3$  do intensywności pasma G ( $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ) odpowiadającego poliaromatycznym strukturom grafitowym ( $\text{C-sp}^2$ ) zmniejszył się z wartości 0,82 dla SVraw do 0,62 dla SV2000 potwierdzając wzrost uporządkowania struktury i zmniejszenie liczby defektów w płaszczyznach grafenowych w wyniku pirolizy antracytu.



**Rys. 7.** Porównanie widm Ramana dla antracytu o różnym uporządkowaniu oraz grafitu.

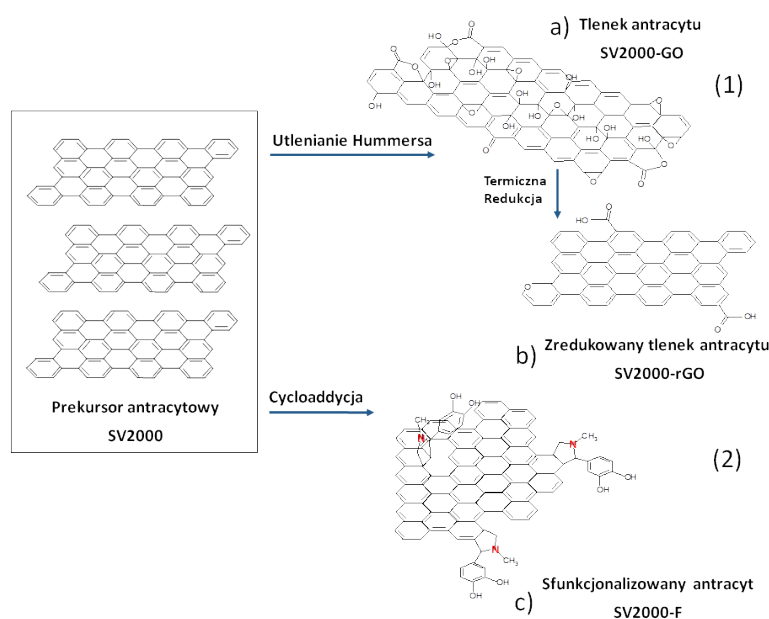
Na podstawie badań FTIR stwierdzono, że obróbka termiczna doprowadziła do eliminacji większości tlenowych grup funkcyjnych (hydroksylowe, karboksylowe, eterowe itp.), które obecne były w antracycie wyjściowym. Zgodnie z oczekiwaniami zaobserwowano również zmianę właściwości materiału antracytowego wraz ze wzrostem uporządkowania jego struktury. Przeprowadzone badania wykazały, że antracyt wyjściowy miał strukturę turbostratyczną złożoną z małych pakietów warstw grafenowych uporządkowanych lokalnie, zawierających również łańcuchy alkilowe i grupy alifatyczne, oraz ugrupowania z udziałem heteroatomów. Piroliza antracytu w  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  spowodowała transformację struktury turbostratycznej w strukturę grafitopodobną, w której płaszczyzny grafenowe tworzyły większe pakiety układające się w uprzywilejowanym kierunku.

W pracy **H12** opisano badania dotyczące wykorzystania antracytu SV2000 jako napełniacza tzw. kompozytów segregowanych, w których osnową były tworzywa termoplastyczne (polietylen, polipropylen). Dyspersja napełniacza była przygotowywana poprzez mechaniczne mieszanie sproszkowanego antracytu z tworzywem w moździerzu, co prowadziło do powstania powłoki cząstek napełniacza na powierzchni granulek polimeru w



efekcie oddziaływań elektrostatycznych. Ziarna tworzywa pokryte proszkiem antracytu były prasowane pod ciśnieniem na gorąco. Dla porównania, metodą wyłaczania przy użyciu ekstrudera ślimakowego przygotowano dyspersje o losowej dystrybucji przewodzących prąd elektryczny cząstek antracytu w polimerze. Poprawa przewodnictwa elektrycznego w przypadku segregowanego (uporządkowanego) rozkładu cząstek antracytu tworzących sieć ścieżek przewodzenia w polimerze prowadziła do znacznego wzrostu zdolności ekranowania zakłóceń elektromagnetycznych dzięki wielokrotnemu odbijaniu fal elektromagnetycznych na ścianach szkieletu węglowego. Kompozyt segregowany charakteryzował się progiem perkolacji właściwości elektrycznych wynoszącym 2,95% obj. antracytu w porównaniu z zawartością ~25% obj. antracytu dla kompozytu, w których dyspersja napełniacza w termoplastach była uzyskiwana w procesie wyłaczania.

Antracyt SV2000 poddano dalej funkcjonalizacji, co opisano w pracy **H10**. Funkcjonalizację chemiczną SV2000 przeprowadzono dwoma różnymi metodami. Głównym celem pracy **H10** było wykazanie, że antracyt o strukturze grafitopodobnej może być odpowiednim prekursorem dla kilku- i wielowarstwowych napełniaczy grafenowych, zawierających ugrupowania funkcyjne zwiększające ich kompatybilność z polimerami. Schemat funkcjonalizacji materiału antracytowego przedstawiono na rys. 8.



**Rys. 8.** Schemat funkcjonalizacji antracytu SV2000 poprzez: a) utlenianie i następczą redukcję termiczną, b) cykloaddycję ylidu azometinowego.

Pierwsza metoda polegała na utlenianiu antracytu zmodyfikowaną metodą Hummersa [30]. Otrzymany tlenek antracytu (SV2000-GO), został poddany procesowi ekspansji w 900 °C z równoczesną redukcją większości tlenowych ugrupowań funkcyjnych przyłączonych podczas utleniania (rys. 8a). W efekcie otrzymano zredukowany tlenek antracytu (SV2000-rGO) charakteryzujący się dobrze rozseparowanymi płaszczyznami grafenowymi (rys. 8b).

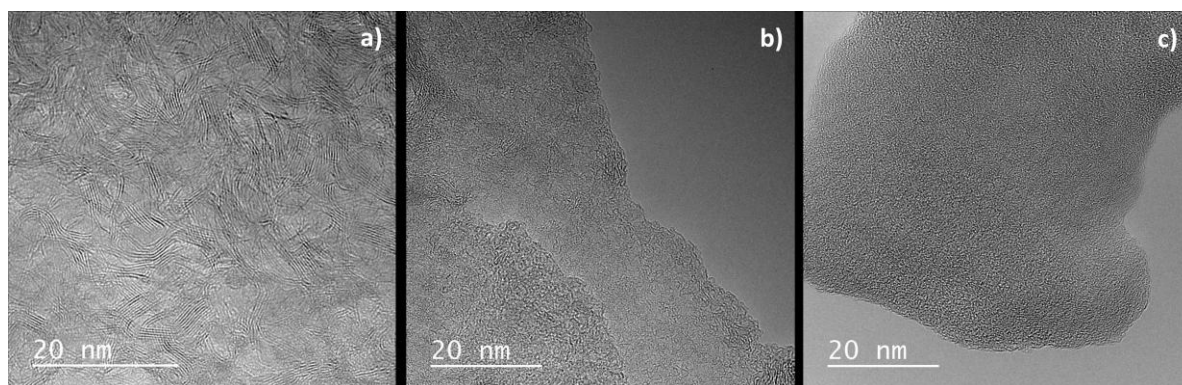
Druga metoda funkcjonalizacji polegała na 1,3-dipolarnej cykloaddycji ylidu azometinowego otrzymanego w reakcji *N*-metyloglicyny z 3,4-dihydroksybenzaldehydem do wiązań

węglowych typu  $sp^2$  obecnych w warstwach grafenowych antracytu eksfoliowanego w pirydynie (rys. 8b). Funkcjonalizację SV2000 przeprowadzono zgodnie z procedurą zaproponowaną dla grafitu [31]. Działanie silnego rozpuszczalnika - pirydyny - miało na celu osłabienie i zniszczenie poprzecznych wiązań wodorowych w strukturze antracytu, a w konsekwencji rozdzielanie warstw grafenowych pod wpływem działania ultradźwięków i zwiększenie ich podatności na funkcjonalizację.

Wyniki badań mikroskopowych (TEM, SEM, AFM) oraz spektroskopowych (Raman, FTIR, XPS) wykazały, że w strukturze materiałów grafenowych otrzymanych w efekcie funkcjonalizacji antracytu poprzez (1) utlenianie połączone z redukcją termiczną oraz (2) cykloaddycję czynnika dienofilowego występują istotne różnice.

Obie metody, co pokazały badania ramanowskie, doprowadziły do zmniejszenia stopnia uporządkowania struktury i wzrostu liczby defektów w płaszczyznach grafenowych w odniesieniu do wyjściowego antracytu SV2000. Największe zaburzenie struktury znajdujące odzwierciedlenie we wzroście powierzchni piku D związanego z obecnością węgla  $sp^3$  zaobserwowano dla tlenku antracytu. Redukcja termiczna tego tlenku połączona z ekspandacją warstw grafenowych spowodowała natomiast ponowne porządkowanie struktury (spadek intensywności piku D).

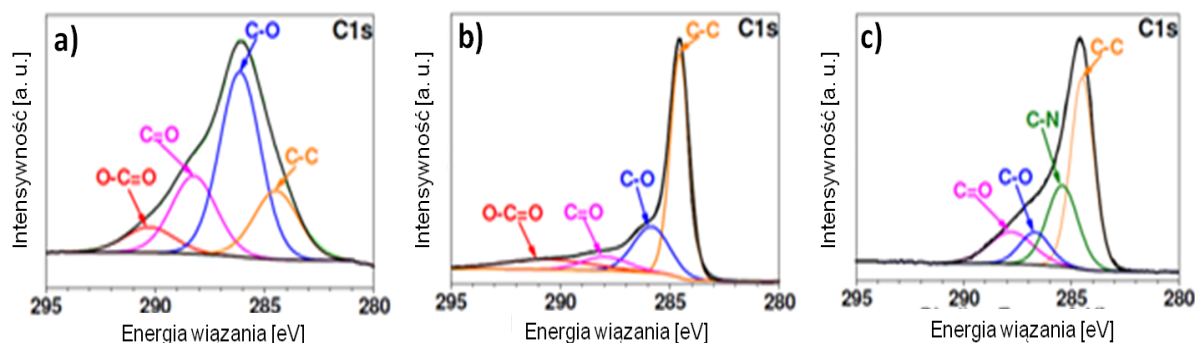
Obserwacje mikroskopowe TEM wykazały takie same różnice w uporządkowaniu płaszczyzn węglowych w uzyskanych materiałach grafenowych (rys. 9). Grafitopodobna struktura wyjściowego antracytu SV2000 (rys. 9a) została w znacznym stopniu odtworzona w SV2000-rGO (rys. 9b), natomiast w antracycie sfunkcjonalizowanym przez cykloaddycję struktura grafitopodobna SV2000 została najmocniej zaburzona (rys. 9c).



**Rys. 9.** Mikrofotografie TEM: (a) antracyt SV2000, (b) zredukowany tlenek antracytu (metoda Hummersa), (c) antracyt sfunkcjonalizowany przez cykloaddycję dienofilową.

Wzrost liczby defektów w płaszczyznach grafenowych SV2000-GO był następstwem przyłączenia ugrupowań funkcyjnych, hydroksylowych, karboksylowych, karbonylowych, eterowych, epoksydowych i in., których obecność wykazano podczas analizy widm FTIR oraz linii rdzeniowych C1s, O1s i N1s uzyskanych metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS, rys 10a). W wyniku termicznej redukcji znaczna część tych grup uległa eliminacji (rys. 10b). W materiale grafenowym otrzymanym poprzez cykloaddycję ylidu (rys. 10c) potwierdzono obecność pasm pochodzących od grup hydroksylowych oraz od drgań

wiązań C-N z pierścienia pirolidynowego grup N-metylo-2-(3,4-dihydroksyfenylo)pirolidynowych wprowadzonych do płaszczyzn grafenowych.



**Rys. 10.** Linie rdzeniowe C1s wyznaczone metodą XPS dla: a) SV2000-GO, b) SV-2000-rGO i c) SV2000-F.

Za pomocą mikroskopii SEM i AFM stwierdzono, że otrzymany SV2000-rGO miał dobrze rozseparowane warstwy grafenowe. Płatki tego materiału antracytowego miały grubość 6-30 nm, a więc odpowiadały komercyjnie dostępnym wielowarstwowym nanopłatkom grafenowym. Z kolei funkcjonalizacja antracytu poprzez cykloaddycję ylidu azometinowego prowadziła do otrzymania materiału grafenowego w postaci nanopłatków o znacznie mniejszych wymiarach XY (<200 nm) i grubości (1-3 nm).

Otrzymane płatkowe materiały grafenowe wykorzystane zostały następnie jako dobrze zdefiniowane nanonapełniacze węglowe kompozytów polimerowych (rozdz. 4.1).

Kolejną grupą materiałów węglowych o całkowicie odmiennej strukturze i właściwościach, zaproponowanych jako węglowe napełniacze kompozytów, były pianki węglowe otrzymywane z prekursorów polimerowych. W pracy **H8** przedstawiono koncepcję otrzymywania lekkich materiałów węglowych o znacznym stopniu porowatości (>90%) na drodze karbonizacji usieciowanych żywic chemo- i termoutwardzalnych. Jako prekursory pianek węglowych zastosowano usieciowany ester cyjanianowy dianu oraz jego układ z 20 i 40% mas. eteru diglicydowego dianu otrzymanych zgodnie z procedurą opisaną w pracy H5.

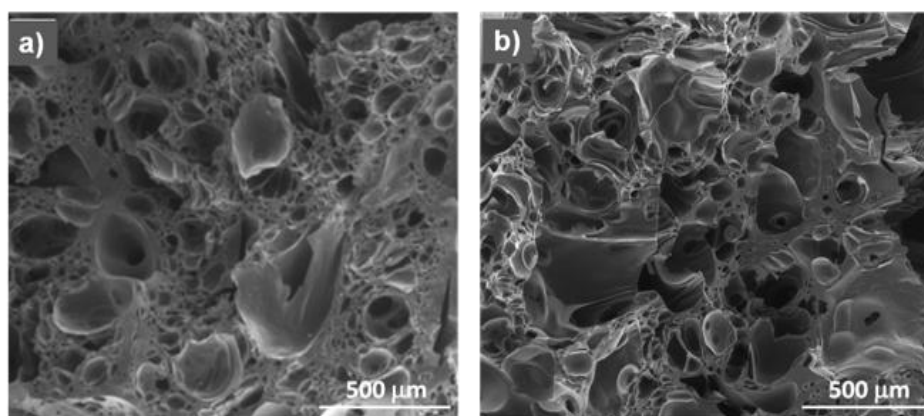
Karbonizacja usieciowanych prekursorów polimerowych prowadzona była w atmosferze azotu, w temperaturach 500, 600 i 900 °C, przy wzroście temperatury 3 °C/min. Morfologia i właściwości otrzymanych pianek węglowych potwierdziły możliwość wytwarzania porowatych materiałów węglowych o wymiarach porów 50-200 μm, gęstości poniżej 0,4 g/cm<sup>3</sup> i dużej zawartości węgla pierwiastkowego prostą metodą pod ciśnieniem atmosferycznym, bez konieczności stosowania dodatkowych czynników spieniających lub ułatwiających powstawanie porowatej struktury.

Porównanie danych FTIR wyjściowych materiałów i uzyskanych z nich pianek węglowych dostarczyło wielu informacji o wpływie temperatury na strukturę chemiczną porowatych materiałów węglowych. Stwierdzono, wywołany przez karbonizację, zanik charakterystycznych pasm właściwych dla pierścieni triazynowych, oksiranowych oraz grup

metylowych. Powyżej temperatury 900 °C obserwowano jedynie pasma absorpcji właściwe dla szkieletu węglowego.

Porowata struktura pianek była efektem procesu samospieniania usieciowanych układów cyjanianowych i cyjanianowo-epoksydowych w wystarczająco wysokiej temperaturze przez produkty ich degradacji termicznej. Uwalnianie małych fragmentów sieci polimerowej i małowcząsteczkowych produktów lotnych prowadziło do powstania szkieletu węglowego o dużej gęstości rzeczywistej ( $\sim 2 \text{ g/cm}^3$ ). Zawartość węgla wzrastała ze wzrostem temperatury karbonizacji, aby ostatecznie w 900 °C osiągnąć około 90% mas. pierwiastka C. Wykazano, że degradacja termiczna usieciowanej żywicy cyjanianowej oraz jej układu z żywicą epoksydową w pierwszym etapie związana była z rozkładem wiązań eterowych C-O-C pomiędzy pierścieniami fenylowymi i triazynowymi lub epoksydowymi, charakteryzujących się najmniejszą energią. Proces niskoenergetycznego rozrywania połączeń w sieci polimerowej pozwolił na uzyskanie struktury o dużej liczbie porów, ale bez mikrouszkodzeń lub mikropęknięć.

Analiza mikroskopowa SEM (rys. 11) wykazała, że morfologia pianek węglowych otrzymanych z użyciem różnych prekursorów, ale karbonizowanych w tych samych warunkach temperaturowych była zbliżona.



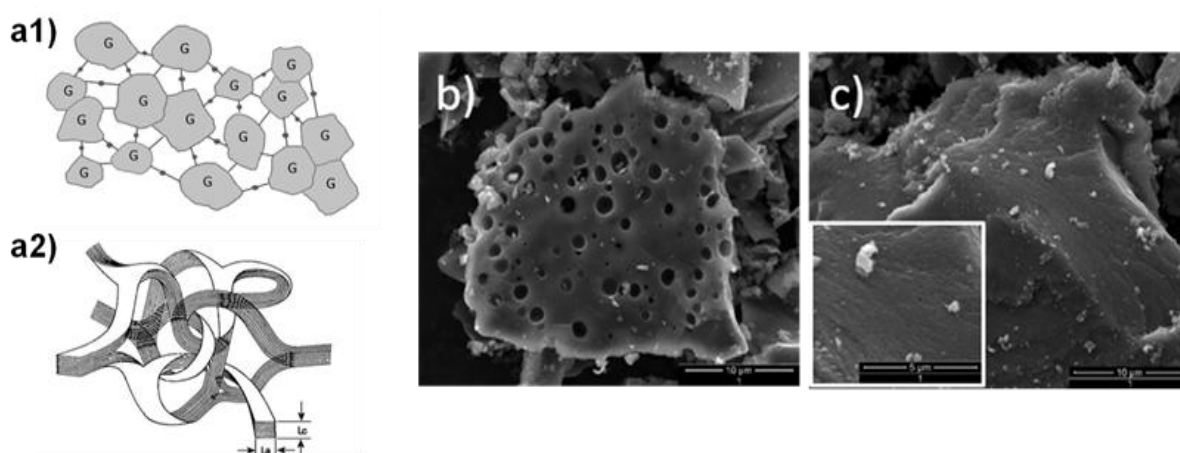
**Rys. 11.** Mikrofotografie SEM pianek węglowych otrzymanych w 900°C z prekursora: (a) CE, (b) CE/EP.

Stwierdzono, zgodnie z oczekiwaniami, że stabilność termiczna pianek wzrastała stopniowo ze wzrostem temperatury karbonizacji jako efekt zwiększającej się zawartości pierwiastka C w karbonizatach. Pianki węglowe otrzymane z prekursora CE/EP (80/20) wykazywały o ok. 50°C większą temperaturę maksymalnej szybkości rozkładu w porównaniu do tych z prekursora CE. Najbardziej stabilna termicznie okazała się pianka węglowa otrzymana z CE/EP (80/20) w 900 °C, wykazująca jedynie 2,7% ubytku masy w 800 °C. Otrzymane materiały porowate przewodziły prąd elektryczny i miały korzystne właściwości mechaniczne takie jak moduł Younga oraz wytrzymałość na ściskanie.

Praca **H8** przyczyniła się do opracowania łatwej i powtarzalnej metodyki otrzymywania pianek węglowych o dobrych właściwościach fizycznych i zachowujących swoją strukturę

nawet po rozdrobnieniu poniżej 300  $\mu\text{m}$  (badania SEM), co daje możliwości ich wykorzystania w roli mikronapełniacza do kompozytów polimerowych.

Innym materiałem węglowym zaproponowanym jako mikronapełniacz kompozytów polimerowych, był węgiel szklisty (GC) opisany w pracy **H9**. Węgiel szklisty to syntetyczny materiał węglowy o znacznej zawartości pierwiastka C (powyżej 90% mas.) oraz mniejszej całkowitej porowatości niż pianki węglowe. Po raz pierwszy został otrzymany z żywicy fenolowej w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku [32], ale jego struktura wewnętrzna do tej pory nie została jednoznacznie zdefiniowana i w literaturze funkcjonuje kilka różnych jego modeli. Jedna z hipotez, zaproponowana przez Nody'ego i Inagaki [33] zakłada, że węgiel szklisty składa się z dwuwymiarowych domen grafitopodobnych o koordynacji trygonalnej  $sp^2$  i domen tetraedrycznych  $sp^3$ , które są ze sobą połączone różnego rodzaju wiązaniami (rys. 12 a1). Wraz ze wzrostem temperatury pirolizy, zwiększa się liczba domen trygonalnych kosztem domen tetraedrycznych. Z kolei Jenkins i Kawamura [34] przedstawiają strukturę węgla szklistego jako zbiór splątanych mikrofibrili składających się z warstw domen grafitopodobnych o hybrydyzacji  $sp^2$ , wyginających się oraz skręcających i tworzących międzyfibrilarnie sploty (rys. 12 a2).

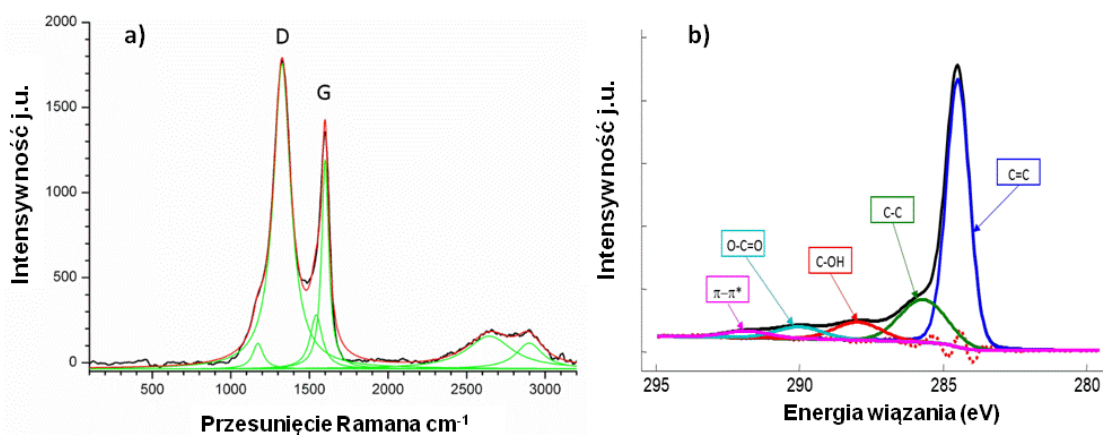


**Rys. 12.** Modele strukturalne węgla szklistego: Nody i Inagaki [33] (a1), Jenkinsa i Kawamury [34] (a2) oraz mikrofotografie własne SEM ziaren węgla szklistego (c, d).

Węgiel szklisty opisany w pracy **H9** został otrzymany z żywicy fenolowo formaldehydowej typu rezolu w procesie powolnej i długotrwałej pirolizy w 1000  $^{\circ}\text{C}$ . Niewielka szybkość wzrostu temperatury (30  $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ) była szczególnie istotna w zakresie temperaturowym, w którym procesy degradacji termicznej sieci polimerowej zachodziły najintensywniej. Powolny wzrost temperatury zapewnił otrzymanie właściwej struktury produktu. Węgiel szklisty po pirolizie zawierał 92% mas. węgla oraz 6,9% mas. tlenu. Jego gęstość rzeczywista wynosiła 1,45  $\text{g}/\text{cm}^3$ , a oporność elektryczna  $4.20 \times 10^{-6} \Omega$ . Otrzymany produkt był termicznie stabilny - wykazywał jedynie 9% ubytek masy w 965  $^{\circ}\text{C}$ .

Węgiel szklisty charakteryzował się zróżnicowaną liczbą, wielkością i rozkładem sferycznych porów (rys. 12 b, c). Wyniki badań mikroskopowych wykazały występowanie powierzchni porowatych, jak i powierzchni pozbawionych porów. Na podstawie analizy ramanowskiej (rys. 13a) stwierdzono, że w amorficznym węglu szklistym występowały zarówno obszary o

strukturze turbostratycznej, jak i obszary o większym stopniu uporządkowania. Na występowanie uporządkowanych struktur węglowych w węglu szklistym można wskazywać intensywności pasm charakterystycznych dla materiałów węglowych: pasma G przy  $1580\text{ cm}^{-1}$  oraz D przy  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Położenie obu pasm w widmie węgla szklistego było podobne do ich lokalizacji w graficie naturalnym. Jednakże stosunek intensywności pasm  $I_D/I_G$  węgla szklistego wynoszący 1,4 wskazywał na przewagę nieuporządkowanej struktury węglowej i świadczył o jego mieszanej strukturze.



**Rys. 13.** a) Widmo Ramana oraz b) linia rdzeniowa C1s z analizy XPS dla węgla szklistego.

Informacje na temat struktury węgla szklistego zostały sprawdzone i potwierdzone poprzez szczegółową analizę m.in. linii rdzeniowej C1s metodą XPS (rys. 13b). Oprócz głównego i najintensywniejszego piksu o energii wiązania 284,5 eV oraz piksu przy 291,9 eV związanych z występowaniem struktury grafitowej zaobserwowano pasmo o energii 285,7 eV charakterystyczne dla wiązań węglowych  $sp^3$  nieuporządkowanych struktur węglowych. Pozostałe pasma na linii rdzeniowej C1s zostały powiązane z obecnością grup tlenowych, m.in. hydroksylowych, karbonylowych, eterowych [35]. Różnorodność struktury węgla szklistego i obecność ugrupowań funkcyjnych prowadziła do tworzenia silnych oddziaływań i połączeń, również kowalencyjnych, z ugrupowaniami polimeru w kompozytach z udziałem węgla szklistego.

Opisane i scharakteryzowane w pracach **H1-H3** oraz **H7-H10** materiały węglowe o różnej strukturze i geometrii kształtu oraz właściwościach zostały wykorzystane jako napełniacze kompozytów polimerowych.

#### IV. KOMPOZYTY POLIMEROWO-WĘGLOWE

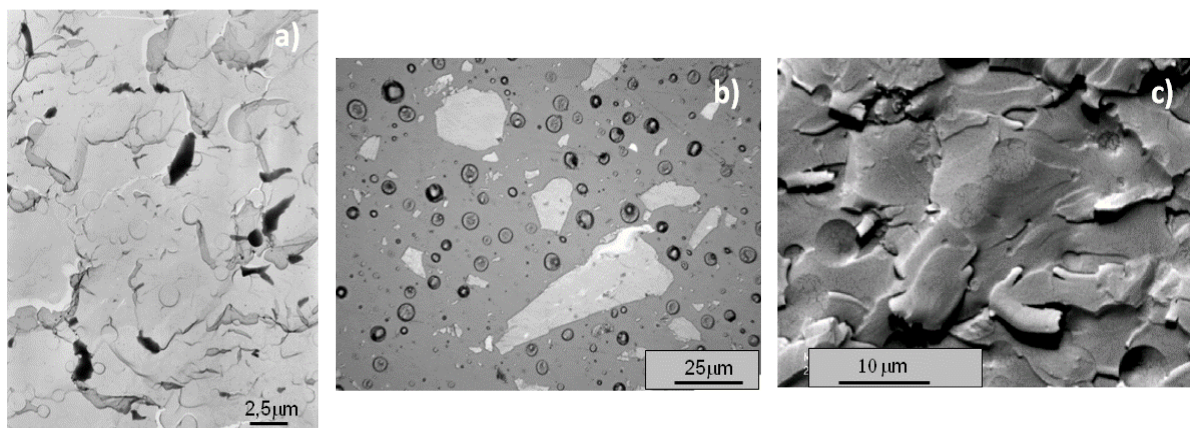
Celem badań kompozytów polimerowo-węglowych było określenie zależności pomiędzy strukturą i właściwościami różnych napełniaczy węglowych, przede wszystkim stopniem uporządkowania ich struktury wewnętrznej, a morfologią i właściwościami finalnych materiałów kompozytowych. Jako mikro- i nanonapełniacze kompozytów polimerowych zastosowano naturalne i syntetyczne materiały węglowe opisane w rozdziale 3, pojedynczo w kompozytach binarnych oraz w różnych kombinacjach w kompozytach hybrydowych. Jako osnowy polimerowe kompozytów zastosowano żywice epoksydowe oraz cyjanianowe.

#### IV.1. KOMPOZYTY Z NATURALNYMI NAPEŁNIACZAMI WĘGLOWYMI [H1-H3, H7, H10, H12]

Pomimo intensywnego rozwoju badań dotyczących stosowania różnych materiałów węglowych jako napełniaczy polimerów, marginalnie traktowane są w tej roli naturalne węgle o różnym stopniu metamorfizmu, tj. węgle brunatne, węgle kamienne oraz antracyty. Materiały te, stosunkowo tanie i łatwe do pozyskania, zawierają w swojej strukturze poliarymatyczne płaszczyzny węglowe o różnym stopniu uporządkowania, które mogą stanowić potencjalny prekursor wielo- i kilkuwarstwowych struktur grafenowych. W literaturze, oprócz prac dotyczących grafitu, istnieje niewiele doniesień na temat wykorzystania naturalnych materiałów węglowych o różnym stopniu uporządkowania struktury do otrzymywania kompozytów polimerowo-węglowych. Prace te dotyczą głównie wprowadzania odpowiedniej frakcji węgla kamiennych do osnowy termoplastycznej [36, 37].

Badania opisane w publikacjach **H1-H3** miały odpowiedzieć na pytanie w jaki sposób niewielkie lokalne uporządkowanie struktury węgla oraz ugrupowania funkcyjne na jego powierzchni wpływają na właściwości kompozytów epoksydowych z jego udziałem. Jako napełniacz węglowy zastosowano sproszkowany węgiel kamienny Bielszowice o wymiarach ziaren poniżej 80  $\mu\text{m}$ , który był dyspergowany w żywicy epoksydowej, następnie sieciowanej żywicą nowolakową.

W pracy **H1** badano wpływ cząstek węgla kamiennego na morfologię oraz właściwości termomechaniczne kompozytów zawierających oprócz napełniacza węglowego (16% mas.) także kauczuk CTBN lub ETBN (6% mas.). Obserwacje mikroskopowe (OM, TEM) potwierdziły, że obecność cząstek napełniacza istotnie wpływa na proces separacji fazowej kauczuku oraz na morfologię kompozytów epoksydowo-węglowych (rys. 14).



**Rys. 14.** Mikrofotografie kompozytu epoksydowego (EP/NZ) z ETBN i napełniaczem węglowym (a) TEM (praca **H1**), (b) obraz z mikroskopu optycznego (praca **H1**), (c) SEM (praca **H3**).

Napełniacz węglowy w postaci ziaren o szerokim rozkładzie wielkości i nieregularnych kształtach był równomiernie rozproszony w osnowie epoksydowej i nie tworzył aglomeratów. Powierzchnia przelomu kompozytu (rys. 14c) była bardziej zaburzona w porównaniu z przelosem czystej osnowy epoksydowej (rys. 1a). Widoczne odkształcenia postaciowe powierzchni związane były z obecnością napełniacza. Dobra adhezja cząstek

napełniacza do żywicy epoksydowej powodowała, że nie obserwowano pustych przestrzeni i szczelin na granicy faz napełniacz-polimer.

Badania DMA wykazały, że napełniacz węglowy poprawiał właściwości lepkosprężyste kompozytów epoksydowych, takie jak moduł zachowawczy, moduł stratności oraz współczynnik stratności mechanicznej w stanie szklistym i kauczukopodobnym. Szczególnie widoczny wpływ cząstek napełniacza na moduł zachowawczy zaobserwowano w obszarze plateau po przejściu szklistym. Powyżej  $T_g$  wystąpił ponad dwukrotny wzrost wartości modułu dla kompozytu z węglem i ETBN w porównaniu do czystej osnowy EP/NZ oraz modyfikowanej ETBN. Dodatek napełniacza węglowego nieznacznie zwiększał  $T_g$  oraz zmniejszał intensywność piku  $\tan \delta$ , co wynikało z ograniczenia ruchliwości fragmentów sieci epoksydowej w obszarze przejścia szklistego.

Stwierdzono, że węgiel kamienny wprowadzony w postaci ziaren zwiększał sztywność kompozytów, zmniejszając równocześnie ich wytrzymałość mechaniczną. Pogorszenie wytrzymałości mechanicznej kompozytów epoksydowo-węglowych można przypisać słabo uporządkowanej strukturze węgla kamiennego o średnim stopniu metamorfizmu (rozdz. 3). Wprowadzenie do kompozytów reaktywnych kauczuków CTBN lub ETBN nie prowadziło do poprawy właściwości mechanicznych trójfazowych kompozytów. Obecność materiału węglowego zaburzała separację fazową kauczuku, w wyniku czego tworzyły się niejednorodne sferyczne domeny kauczukowe o wymiarach nawet do 30  $\mu\text{m}$ . Domeny te były znacznie większe niż w układzie niezawierającym napełniacza (rys. 14b), a ich dyspersja w końcowym kompozycie była niejednorodna, co bardzo osłabiało mechanicznie kompozyt.

W pracy **H3** określono wpływ cząstek węgla kamiennego na ruchliwość łańcuchów głównych i mniejszych fragmentów sieci epoksydowej. W tym celu zbadano właściwości lepkosprężyste w obszarach przejść  $\beta$  i  $\alpha$  kompozytów epoksydowych, zarówno w funkcji temperatury jak i częstotliwości drgań. Badania przeprowadzono dla kompozytu epoksydowego zawierającego jedynie napełniacz węglowy (16% mas.) oraz dla kompozytów zawierających oprócz węgla, również domeny kauczuku ETBN lub CTBN.

Zaobserwowano, że dodatek napełniacza węglowego pomimo ograniczenia ruchliwości sieci polimerowej nie zmieniał charakteru przejścia  $\beta$  i  $\alpha$  kompozytów epoksydowo-węglowych. Natomiast obecność w kompozycie cząstek kauczuku ETBN zwiększała zakres temperatury przejścia szklistego w porównaniu do czystej osnowy epoksydowej jak i kompozytu tylko z napełniaczem. Podobne wyniki otrzymano w przypadku modyfikacji kompozytu epoksydowo-węglowego za pomocą CTBN, co świadczy, że separacja fazowa kauczuku wpływała na charakter przejścia szklistego sieci epoksydowej poprzez zwiększenie niejednorodności fazy polimerowej i oddziaływania pomiędzy ugrupowaniami epoksydowymi lub karboksylowymi kauczuków a grupami funkcyjnymi usieciowanej osnowy epoksydowej.

Zbadano także dokładnie wpływ obecności cząstek węgla kamiennego na kinetykę reakcji sieciowania żywicy epoksydowej żywicą nowolakową, oraz żywicy modyfikowanej dodatkiem kauczuku CTBN i ETBN. Wyniki zostały przedstawione w publikacji **H2**.



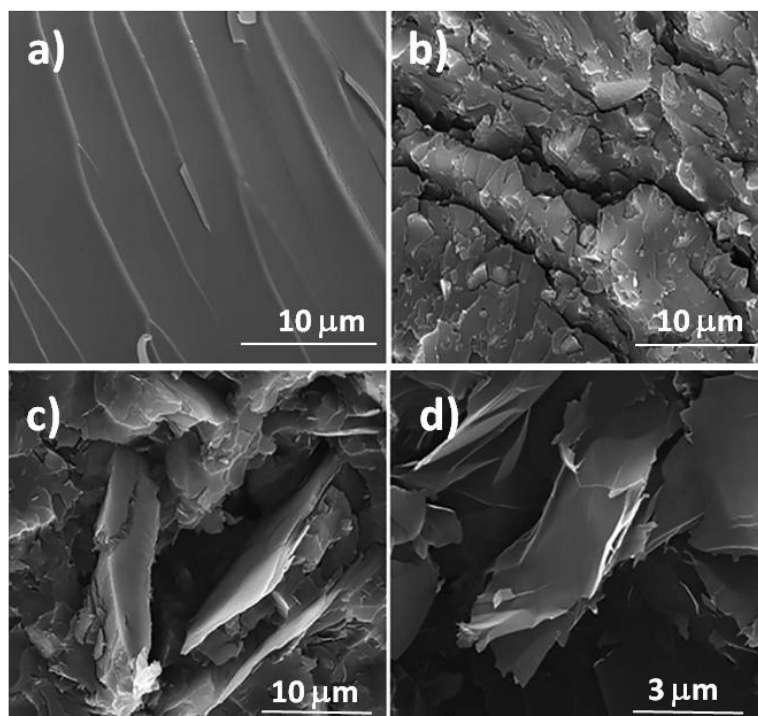
Wyznaczono zmiany stopnia konwersji reakcji sieciowania żywicy epoksydowej uwzględniając całkowite i szczątkowe ciepło reakcji określone metodą DSC. Wyznaczono energię aktywacji reakcji sieciowania w warunkach izotermicznych i nieizotermicznych.

Zależności stopnia konwersji i szybkości reakcji od czasu sieciowania w warunkach izotermicznych potwierdziły, że napełniacz węglowy nie zmieniał mechanizmu reakcji, ale wpływał na szybkość sieciowania żywicy epoksydowej zarówno na wstępnym jak i dalszym etapie. Świadczył o tym wzrost współczynników reakcji oraz zmniejszenie energii aktywacji. Przyspieszenie sieciowania żywicy epoksydowej w obecności napełniacza węglowego można tłumaczyć obecnością ugrupowań funkcyjnych, przede wszystkim tlenowych na powierzchni jego cząstek. Wpływ cząstek węgla na szybkość sieciowania był mniejszy kiedy w mieszaninie reakcyjnej był obecny kauczuk ETBN. Szczególnie w późniejszym etapie sieciowania obserwowano zmniejszenie współczynnika reakcji oraz wzrost energii aktywacji. Oddziaływania ugrupowań funkcyjnych napełniacza węglowego z osnową polimerową, oprócz wpływu na reakcję sieciowania, korzystnie działały na jakość dyspersji napełniacza, ograniczając sedymentację i aglomerację jego cząstek.

Wyniki badań kompozytów epoksydowo-węglowych przedstawione w publikacjach **H1**, **H2** i **H3** wykazały, że obecność mikrocząstek naturalnego węgla kamiennego wpływała wyraźnie na poprawę odporności cieplnej i stabilności termicznej kompozytów, a także ich sztywności (wzrost dynamicznego modułu sprężystości i modułu Younga). Kompozyty z udziałem tego napełniacza cechowały się jednak mniejszą wytrzymałością mechaniczną. Był to główny powód dalszych poszukiwań materiałów węglowych, które zastosowane jako napełniacze przyczyniły by się do poprawy parametrów mechanicznych finalnych kompozytów polimerowych.

W pracy **H7** jako napełniacze węglowe kompozytów epoksydowych wykorzystano surowy antracyt Swierdłowski (SVraw), charakteryzujący się słabiej uporządkowaną strukturą turbostratyczną oraz antracyt wygrzewany w temperaturze 2000 °C (SV2000) o strukturze grafitopodobnej cechującej się dużym stopniem uporządkowania warstw grafenowych (rozdz. 3). Przeprowadzone badania miały na celu określenie wpływu stopnia uporządkowania płaszczyzn grafenowych w strukturze napełniacza na sieciowanie żywicy epoksydowej aminą alifatyczną, a także na morfologię i właściwości termomechaniczne nowych kompozytów epoksydowo-węglowych. Wpływ antracytu SV2000 jako napełniacza został porównany z efektem stosowania w tej roli grafitu. Obserwacje przeprowadzono dla serii kompozytów zawierających napełniacze antracytowe w ilości od 5 do 30% mas.

Badania mikroskopowe wykazały, że struktura, a więc stopień uporządkowania warstw grafenowych, napełniaczy antracytowych wpływa na morfologię przelomu kompozytów epoksydowo-węglowych (rys. 15).



**Rys. 15.** Mikrofotografie SEM powierzchni złamania: (a) osnowa epoksydowa, (b) kompozyt z SVraw (10% mas.), (c) kompozyt z SV2000 (10% mas.), (d) kompozyt z grafitem (10% mas.).

Przełom kompozytów z antracytem surowym (rys. 15b) był zniekształcony i zdeformowany w porównaniu z gładkim kruchym przełomem charakterystycznym dla żywic epoksydowych (rys. 15a). Częstki napelnacza wykazywały dobrą adhezję do osnowy epoksydowej i uczestniczyły w absorpcji energii uszkodzenia pozostając w ciągłej fazie polimerowej. Powstawanie obszarów plastycznego płynięcia osnowy polimerowej i znacznych jej postaciowych odkształceń związanych z obecnością cząstek napelnaczy przyczyniło się bezpośrednio do wzrostu wytrzymałości mechanicznej. Morfologia przełomu kompozytu z antracytem SV2000 o lepiej uporządkowanej strukturze warstwowej (rys. 15c) była podobna do morfologii przełomu kompozytu zawierającego grafit (rys. 15d).

Wytwarzanie kompozytów polimerowych wymaga szczegółowej znajomości wpływu napelnacza na szybkość sieciowania oraz energię aktywacji. Badania efektów cieplnych metodą DSC wykazały, że antracyt SVraw przyspieszał reakcje sieciowania żywicy epoksydowej na ich wstępnym etapie. Energia aktywacji wyznaczona w oparciu o modele Flynn-Wall-Ozawy i Kissingera [18, 19] zmniejszała się w obecności napelnacza SVraw. Wydaje się to być związane z przyspieszającym działaniem grup funkcyjnych, głównie hydroksylowych i karboksylowych, przyłączonych do powierzchni węglowych, zgodnie z mechanizmem autokatalitycznym (praca H2). Ponadto należy brać pod uwagę wpływ innych czynników, np. przewodności cieplnej. Grupy tlenowe, głównie hydroksylowych i karboksylowych, znajdujące się na powierzchniach węglowych zgodnie z autokatalitycznym mechanizmem reakcji (praca H2) zwiększały szybkość sieciowania. Eliminacja większości ugrupowań tlenowych w antracycie SV2000 powodowała, że jego obecność jako napelnacza nie wpływała na energię aktywacji sieciowania żywicy epoksydowej.

Metodą DMA określono wpływ stopnia uporządkowania struktury napełniaczy węglowych oraz ich zawartości w kompozycie epoksydowym na moduł zachowawczy i moduł stratności oraz współczynnik  $\delta$  kompozytów w funkcji temperatury. Moduł zachowawczy, w całym zakresie temperatury, był dla wszystkich kompozytów z napełniaczami antracytowymi większy w porównaniu do modułu osnowy epoksydowej. Obecność napełniaczy antracytowych spowodowała niewielki wzrost  $T_g$  kompozytów, średnio o 2-3 °C, co należy przypisać pewnemu ograniczeniu ruchliwości sieci epoksydowej przez cząstki napełniacza.

Kompozyty epoksydowe zarówno z napełniaczem SVraw jak i SV2000, oprócz korzystnych właściwości lepkosprężystych, charakteryzowały się także znaczną poprawą wytrzymałości mechanicznej (do 60%).

Zarówno czysta osnowa epoksydowa jak i kompozyty epoksydowo-antracytowe to materiały termicznie stabilne, dla których nie obserwowano ubytku masy poniżej 350 °C. Termiczna degradacja sieci epoksydowej następowała powyżej 350 °C w wąskim zakresie temperatury. Stwierdzono, że struktura napełniacza antracytowego nie miała wpływu na zakres temperaturowy rozkładu sieci polimerowej. Natomiast wzrost ilości napełniacza wpływał na zmniejszenie całkowitego ubytku masy kompozytów w temperaturze powyżej 500 °C.

Zaletą zastosowania materiałów antracytowych o różnym stopniu uporządkowania struktury jako napełniaczy kompozytów jest możliwość użycia ich bez funkcjonalizacji chemicznej lub fizycznej. Prace pokazały, że aby osiągnąć oczekiwane właściwości kompozytów zarówno mechaniczne, jak i elektryczne, niezbędne jest zastosowanie dużych ilości napełniacza.

W pracy **H10** opisano wykorzystanie, jako nowych nanonapełniaczy kompozytów epoksydowych, materiałów grafenowych otrzymanych przez chemiczną funkcjonalizację antracytu SV2000 dwoma różnymi metodami (rozdz. 3). Wykazano, że zastosowanie tych sfunkcjonalizowanych napełniaczy w ilości jedynie 0,5% mas. pozwala otrzymać kompozyty o właściwościach porównywalnych do kompozytów epoksydowych z napełniaczami SVraw lub SV2000 o zawartości 20-30% masowych.

Badania właściwości termomechanicznych nowych nanokompozytów, zarówno ze zredukowanym tlenkiem antracytu SV2000 jak i z antracytem sfunkcjonalizowanym w wyniku cykloaddycji ylidu azometinowego, potwierdziły 40-45% wzrost modułu zachowawczego, a także 40-51% poprawę wytrzymałości mechanicznej w porównaniu z osnową epoksydową.

Nanokompozyty epoksydowe ze sfunkcjonalizowanymi napełniaczami antracytowymi zostały porównane do analogicznych kompozytów z komercyjnie dostępnymi nanopłatkami grafenowymi o podobnej wielkości i liczbie płaszczyzn grafenowych (powierzchnia XY  $\leq$  14  $\mu\text{m}$ , grubość 10-20 nm). Wyniki badań dowiodły, że kompozyty zarówno ze zredukowanym tlenkiem antracytu jak i z antracytem sfunkcjonalizowanym przez cykloaddycję ylidu miały korzystniejsze właściwości lepkosprężyste oraz lepszą wytrzymałość mechaniczną niż kompozyty z udziałem nanopłatek grafenowych.

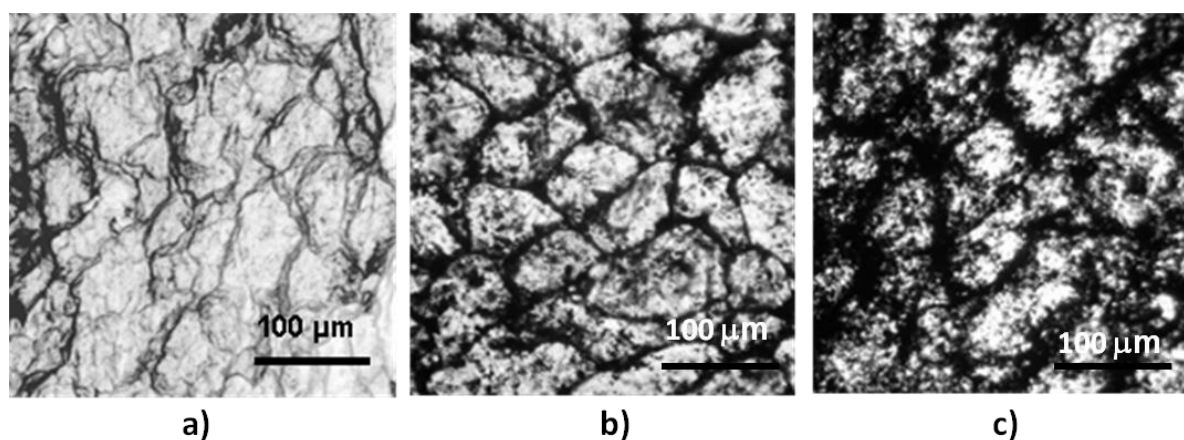
Istotnym wymogiem stawianym kompozytom polimerowym jest ich zdolność do przewodzenia energii elektrycznej i termicznej. Kompozyty z napełniaczem SV2000

charakteryzowały się wysokim progiem perkolacji właściwości elektrycznych. Aby osiągnąć przewodnictwo elektryczne rzędu  $10^8$ - $10^6$  Sm, konieczne było zastosowanie aż 30% mas. antracytu SV2000, co stanowi poważny mankament przy otrzymywaniu kompozytów.

W przypadku kompozytów na bazie polietylenu lub polipropylenu rozwiązaniem tego problemu mogą być tak zwane kompozyty segregowane. Przed zasadniczym etapem przetwórstwa takich kompozytów cząstki przewodzącego napełniacza tworzą powłokę na granicy pomiędzy ziarnami polimeru i po sprasowaniu w podwyższonej temperaturze tworzą uporządkowaną sieć ścieżek przewodzących.

W pracy **H12** opisano badania właściwości elektrycznych i ekranujących promieniowanie elektromagnetyczne kompozytów segregowanych z uporządkowanym rozkładem cząstek napełniacza węglowego. Jako osnowę polimerową wykorzystano w nich polietylen o ultra-wysokiej masie cząsteczkowej (UHMWPE) oraz polipropylen. W roli napełniacza naturalnego zastosowano antracyt SV2000. Aby zbadać wpływ sposobu wytwarzania kompozytów na właściwości elektryczne przygotowano zostały dwa typy kompozytów: kompozyty o uporządkowanym rozkładzie cząstek napełniacza SV2000 (tzw. segregowane) oraz kompozyty konwencjonalne o losowej dyspersji cząstek SV2000 w osnowie. Kompozyty segregowane otrzymywane były przez zmieszanie w młynku ziaren tworzywa z antracytem SV2000. Podczas mieszania, w wyniku oddziaływań elektrostatycznych, cząstki napełniacza pokrywały powierzchnię ziaren tworzywa. Następnie mieszaninę prasowano w podwyższonej temperaturze pod ciśnieniem. Kompozyty konwencjonalne wytwarzano przy użyciu ekstrudera ślimakowego.

Morfologia kompozytów segregowanych z SV2000 jako napełniaczem zmieniała się w zależności od jego ilości (rys. 16). Cząstki napełniacza układały się pomiędzy ziarnami polimeru, a grubość warstwy napełniacza wzrastała wraz z jego zawartością. Gdy zawartość antracytu osiągała próg perkolacji ( $\phi \cong 3\%$  obj.), warstwy napełniacza tworzyły w osnowie polietylenowej ścieżki przewodzenia o grubości zapewniającej wyraźną poprawę przewodnictwa elektrycznego (rys. 16b).



**Rys. 16.** Tworzenie się przewodzącej fazy napełniacza w segregowanym kompozycie UHMWPE zawierającym: a) 1% obj. SV2000; b) 3 % obj. SV2000; c) 5 % obj. SV2000.

Wyznaczono wpływ zawartości napełniacza na przewodnictwo elektryczne i zdolność do ekranowania fal elektromagnetycznych kompozytów segregowanych i konwencjonalnych z SV2000. Badania wykazały perkolacyjny charakter zmian przewodnictwa i pozwoliły ustalić wartości progę perkolacji. W kompozytach segregowanych zawartość progowa SV2000 spada do 2,95% obj. w porównaniu z dużym progiem perkolacji obserwowanym w kompozytach konwencjonalnych z SV2000 (24,8% obj.). Zawartość ta zbliża się istotnie do progów perkolacji wynoszących 0,21 i 0,55% obj. uzyskiwanych w kompozytach, w których w roli napełniacza węglowego były stosowane odpowiednio nanopłatki grafenowe oraz termicznie ekspandowany grafit.

Wzrost przewodnictwa elektrycznego kompozytów wraz ze wzrostem w nich zawartości napełniacza antracytowego prowadził do istotnego zwiększenia efektywności ekranowania fal elektromagnetycznych dzięki zjawisku wielokrotnego odbijania się tych fal od ścian szkieletu węglowego w systemach segregowanych.

Przeprowadzone badania kompozytów polimerowych z naturalnie występującymi napełniaczami węglowymi pokazują olbrzymią różnorodność ich właściwości. Wskazują także drogi wykorzystania różnych, łatwo dostępnych naturalnych materiałów węglowych do modyfikacji właściwości kompozytów.

#### **IV.2. KOMPOZYTY Z SYNTETYCZNYMI NAPEŁNIACZAMI WĘGLOWYMI [H6, H8, H9, H11]**

W ostatnich latach ukazało się wiele doniesień na temat materiałów węglowych typu nanorurek węglowych czy nanopłatek grafenowych, otrzymywanych syntetycznie z różnych prekursorów przy wykorzystaniu metod fizycznych (laserowych, plazmowych, termicznych) lub chemicznych (utlenianie, CVD) [4-10]. Ze względu na swoje specyficzne właściwości materiały te są często stosowane jako napełniacze kompozytów polimerowych, także w kombinacjach z innymi napełniaczami.

Do syntetycznych materiałów węglowych zalicza się ponadto całą gamę produktów powstałych podczas procesu pirolizy prekursorów węglowych, ropopochodnych, roślinnych oraz polimerowych. W przeciwieństwie do materiałów węglowych o uporządkowanej strukturze składającej się z jednostek grafenowych, materiały te w większości charakteryzują się strukturą amorficzną z jedynie lokalnie występującymi obszarami uporządkowania i wykazują znaczną porowatość oraz małą gęstość pozorną.

Kolejne pozycje, które weszły w skład *osiągnięcia naukowego*, dotyczą wykorzystania w roli napełniaczy kompozytów syntetycznych materiałów węglowych: węgla szklanego w połączeniu z nanorurkami węglowymi [H9] oraz rozdrobionych pianek węglowych [H11]. Badania dotyczyły głównie kompozytów zawierających jeden rodzaj napełniacza węglowego, ale obejmowały również wielofazowy kompozyt hybrydowy łączący zalety co najmniej dwóch stosowanych równocześnie napełniaczy węglowych o różnej strukturze, współczynniku kształtu oraz właściwościach [H9].

W związku z rozpoczęciem badań własnych dotyczących otrzymywania i charakterystyki kompozytów hybrydowych zawierających co najmniej dwa napełniacze węglowe przygotowano publikację przeglądową **H6** dotyczącą tego zagadnienia. Głównym zamierzeniem tej pracy było opracowanie gruntownej analizy aktualnego stanu wiedzy na temat hybrydowych kompozytów z nanonapełniaczami węglowymi, ze szczególnym uwzględnieniem efektu synergii wynikającego ze stosowania napełniaczy o różnej geometrii i różnych właściwościach. Takie zachowanie układu różnych nanonapełniaczy wynika ze zjawiska powstawania bardziej efektywnej sieci połączeń pomiędzy ich cząstkami, niż ma to miejsce podczas stosowania jednego rodzaju napełniacza [38, 39].

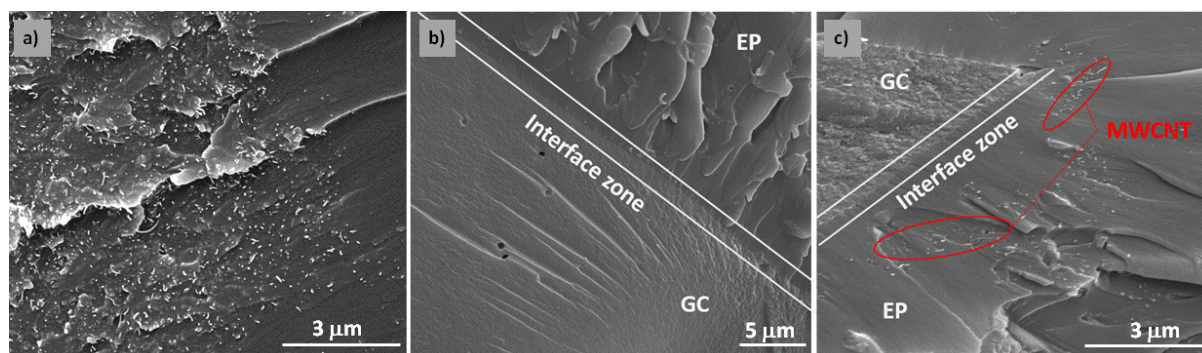
Na reprezentatywnych przykładach różnych hybrydowych kompozytów polimerowych, także z udziałem nanonapełniaczy nieorganicznych i metalicznych, zostało zanalizowane zjawisko synergii pozytywnej wpływającej na większą niż ta wynikająca jedynie z udziałów poszczególnych napełniaczy, poprawę takich właściwości jak przewodnictwo termiczne i elektryczne oraz właściwości mechaniczne. Przytoczone zostały także prace świadczące, że połączenie korzystnych właściwości różnych napełniaczy w niektórych przypadkach może wbrew oczekiwaniom prowadzić do negatywnego efektu synergicznego.

Praca **H9** opisuje badania dotyczące zastosowania odpowiednio rozdrobnionej frakcji węgla szklistego jako napełniacza binarnych i hybrydowych kompozytów epoksydowych. Tego rodzaju kompozyty polimerowo-węglowe, według mojej wiedzy, nie były do tej pory przedmiotem badań. Istnieją jedynie wzmianki literaturowe związane ze stosowaniem frakcji węgla szklistego powyżej 40-100  $\mu\text{m}$ , jako napełniacza stopów metalicznych [40] oraz usieciowanej żywicy fenolowo-formaldehydowej [41].

W roli napełniacza binarnych kompozytów epoksydowo-węglowych wykorzystano izometryczne ziarna węgla szklistego charakteryzujące się bimodalnym rozkładem wielkości w zakresie 0,05-0,2  $\mu\text{m}$  oraz 6-10  $\mu\text{m}$ . Występujące w węglu szklistym pory o różnych wymiarach były w większości porami zamkniętymi, rozłożonymi homogenicznie. Do otrzymywania kompozytów hybrydowych oprócz węgla szklistego zostały użyte wielościenne nanorurki węglowe o średnicy 5-9 nm i długości do 5  $\mu\text{m}$ . Zawartość nanorurek w kompozytach hybrydowych wynosiła 0,5% mas.

Opisano wpływ ziaren węgla szklistego, zastosowanego jako samodzielny napełniacz oraz w połączeniu z nanorurkami węglowymi, na morfologię, oddziaływania międzyfazowe i adhezję pomiędzy ziarnami tych napełniaczy a osnową polimerową. Zbadany został również wpływ cząstek węgla szklistego na właściwości mechaniczne, termiczne i elektryczne binarnych i hybrydowych kompozytów epoksydowych.

W obu typach kompozytów cząstki węgla szklistego tworzyły w osnowie epoksydowej jednorodną dyspersję (badania SEM). Brak wyraźnej granicy pomiędzy napełniaczem a osnową (rys. 17b) świadczył o doskonałej adhezji cząstek węglowych do fazy polimerowej.



**Rys. 17.** Obszar międzyfazowy dla kompozytu: a) binarnego z nanorurkami, b) binarnego z węglem szklistym, b) hybrydowego z węglem szklistym i nanorurkami węglowymi.

Nanorurki węglowe w nanokompozycie binarnym (bez węgla szklistego), pomimo zastosowania kombinacji różnych metod ich dyspergowania w żywicy epoksydowej, tworzyły zarówno obszary o homogenicznej dyspersji jak i widoczne aglomeraty (rys. 17a). Obecność węgla szklistego w kompozytach hybrydowych wyraźnie redukuje tendencję nanorurek węglowych do aglomeracji. Nanorurki są rozproszone bardziej równomiernie w obszarach pomiędzy wtrąceniami węgla szklistego (rys. 17c). Ograniczenie skłonności nanorurek węglowych do aglomeracji poprzez wprowadzenie drugiego napełniacza w kompozytach hybrydowych jest znane dla różnych kombinacji napełniaczy, nie tylko węglowych (nanorurki/sadza, nanonurki/nanopłatki grafenowe, nanorurki/montmorylonit) [H6].

Wykorzystanie metody DMA pozwoliło na szczegółową ocenę wpływu węgla szklistego, także w połączeniu z nanorurkami, na dynamiczne moduły sprężystości i temperaturę zeszklenia badanych kompozytów, jak również na dyspersję napełniaczy w osnowie i oddziaływania międzyfazowe. Nanorurki węglowe poprawiały moduł zachowawczy kompozytów hybrydowych, zarówno w stanie szklistym jak i w stanie kauczukopodobnym, w porównaniu do binarnych kompozytów tylko z węglem szklistym. Główną przyczyną wzrostu sztywności wyrażonego wzrostem modułu była homogeniczna dyspersja nanorurek pomiędzy cząstkami węgla szklistego w osnowie epoksydowej oraz silne oddziaływania pomiędzy napełniaczami a polimerem. Równomierna dyspersja nanorurek wpływała również na zmniejszenie intensywności piku  $\tan \delta$  i większą zdolność kompozytu hybrydowego do tłumienia drgań. Wprowadzenie zarówno węgla szklistego i nanorurek węglowych do polimeru ograniczało ruchliwość łańcuchów sieci epoksydowej w kompozytach binarnych i hybrydowych, o czym świadczył wzrost  $T_g$  o kilka stopni.

Efekt synergii wynikający z równoczesnego stosowania węgla szklistego i nanorurek zaobserwowano także dla wytrzymałości mechanicznej i przewodnictwa elektrycznego kompozytów hybrydowych. Największy wzrost wytrzymałości mechanicznej (33%), w porównaniu do czystej osnowy epoksydowej, zaobserwowano dla kompozytu zawierającego obok nanorurek 10% mas. węgla szklistego. Zwiększenie zawartości węgla szklistego w kompozycie hybrydowym do 20% poprawiało moduł Younga o 53 % w odniesieniu do czystej osnowy i o 29% w stosunku do kompozytu hybrydowego z 10% mas. węgla

szklonego. Jednakże kompozyt ten charakteryzował się o 17% gorszą wytrzymałością mechaniczną niż kompozyt z 10% mas. węgla szklonego i nanorurkami.

Wzmocnienie właściwości lepkosprężystych i mechanicznych kompozytów hybrydowych w porównaniu z układami binarnymi osnowa/węgiel szklony wynika ze zmniejszenia naprężeń wewnętrznych w osnowie epoksydowej przez nanorurki równomiernie rozproszone pomiędzy cząstkami węgla szklonego.

Napełniacze węglowe, zarówno węgiel szklony jak i nanorurki węglowe, charakteryzują się dobrym przewodnictwem elektrycznym. Ich obecność wpływa na poprawę właściwości elektrycznych kompozytów w porównaniu z osnową epoksydową. Największą poprawę przewodnictwa elektrycznego zaobserwowano dla hybrydowego kompozytu zawierającego 10% mas. węgla szklonego i dodatek nanorurek. Oporność elektryczna wyznaczona dla tego kompozytu była mniejsza o 11 rzędów wielkości w porównaniu do nieprzewodzącej osnowy epoksydowej i o 4 rzędy mniejsza niż dla kompozytu binarnego z węglem szklonym. Wzrost przepływu ładunków elektrycznych w hybrydowych kompozytach wynikał z równomiernej dyspersji nanorurek pomiędzy cząstkami węgla szklonego oraz tworzenia się ścieżek przewodnictwa z udziałem obu napełniaczy węglowych w osnowie. Przy zwiększaniu liczby cząstek węgla szklonego do 20% mas. nie zaobserwowano dalszego wzrostu przewodnictwa elektrycznego. Głównym czynnikiem limitującym proporcjonalne zmniejszenie oporności przy wzroście zawartości napełniaczy było występowanie dobrze znanego efektu barierowego (praca przeglądowa **H6**), hamującego przepływ elektronów na granicy między fazą napełniacza i polimeru. Niekorzystny wpływ tego zjawiska na oporność właściwą kompozytu wzrastał ze zwiększaniem się powierzchni międzyfazowej wraz ze wzrostem ilości napełniacza.

Przedstawione w publikacji **H9** binarne i hybrydowe kompozyty epoksydowe to nowe, obiecujące materiały polimerowo-węglowe. Spełniają one wszystkie wymagania, które pozwalają im zastąpić konwencjonalne tłoczywa polimerowe stosowane jako osłony, elementy o dużej twardości odporne na ścieranie, lekkie i łatwo przetwarzalne części, elementy tłumiące drgania oraz odprowadzające ładunek elektryczny i ciepło.

W pracy **H11**, jako napełniacz kompozytów polimerowych zaproponowano wykorzystanie pianki węglowej, materiału porowatego o innej strukturze niż węgiel szklony. Opisano wyniki badań wpływu pianki węglowej uzyskanej w procesie karbonizacji żywicy epoksydowej usieciowanej żywicą nowolakową na właściwości kompozytów epoksydowych z ich udziałem.

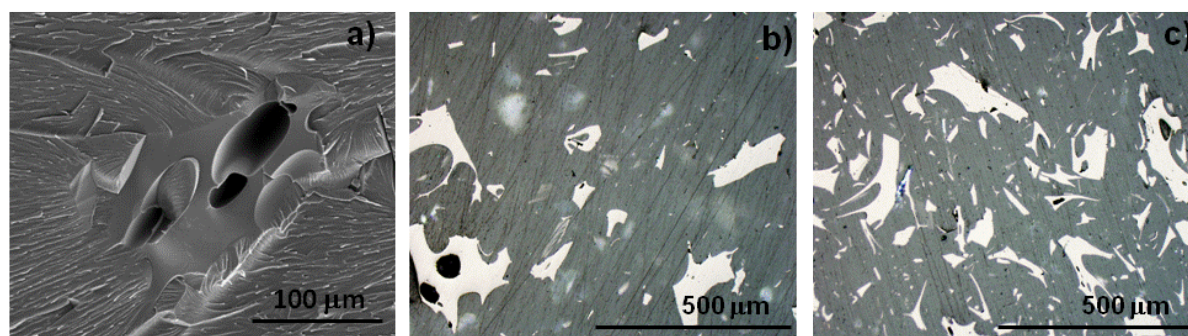
Piankę węglową stosowano w formie ziaren o wymiarach pozwalających na zachowanie jej unikalnej struktury i cennych właściwości. Nieregularne ziarna pianki, charakteryzujące się szerokim rozkładem wielkości cząstek od 5 do 250  $\mu\text{m}$ , były wprowadzane w ilości 5, 10 i 20% mas. do żywicy epoksydowej sieciowanej następnie aminą alifatyczną. Ze względu na szereg korzystnych właściwości pianek, takich jak duża twardość, odporność na ścieranie, wysoka stabilność termiczna i niepalność, oczekiwano korzystnego wpływu tego napełniacza na właściwości finalnych kompozytów polimerowych.



Zbadano wpływ cząstek pianki węglowej na morfologię i właściwości lepkosprężyste, termiczne, a także palność, współczynnik tarcia oraz odporność na zużycie kompozytów epoksydowych z ich udziałem.

Kompozyty polimerowo-węglowe z rozdrobnioną pianką węglową, podobnie jak z węglem szklistym nie były do tej pory według mojej wiedzy przedmiotem badań. Wzmianki literaturowe dotyczące kompozytów z udziałem pianek węglowych ograniczają się do kompozytów, w których pianki pełnią rolę osnowy i są napełniane lub impregnowane różnymi materiałami polimerowymi, ceramicznymi, metalicznymi lub nieorganicznymi wprowadzanymi na etapie wytwarzania pianek węglowych w celu poprawy ich właściwości, głównie mechanicznych [42-44].

Obserwacje mikroskopowe połączone z ilościową strukturalną analizą obrazu umożliwiły ocenę kształtu cząstek, odległości pomiędzy nimi oraz granicy międzyfazowej w ciągłej fazie polimerowej. Potwierdziły homogeniczną i równomierną dyspersję oraz doskonałą adhezję na granicy faz (rys. 18).



**Rys. 18** Mikrofotografie: a) SEM kompozytu z 10% mas. pianki, b) OM kompozytu z 5% mas. pianki, c) OM kompozytu z 20% mas. pianki.

Dzięki wprowadzeniu cząstek pianki węglowej udało się uzyskać nawet dwukrotny wzrost modułu zachowawczego kompozytów w porównaniu z modułem osnowy polimerowej. Cząstki pianki zdyspergowane w osnowie polimerowej wpływały na dynamikę ruchów molekularnych, ograniczając ruchliwość łańcuchów sieci epoksydowej, co objawiało się wzrostem temperatury zeszklenia o 2 do 8 °C.

Ustalono wpływ udziału objętościowego cząstek pianki węglowej na współczynnik efektywności tego napełniacza ( $r$ ) określanego na podstawie wzrostu modułu zachowawczego kompozytu w stosunku do modułu osnowy polimerowej. W stanie szklistym największy współczynnik zaobserwowano dla kompozytu zawierającego 5% mas. napełniacza. Zwiększenie zawartości napełniacza (10, 20% mas.) powodowało zmniejszenie współczynnika efektywności, najprawdopodobniej z powodu zaburzenia naprężeń na granicy międzyfazowej polimer-napełniacz, pomimo ich doskonałej adhezji.

W przeciwieństwie do stanu szklistego, w którym ruchliwość fragmentów sieci jest bardzo ograniczona, w stanie kauczukopodobnym największą wartość współczynnika efektywności zaobserwowano dla kompozytu z 20% mas. napełniacza. Powyżej  $T_g$ , większa liczba cząstek

węglowych zaczyna pełnić rolę specyficznego szkieletu wzmacniającego polimerową strukturę. Badania twardości kompozytów wzmocnionych zdyspergowanymi cząstkami pianki wykazały, że kompozyt z 20% mas. napełniacza charakteryzował się prawie 4-krotnie większą twardością w porównaniu do twardości osnowy epoksydowej.

Stwierdzono, że obecność cząstek pianki węglowej w kompozytach poprawia współczynniki tarcia oraz odporność na zużycie. Dla wszystkich zbadanych kompozytów ok. dwukrotnie zmniejszył się współczynnik tarcia a zużycie materiału kompozytowego było śladowe w porównaniu do zużycia osnowy epoksydowej bez napełniacza.

Badania palności kompozytów epoksydowych z pianką węglową przeprowadzone przy użyciu kalorymetru stożkowego wykazały, że dodatek stabilnej termicznie pianki węglowej zmienia ognioodporność finalnych materiałów. Zaobserwowano wyraźny wzrost czasów zapłonu oraz zaprzestania palenia (zerwania płomienia) dla wszystkich kompozytów epoksydowych. Znaczącą poprawę odporności na palenie zanotowano dla kompozytów z 10 i 20% mas. mikrocząstek pianki. Opóźnieniu czasu zapłonu kompozytów epoksydowo-węglowych towarzyszyło znaczne zmniejszenie całkowitej ilości wydzielającego się ciepła oraz szybkości ubytku masy.

Kompozyty polimerowe z odpowiednią frakcją rozdrobnionej pianki węglowej w roli napełniacza wydają się być obiecującymi materiałami o znacznej odporności na ścieranie, lekkimi i łatwo przetwarzalnymi. Potwierdzone w testach zmniejszenie palności jest dodatkowym atutem pozwalającym na stosowanie tych kompozytów w warunkach podwyższonej temperatury.

Sposób wytwarzania binarnych i hybrydowych kompozytów polimerowo-węglowych z zastosowaniem rozdrobnionych pianek węglowych jako napełniaczy w różnego rodzaju materiałach polimerowych pełniących rolę ciągłej osnowy stanowił przedmiot opracowania patentowego, którego jestem współautorem [Załącznik V, poz. II/B-3].

## **V. PODSUMOWANIE**

Kompozyty z wykorzystaniem różnych napełniaczy węglowych zdyspergowanych w różnego rodzaju osnowach polimerowych to materiały wykazujące wiele cennych właściwości fizyko-chemicznych, pozwalających na pracę w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia oraz w warunkach działania niekorzystnych czynników otoczenia.

W autoreferacie przedstawiono wyniki badań wpływu struktury i właściwości sieci polimerowych oraz napełniaczy węglowych, w tym wzajemnych interakcji i kompatybilności poszczególnych składników, na morfologię i końcowe właściwości nowych kompozytów polimerowo-węglowych. Badania te miały na celu, przez odpowiedni dobór osnowy polimerowej i napełniaczy węglowych, otrzymanie nowych materiałów kompozytowych o korzystnych właściwościach mechanicznych i termicznych, a także zdolnych do przewodzenia energii elektrycznej i ciepłej.

Obserwacje procesu sieciowania żywic epoksydowych oraz estrów cyjanianowych w obecności modyfikatorów elastomerowych wykazały poprawę ich właściwości mechanicznych po usieciowaniu, głównie udarność, przy jednoczesnym zachowaniu odpowiednio dużej odporności termicznej. W efekcie, układy takie stały się bardziej przydatne jako osnowy w kompozytach polimerowo-węglowych.

W roli napełniaczy kompozytów, zarówno binarnych jak i hybrydowych, zaproponowano, niestosowane wcześniej, naturalne substancje węglowe o różnym stopniu uporządkowania struktury oraz syntetyczne, porowate materiały węglowe.

Modyfikacja termiczna antracytu (do 2000 °C) doprowadziła do otrzymania grupy napełniaczy o różnym stopniu uporządkowania struktury, od najslabiej uporządkowanej struktury turbostratycznej w przypadku antracytu wyjściowego, do struktury grafitopodobnej o dużym stopniu uporządkowania płaszczyzn grafenowych. Badania dotyczące tych materiałów antracytowych zastosowanych jako napełniacze żywic epoksydowych pozwoliły stwierdzić, że wzrost uporządkowania ich struktury warstwowej wpływa na poprawę właściwości lepkosprężystych, mechanicznych i termicznych wytworzonych z ich udziałem kompozytów.

Napełniacze antracytowe pomimo korzystnego wpływu na właściwości termomechaniczne wykazywały duży próg perkolacji przewodnictwa elektrycznego dla ich kompozytów polimerowych. W przypadku tworzyw termoplastycznych, odpowiednio dobrana procedura otrzymywania kompozytów segregowanych pozwoliła uzyskać uporządkowany rozkład cząstek napełniacza w osnowie. Powstanie ścieżek przewodzenia przyczyniło się do dziesięciokrotnego zmniejszenia elektrycznego progu perkolacji w polimerowo-antracytowych kompozytach segregowanych w porównaniu do konwencjonalnych kompozytów dyspersyjnych.

Użycie antracytu o uporządkowanej strukturze grafitopodobnej doprowadziło, w wyniku zastosowania funkcjonalizacji chemicznej utleniającą metodą Hummersona połączoną z redukcją termiczną lub cykloaddycji dienofilowej ylidu azometinowego, do otrzymania nowych materiałów grafenowych o właściwościach podobnych do komercyjnie dostępnych nanonapełniaczy grafenowych o porównywalnych wymiarach i współczynniku kształtu.

Użycie jako napełniacza sfunkcjonalizowanego chemicznie antracytu o strukturze zbliżonej do grafenowej pozwoliła na znaczne ograniczenie ilości stosowanego materiału węglowego w kompozytach epoksydowych. Właściwości termomechaniczne nanokompozytów o zawartości nanonapełniaczy antracytowych w ilości 0,5% mas. były porównywalne z właściwościami kompozytów z 20-30% mas. konwencjonalnego napełniacza antracytowego.

Zaproponowana procedura otrzymywania pianek węglowych z prekursorów polimerowych typu estrów cyjanianowych, także modyfikowanych żywicą epoksydową oraz żywicy epoksydowej usieciowanej żywicą nowolakową doprowadziła do uzyskania porowatych napełniaczy węglowych o bardzo korzystnej strukturze, dużej twardości i odporności na ścieranie, stabilności termicznej oraz przewodności elektrycznej i termicznej.

Wymienione porowate napełniacze węglowe o rozmiarach mikrometrycznych zostały zastosowane do otrzymywania binarnych kompozytów polimerowo-węglowych oraz w połączeniu z nanorurkami węglowymi także kompozytów hybrydowych.

Koncepcja wykorzystania jako napełniaczy rozdrobnionego węgla szklanego oraz pianek węglowych przy zachowaniu ich specyficznej porowatej struktury umożliwiła otrzymanie kompozytów o bardzo korzystnych właściwościach mechanicznych i termicznych, odpornych na ścieranie i o małym współczynniku tarcia.

Przedstawione w autoreferacie wyniki badań dowodzą, że użycie nowych, niestosowanych wcześniej materiałów węglowych w roli napełniaczy układów polimerowych otwiera szerokie możliwości projektowania kompozytów polimerowo-węglowych o pożądanych właściwościach.

### Literatura:

1. Florjańczyk Z., Penczek S. *Chemia polimerów*, II i III. Oficyna Wyd. Pol. Warszawska, 1995-98.
2. Galina H. *Fizykochemia polimerów*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, 1998.
3. Królikowski W., Roślaniec Z. *Nanokompozyty polimerowe*. 2004. *KOMPOZYTY (COMPOSITES)* 4, 9.
4. Hauptert F., Wetzell B. Reinforcement of thermosetting polymers by the incorporation of micro- and nanoparticles. In: Friedrich K, Fakirov S, Zhang Z (eds). *Polymer composites from nano- to macro-scale*. Springer Science+Business Media, Inc. 2005, pp. 45–62.
5. Sengupta R., Bhattacharya M., Bandyopadhyay S., Bhowmick A. K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. 2011. *Prog. Polym. Sci.* 36, 638–70.
6. Sadasivuni K. K., Ponnamma D., Thomas S., Grohens Y. Evolution from graphite to graphene elastomer composites. 2014. *Prog. Polym. Sci.* 39 (4), 749-780.
7. Sichel E. K. *Carbon black-polymer composites: the physics of electrically conducting composites*. M. Dekker, 1982.
8. Donnet J., Bansal R. C., Wang M. J. *Carbon black: science and technology*. 2nd ed. CRC Press, 1993.
9. Fu S.-Y., Mai Y.-W., Lauke B., Yue C.-Y. Synergistic effect on the fracture toughness of hybrid short glass fiber and short carbon fiber reinforced polypropylene composites. 2002. *Mater. Sci. Eng. A* 323, 326–35.
10. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C. Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties. 2010. *Prog. Polym. Sci.* 35, 357–401.
11. Horie K., Hiura H., Souvada M., Mita I., Kambe H. Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines. 1970. *J. Polym. Sci.-Polym. Chem.* 8, 1357-1372.
12. Kamal M. R. Thermoset characterization for moldability analysis. 1974. *Polym. Eng. Sci.* 14, 231-239.
13. Kamal M. R., Sourour S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. 1973. *Polym. Eng. Sci.* 13, 59-64.
14. Shechter L., Wynstra J., Kurkcy R. P. Glycidyl Ether Reactions with Amines. 1956. *Ind. Eng. Chem.* 48 (1), 94–97.
15. Kim W. G., Lee J. Y. Contributions of the network structure to the cure kinetics of epoxy resin systems according to the change of hardeners. 2002. *Polymer* 43, 5713-5722.
16. Lu M., Shim M., Kim S. Effect of filler on cure behavior of an epoxy system: Cure modeling. 1999.

- Polym. Eng. Sci. 39 (2), 274–285.
17. Wise C., Cook W., Goodwin A. CTBN rubber phase precipitation in model epoxy resins. 2000. *Polymer* 41 (12), 4625–4633.
  18. McKee C., Mortimer M. The effect of temperature on the rate of a chemical reaction. In: Mortimer M., Taylor P. (eds), *Chemical Kinetics and Mechanism*. Royal Society of Chemistry, 2002.
  19. Kissinger H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. 1957. *Anal. Chem.*, 29 (11), 1702–1706.
  20. Ozawa T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1956, 38 (11), 1881–1886.
  21. Ferry J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. 3rd ed., Wiley, NY, 1980.
  22. Martin M. D., Ormaetxea M., Harismendy I., Remiro P. M., Mondragon I. Cure chemo-rheology of mixtures based on epoxy resins and ester cyanates. 1999. *Eur. Polym. J.* 35, 57–68.
  23. Ormaetxea M., Hamerton I. *Chemistry and technology of cyanate ester resins*. Glasgow: Blackie Academic, 1994.
  24. Dinakaran K., Alagar M. Preparation and characterization of cyanate ester-epoxy interpenetrating matrices/organoclay nanocomposites. 2003. *Polym. Adv. Technol.* 14 (8), 574–585.
  25. Van Krevelen D. W. *Coal. Topology-Physics-Chemistry-Constitution*, Elsevier, 1993
  26. Duber S., Rouzaud J. N. Calculation of reflectance values for two models of texture of carbon materials. 1999. *Int. J. Coal Geol.* 38 (3–4), 333–348.
  27. Kwiecinska B. K., Petersen H. I. Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification—ICCP system. 2004. *Int. J. Coal Geol.* 57, 99–116.
  28. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electronephonon coupling, doping and nonadiabatic effects. 2007. *Solid State Commun.* 143, 47–57.
  29. Potgieter-Vermaak S., Maledi N., Wagner N., Van Heerden J. H. P., et al. Raman spectroscopy for the analysis of coal: a review. 2011. *J. Raman Spectrosc.* 42, 123–129.
  30. Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., et al. Improved synthesis of graphene oxide 2010. *ACS Nano* 4, 4806–4814.
  31. Bourlinos A. B., Georgakilas V., Zboril R., Steriotis T., Stubos A. K. Liquid-phase exfoliation of graphite towards solubilized graphenes. 2005. *Small* 5, 1841–1845.
  32. Hiroshi S. Some Physical Properties of Glassy Carbon. 1962. *Nature* 193 (4812), 261–262.
  33. Noda T., Inagaki M. The Structure of Glassy Carbon. 1964. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 37, 1534–1538.
  34. Jenkins G. M., Kawamura K. Structure of glassy carbon. 1971. *Nature* 231, 175–176.
  35. Liao W. H., Tien H. W., Hsiao S. T., Li S. M., Wang Y. S., et al. Effects of multiwalled carbon nanotubes functionalization on the morphology and mechanical and thermal properties of carbon fiber/vinyl ester composites. 2013. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 3975–3982.
  36. Yang F., Qu J., Yang Z., Zhou Z. Thermal Decomposition Behavior and Kinetics of Composites from Coal and Polyethylene. 2007. *J. China Univ. Min. Technol.* 17 (1), 25–29.
  37. Stabik J., Chomiak M. Graded epoxy-hard coal composites: analysis of filler particle distribution in the epoxy matrix. 2016. *J. Compos. Mater.* 50, 1–15.
  38. Chatterjee S., Nafezarefi F., Tai N. H., Schlagenhaut L., Nüesch F. A., Chu B. T. T. Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites. 2012. *Carbon* 50, 5380–5386.
  39. Sumfleth J., Adroher X. C., Schulte K. Synergistic effects in network formation and electrical properties of hybrid epoxy nanocomposites containing multi-wall carbon nanotubes and carbon black. 2009. *J. Mater. Sci.* 44, 3241–3247.

40. Olszówka-Myalska A., Myalski J., Chrapoński J. Influence of casting procedure on microstructure and properties of Mg alloy-glassy carbon particle composite. 2015. *Int. J. Mater. Res.* 7, 741-749.
41. Myalski J. Kształtowanie właściwości tribologicznych kompozytów zawierających węgiel szklisty. 2011. Wydawnictwo Politechnika Śląska Gliwice, Monography no. 309,.
42. Klett J. In: Scheffler M., Colombo P. (eds). *Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*. Wiley, Weinheim, 2005.
43. Nagel B., Pusz S., Trzebicka B. Review: tailoring the properties of macroporous carbon foams. 2014. *J. Mater. Sci.* 49, 1–17.
44. Fawcett W., Shetty D. K. Effects of carbon nanofibres on cell morphology, thermal conductivity and crush strength of carbon foam. 2010. *Carbon* 48, 68-80.

## 5. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO - BADAWCZYCH

### Przed uzyskaniem stopnia doktora

Pracę w Zakładzie Karbochemii PAN w Gliwicach rozpoczęłam we wrześniu 1996 r., bezpośrednio po obronie pracy magisterskiej na temat utleniania 2-izopropylonaftalenu, wykonanej w Katedrze Chemii Organicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej.

Od samego początku moje zainteresowania badawcze koncentrowały się na pracach związanych z określeniem wpływu różnorodnych form węgla o różnej strukturze, począwszy od węgla brunatnego do antracytów, a także koksu, sadzy i szungitu, na przebieg reakcji sieciowania żywic epoksydowych oraz właściwości fizykochemiczne finalnych kompozytów polimerowo-węglowych. Badania te były prowadzone w Pracowni Nieenergetycznego Wykorzystania Węgla w ramach działalności statutowej, projektów badawczych, współpracy międzynarodowej oraz z innymi jednostkami naukowymi, a także zakładami przemysłowymi.

Głównym zagadnieniem, którym zajmowałam przed uzyskaniem stopnia doktora były badania dotyczące wykorzystania węgla kamiennego o średnim stopniu metamorfizmu do wytwarzania kompozytów polimerowo-węglowych o zwiększonej odporności termicznej. Wyniki badań zostały opublikowane w czasopiśmie Karbo i Zeszytach Naukowych Politechniki Śląskiej (Zał. 5, A1-A3) oraz zostały wykorzystane w rozprawie doktorskiej, która została obroniona w czerwcu 2006 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej.

Od 1998 roku zajmuję się badaniem właściwości materiałów polimerowych, węglowych oraz kompozytowych przy zastosowaniu technik analizy termicznej. Uczestnictwo w szkole analizy termicznej SAT'2001 zorganizowanej przez AGH i Polskie Towarzystwo Kalorymetrii i Analizy Termicznej pozwoliło mi na szczegółowe zapoznanie się z tematyką poświęconą zastosowaniu nowoczesnych technik badawczych w analizie termicznej materiałów oraz problemom związanym z opracowaniem wyników, ich interpretacją i statystyczną oceną. Badania efektów cieplnych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) właściwości termomechanicznych metodą DMA, dielektrycznych metodą spektroskopii dielektrycznej (DEA) stanowiły istotny element charakterystyki osnowy epoksydowej oraz kompozytów na jej bazie w ramach pracy doktorskiej.

Uczestnictwo w realizacji zadania pt. "Structure-properties relationship of thermoset polymers filled with coal particles" w ramach wspólnego francusko-polskiego programu współpracy i wymiany osobowej PICS 617 pozwolił mi na poszerzenie możliwości badawczych i dalszą charakterystykę nowych epoksydowych materiałów kompozytowych z sproszkowanym węglem kamiennym w roli napełniacza (Zał. 5, poz. III/A-1). Jednostką partnerską ze strony francuskiej było Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, Institut National des Science Appliquées - CNRS w Lyonie. Podczas dwóch pobytów w Lyonie (lata 1999-2000) wykonałam badania wpływu cząstek napełniacza węglowego na zmiany właściwości reologicznych podczas procesu sieciowania żywic epoksydowych aminowymi i hydroksylowymi związkami sieciującymi, a także zbadałam właściwości mechaniczne

końcowych kompozytów epoksydowo-węglowych. Uzyskane wyniki posłużyły do przygotowania publikacji w Macromolecular Symposia (Zał. 5, P1) oraz wystąpień konferencyjnych na renomowanych konferencjach między innymi Euro-fillers'99 i World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000 (Zał. 5, poz. II/A-1, poz. III/B-1, B-3, B-8, B-11). Rezultaty te stanowiły uzupełnienie badań w ramach pracy doktorskiej.

W 2004 roku rozpoczęłam realizację projektu promotorskiego Ministerstwa Nauki i Informatyzacji nr OT 00C 012 26 pt. "Modyfikowane matryce epoksydowe do kompozytów hybrydowych o zwiększonej odporności termicznej" (Zał. 5, poz. II/H-5). Celem badań, oprócz uzyskania termicznie odpornej osnowy polimerowej, była także poprawa udarności i odporności na rozprzestrzenianie się pęknięć usieciowanych żywic epoksydowych za pomocą modyfikatorów elastomerowych. Wyniki badań zostały opublikowane w Annals of the Polish Chemical Society (Annex 5, A11), recenzowanych materiałach konferencyjnych oraz były prezentowane na konferencjach (Zał. 5, A8, B8).

Równoległe z pracami naukowo-badawczymi związanymi z preparatyką i charakterystyką kompozytów epoksydowych z węglem kamiennym w roli napełniacza proszkowego brałam udział w pracach związanych z kompozytami wzmocnionymi włóknem węglowym.

Od 1998 we współpracy z Instytutem Elektrotechniki we Wrocławiu realizowany był temat związany z wytwarzaniem tłoczyw epoksydowo-węglowych. Uczestniczyłam w opracowaniu osnowy polimerowej zawierającej proszkowe napełniacze węglowe (węgiel brunatny i kamienny) stosowanej w procesie nasycania ciągłego włókna węglowego (rowingu), a także w badaniu właściwości kompozytów hybrydowych otrzymanych metodą prasowania na gorąco i RIM (Zał. 5, poz. III/B10).

W latach 2002-2004 brałam udział w badaniach epoksydowych kompozytów hybrydowych z proszkowymi napełniaczami węglowymi i ciętym włóknem węglowym w ramach projektu badawczego pt "Hybrydowe kompozyty epoksydowe o podwyższonej udarności i odporności cieplnej" (Zał. 5, poz. II/H-4).

Poza główną tematyką badawczą związaną z kompozytami polimerowo-węglowymi, uczestniczyłam w pracach dotyczących charakterystyki epoksydowych materiałów kompozytowych wzmocnionych tkaninami z włókien szklanych, a także materiałów mikowych, realizowanych w ramach współpracy z Izo-Erg S.A. w Gliwicach. Kompozyty te, głównie laminaty, były stosowane jako materiały do zastosowań elektroizacyjnych, konstrukcyjnych oraz jako materiały o określonej odporności termicznej (Zał. 5, poz. II/A6, poz. III/B-9, B-12, M-4, M-5).

W ramach współpracy z Instytutem Ciężkiej Syntezy Organicznej ICSO-Błachownia uczestniczyłam w badaniach dotyczących opracowania nowych żywic epoksydowych oraz procedur uniepalniania materiałów epoksydowych przy użyciu polifosforanów amoniowych i fosforanu difenyłu. Wyniki wspólnych prac były prezentowane na konferencjach i w recenzowanych materiałach konferencyjnych (Zał. 5, poz. II/A4, B9, poz. III/B-7).



W projekcie pt. "Badanie odporności dynamicznej kompozytów polimerowych wzmacnianych włóknem aramidowym wykonanych technologią RTM w zastosowaniach do elementów sprzętu uzbrojenia i amunicji" (Zał. 5, poz. II/H-6) realizowany w Wojskowym Instytucie Technicznego Uzbrojenia w Zielonce współuczestniczyłam w doborze odpowiedniego układu polimerowego do impregnacji włókien stosowanych do wytwarzania elementów sprzętu uzbrojenia i amunicji.

Powyższe prace dotyczące kompozytów polimerowych zarówno węglowych jak i z włóknem szklanym koncentrowały się na materiałach, w których osnowę stanowiły żywice epoksydowe i fenolowo-formaldehydowe. W latach 2000-2004 uczestniczyłam w realizacji zadań badawczych we współpracy z Katedrą Tworzyw Sztucznych Wydziału Mechaniczno-Technologicznego Politechniki Śląskiej, mających na celu wykorzystanie węgla o różnej charakterystyce jako napełniaczy polietylenu i polipropylenu. Wyniki wspólnych badań były prezentowane na konferencjach oraz jako publikacje w recenzowanych materiałach konferencyjnych (Zał. 5, poz. II/C-5, C-9, poz. III/B-4, B-13, B-21).

Odrębnym zagadnieniem w realizacji którego uczestniczyłam w latach 1996-2002 były badania różnego rodzaju sadz, również jako potencjalnych napełniaczy kompozytów, prowadzone we współpracy z Zakładami Chemicznymi "Carbochem" w Gliwicach. Brałam udział w trzech kluczowych projektach. Pierwszy z projektów, grant celowy "Uruchomienie produkcji sadz specjalnych do materiałów i kompozytów specjalnego przeznaczenia" (Zał. 5, poz. II/H-1) dotyczył opracowania sadz specjalnych jako napełniaczy materiałów kompozytowych. Następny projekt, PHARE SCI-TECH II (Zał. 5, poz. II/H-2) uzyskany z funduszu unijnego "Poland and Hungary: Assistance for Restructuring their Economies" realizowany był we współpracy Zakładu Karbochemii PAN z Z.Ch. "Carbochem" i Politechniką Śląską. Ostatni projekt celowy zakończył się uruchomieniem linii produkcyjnej technicznej półaktywnej sadzy typu Sakap uwzględniającej wymagania norm ASTM, odbiorców oraz wymagania ekologiczne (Zał. 5, poz. II/H-3).

Od początku mojej pracy uczestniczyłam aktywnie w Komitecie Organizacyjnym cyklicznej konferencji, która w roku 1996 odbyła się jako konferencja krajowa ("Nowe Materiały Węglowe"), natomiast w 1999, 2001 oraz 2004 r. przekształcona została w konferencję o zasięgu międzynarodowym, a jej tematyka została poszerzona o materiały kompozytowe ("New Carbon and Composite Materials").

### **Po uzyskaniu stopnia doktora**

Korzystając z doświadczeń i rezultatów uzyskanych w trakcie realizacji mojej pracy doktorskiej sformułowałam nowe zadania badawcze dotyczące preparatyki i charakterystyki kompozytów polimerowo-węglowych z wykorzystaniem szerokiego spektrum napełniaczy węglowych, zarówno występujących w naturze jak i syntetycznych otrzymanych specjalnie do tego celu. Badania te prowadzone były w Pracowni Materiałów Węglowych, a następnie od 2012 r. w Pracowni Materiałów Węglowych i Polimerowo-Węglowych CMPW PAN.

Większość prac badawczych realizowanych przeze mnie po uzyskaniu stopnia doktora przyczyniło się do powstania cyklu publikacji (H1-H12) opisanego w autoreferacie habilitacyjnym i diskutowanego jako *osiągnięcie naukowe*. Badania te prowadzone były w ramach działalności statutowej, projektów badawczych i współpracy międzynarodowej.

Dodatkowo, zaangażowana byłam w inne zadania naukowo-badawcze w CMPW PAN, a także we współpracy z innymi krajowymi i zagranicznymi ośrodkami badawczymi.

Od 2007 roku w Pracowni Materiałów Węglowych uczestniczyłam w badaniach porównawczych właściwości fizycznych wybranych węgli o różnej zdolności do koksowania i ich mieszanek dwu- i trójskładnikowych. Badania dotyczyły określenia dynamicznych właściwości mechanicznych oraz płynności binarnych i potrójnych mieszanek węglowych węgla o bardzo dobrych właściwościach koksujących z różnymi dodatkami gorszych materiałów węglowych. Głównym celem tych prac było zbadanie efektu synergicznego występującego podczas termicznego rozkładu dwu- i trójskładnikowych mieszanek materiałów węglowych w różnych proporcjach za pośrednictwem DMA i plastometru Gieselera. Stwierdzono, że istnieje wyraźny związek pomiędzy wielkością mierzonych parametrów fizycznych, a udziałem poszczególnych węgli w mieszance wyjściowej. Zależności te były słabsze dla mieszanek trójskładnikowych niż dwuskładnikowych, co wskazuje na bardziej złożony charakter oddziaływań pomiędzy poszczególnymi węglami w mieszanekach o większej ilości składników. Obserwowane efekty synergii zostały potwierdzone za pomocą analizy TGA, DSC i odniesione do stopnia uporządkowania struktury węgla określonego za pomocą TEM, spektroskopii Ramana i XRD. Wyniki badań stanowiły podstawę dwóch artykułów, które zostały opublikowane w czasopiśmie *International Journal of Coal Geology* (Zał. 5, P2, P6).

Następnie uczestniczyłam w kontynuacji prac dotyczących blend węglowych w celu określenia wpływu dodatku karbonizatów z wybranych materiałów roślinnych na strukturę i właściwości fizyczne otrzymanych mieszanek węglowych węgli. Jako dodatki roślinne były stosowane produkty węglowe uzyskane poprzez powolną pirolizę juki i bambusa w atmosferze azotu w temperaturze od 550 do 950 °C. Mój udział w badaniach polegał na analizie dynamicznych właściwości mechanicznych karbonizatów juki i bambusa oraz blend węgla z dodatkiem tych karbonizatów. Wyniki badań wykazały, że porowate karbonizaty roślinne zawierające dużo ugrupowań funkcyjnych i paramagnetycznych centrów wyraźnie obniżały moduł zachowawczy i stratności blend węglowych z ich udziałem. Wyniki badań zostały opublikowane w czasopiśmie *International Journal of Coal Geology* (Zał. 5, P4).

W 2010 roku rozpoczęłam współpracę z Katedrą Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej w ramach Projektu Kluczowego POIG 01.01.02-00-015/08-00 związaną z realizacją prac badawczych w temacie pt. „Materiały kompozytowe o zwiększonej wytrzymałości i odporności termicznej z wykorzystaniem żywic polimerowych do zastosowań w lotnictwie” (Zał. 5, poz. II/H-7). Mój udział polegał na opracowaniu i charakterystyce epoksydowych układów adhezyjnych zawierających nanonapełniacze węglowe (nanorurki węglowe i napełniacze grafenowe) i wykazujących przewodnictwo

elektryczne spełniające wymagania określone w projekcie do zastosowań w lotnictwie. Wyniki badań zostały przedstawione w formie sprawozdania z realizacji tego zadania.

W latach 2012-2016 prowadzone były badania dotyczące wykorzystania antracytów jako napełniaczy w kompozytach polimerowo-węglowych w ramach grantu NCN nr 2012/05/B/ST5/00386 realizowanego w konsorcjum z Wydziałem Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej (Zał. 5, poz. II/H-8). Uczestniczyłam w tym projekcie jako główny wykonawca, redaktor wniosku i osoba odpowiedzialna za przygotowanie raportów z jego realizacji. W ramach projektu otrzymano i scharakteryzowano napełniacze antracytowe o różnym stopniu uporządkowania płaszczyzn grafenowych w procesie pirolizy wyjściowego antracytu w temperaturze od 950 do 2200 °C. Ponadto otrzymano kompozyty o polepszonych właściwościach mechanicznych i termicznych z udziałem wytworzonych napełniaczy. Podjęto również wstępne próby funkcjonalizacji napełniacza antracytowego o strukturze najbardziej uporządkowanej (grafitopodobnej) metodą utleniania z następczą redukcją termiczną w celu separacji warstw grafenowych i uzyskania nanonapełniacza zbliżonego do komercyjnie dostępnych nanopłatków grafenowych. Wyniki badań zostały zaprezentowane na wielu konferencjach krajowych i międzynarodowych (Zał. 5, poz. II/D-20, poz. II/J-10, J-11, J-12, poz. III/B-31, B-33, B-34, B-37, B-41 do B-43, B-45 do B-50) oraz opublikowane w indeksowanych materiałach konferencyjnych (Zał. 5, poz. II/A-14). Ponadto prace opublikowane w czasopismach *Polymer Composites* (H7) i *Composites Part A* (H6) weszły do cyklu publikacji w ramach pracy habilitacyjnej.

Badania nad wykorzystaniem naturalnych materiałów węglowych w roli napełniaczy kompozytów polimerowych są nadal kontynuowane i obecnie koncentrują się przede wszystkim na funkcjonalizacji powierzchni antracytu o dużym stopniu uporządkowania oraz grafitu różnymi metodami chemicznymi zmierzającymi do otrzymania warstwowych nanonapełniaczy grafenowych.

Współpraca z Wydziałem Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej jest realizowana w dalszym ciągu i dotyczy badań materiałów polimerowych, węglowych oraz kompozytowych.

Obecnie wspólne prace koncentrują się na wykorzystaniu materiałów antracytowych o strukturze grafitopodobnej jako napełniaczy w kompozytach na bazie ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych. Wyniki badań morfologicznych i właściwości materiałów polimerowo-węglowych posłużyły do przygotowania manuskryptu "The influence of a magnetic field on the morphology and thermomechanical properties of a liquid crystalline epoxy carbon composite", który ukazał się w 2018 r. w *Polymer Composites* (Zał. 5, P13). Współpraca ta jest kontynuacją tematu realizowanego wcześniej i związanego z określeniem wpływu czynnika sieciującego oraz dodatku wielościennego oligomerycznego napełniacza silseskwioxanowego na właściwości lepkosprężyste usieciowanych krystalicznych epoksydów zawierających centralną trójaromatyczną grupę mezogenową. Wyniki wspólnych badań zostały opublikowane w *Macromolecular Symposia* w 2010 roku (Zał. 5, P5).

Od 2012 roku moje zainteresowania badawcze zostały skierowane na tematykę związaną z porowatymi materiałami typu pianek węglowych i węgla szklanego, które mogą stanowić

interesujące napełniacze kompozytów polimerowych. Struktura tych lekkich materiałów, a mianowicie porowatość, rozkład i wielkość porów są silnie uzależnione od rodzaju prekursora zastosowanego do ich wytworzenia oraz warunków otrzymywania, co sprawia, że istnieją szerokie możliwości wpływania na ich właściwości końcowe. Poza rezultatami badań związanych z tym zagadnieniem opisanymi w autoreferacie habilitacyjnym, uczestniczę w badaniach porowatych materiałów węglowych typu węgla aktywnych i pianek węglowych uzyskiwanych z innych prekursorów niż usieciowane żywice polimerowe jako źródło porowatych napełniaczy. Te prekursory to przede wszystkim: paki węglowe, produkty ropopochodne, poliolefiny oraz odpady polimerowe.

Od 2012 roku w ramach tej tematyki koordynuję udział polskiego zespołu z Pracowni Materiałów Węglowych i Polimerowo-Węglowych oraz realizację zaplanowanych zadań badawczych w serii polsko-bułgarskich projektów pt. „Otrzymywanie i charakterystyka materiałów węglowych z polimerowych produktów ubocznych i odpadów” (Zał. 5, poz. II/H-9, H-10, H-11). Projekty dotyczyły wytwarzania i charakterystyki porowatych materiałów węglowych uzyskiwanych z produktów ubocznych, między innymi z wosków polietylenowych, powstających przy produkcji poliolefin oraz z politereftalanu etylu pochodzącego z recyklingu. W ramach projektu uczestniczyłam w corocznych pobytach naukowych w Instytucie Chemii Organicznej BAN w Sofii oraz dwukrotnie, w 2014 i 2015 roku, brałam udział w Międzynarodowej Konferencji SGEM prezentując wyniki w formie referatów, posterów a także przewodnicząc sesjom posterowym. Wyniki uzyskane podczas realizacji projektu były prezentowane na licznych konferencjach krajowych i międzynarodowych (Zał. 5, poz. II/D-12, D-14, poz. III/B-35, B-36, B-38, B-40, B-44, B-53, B-55) oraz opublikowane w formie artykułów w czasopiśmie: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (H8), Composites Part A (H11) oraz Bulgarian Chemical Communications (Zał. 5, P9, P11, P12).

Od 2015 roku uczestniczę we wspólnym polsko-ukraińskim projekcie nt. „Kompozyty polimerowe z napełniaczami antracytowymi jako zamienniki kompozytów grafenowo/polimerowych” (Zał. 5, poz. II/H-12) we współpracy z Instytutem Chemii Makromolekularnej Narodowej Akademii Nauk Ukrainy. Badania prowadzone są kontynuacją prac nad wykorzystaniem naturalnych materiałów węglowych w roli napełniaczy kompozytów polimerowych i koncentrują się przede wszystkim na funkcjonalizacji powierzchni antracytu o dużym stopniu uporządkowania zmierzającymi do otrzymania warstwowych nanonapełniaczy grafenowych. Wyniki badań były prezentowane w formie wystąpień ustnych oraz prezentacji posterowych na wielu konferencjach krajowych i międzynarodowych (Zał. 5, poz. III/B-47, B-48, B-54, B-56, B-57). Część opublikowanych wyników dotyczących preparatyki i właściwości funkcjonalizowanych nanonapełniaczy antracytowych i kompozytów segregowanych (H10, H12) wykorzystałam w autoreferacie.

Poza tematyką realizowaną w obrębie Pracowni Materiałów Węglowych i Polimerowo-Węglowych uczestniczyłam w innych pracach prowadzonych w CMPW PAN. Między innymi brałam udział w badaniach nanocząstek typu rdzeń-powłoka z hiperrozgałęzionym wnętrzem poli(aryleno-oksindolu). Mój wkład polegał na charakterystyce termicznej

gwieździstych polimerów typu rdzeń-powłoka składających się z ramion poli(akrylanu tert-butyłowych) i rdzenia poli(aryleno-oksindolowego) metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej i porównaniu uzyskanych właściwości z charakterystyką ich liniowych odpowiedników. Wspólne wyniki badań zostały opisane w *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* w 2010 roku (Zał. 5, P3).

W latach 2012-2013 uczestniczyłam w badaniach prowadzonych w Pracowni Materiałów Biodegradowalnych dotyczących degradacji rozpuszczalnikowej polilaktydu. Mój udział polegał na określeniu wpływu zmiany struktury cienkich folii polilaktydowych na skutek procesu degradacji w parafinie, glicerynie i glikolu propylenowym na ich właściwości lepkosprężyste stosując metodę dynamicznej analizy właściwości mechanicznych. Uzyskane wyniki obserwacji oraz ich interpretacja zostały opisane w artykule, który ukazał się w 2013 roku w czasopiśmie *Polymer Degradation and Stability* (Zał. 5, P7). Wspólne prace są nadal kontynuowane, a badania prowadzone obecnie dotyczą określenia wpływu sposobu wytwarzania elementów z komercyjnych tworzyw polilaktydowych i polilaktydowo-polihydroksyalkanowych metodą druku 3D na ich właściwości lepkosprężyste. Prowadzone są również obserwacje wpływu degradacji hydrolitycznej tych tworzyw w abiotycznych warunkach na dynamiczne moduły sprężystości i temperaturę przejścia szklistego określane metodą dynamicznej analizy mechanicznej.

Prace prowadzone we współpracy z Pracownią Separacji Membranowej od 2011 roku dotyczyły określenia wpływu wprowadzenia grup funkcyjnych heksafluoroizopropylidenowych do amorficznych łańcuchów poli(eteroimidów). Mój udział polegał na określeniu zależności dynamicznych modułów sprężystości oraz temperatury zeszklenia od struktury polimerowej. Wyniki badań stanowiły część artykułu opublikowanego w 2013 roku w *Polymer Journal* (Zał. 5, P8). Badania prowadzone obecnie jako kontynuacja wcześniejszych prac dotyczą wpływu cząstek zeolitów hydrofobowych i hydrofilowych na dynamikę molekularną przejścia szklistego i indeks kruchości membran preparowanych z polisulfonu i uwodornionego kauczuku butadienowo-nitrylowego.

Uczestniczyłam w badaniach procesów krystalizacji poli(2-izopropyl-2-oksazoliny) (PIPOx) w roztworach wodnych oraz w acetonitrylu, dimetylosulfotlenku i węglanie propylenu prowadzonych w Pracowni Materiałów Nano- i Mikrostrukturalnych. Na podstawie efektów cieplnych krystalizacji i charakterystyki termicznej produktów oznaczonych metodą DSC określony został wpływ rozpuszczalnika i stężenia PIPOx na stopień krystaliczności. Wyniki wspólnych prac posłużyły do przygotowania artykułu, który ukazał się w 2015 r. w czasopiśmie *Macromolecules* (Zał. 5, P10).

Pracuję w Instytucie Polskiej Akademii Nauk i w związku z tym nie prowadzę działalności dydaktycznej. Sprawowałam natomiast opiekę merytoryczną podczas realizacji dwóch prac magisterskich (mgr inż. Paweł Moryc, mgr inż. Karolina Olszowska). Sprawowałam wielokrotnie opiekę nad stażystami oraz praktykantami. Byłam promotorem pomocniczym pracy doktorskiej zrealizowanej w Pracowni Materiałów Polimerowych i Węglowych CMPW PAN i obronionej z wyróżnieniem w październiku 2016 r. (Zał. 5, poz. III/K-1). Tematyka

pracy dotyczyła kompozytów epoksydowych z napełniaczami antracytowymi o różnym stopniu uporządkowania oraz z nanonapełniaczami otrzymanymi poprzez utleniającą funkcjonalizację antracytu

Podsumowując, na mój dorobek naukowy składają się łącznie **56** publikacje, w tym **28** artykuły opublikowane w czasopismach z Impact Factor znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR), **13** artykuły opublikowane w czasopismach międzynarodowych lub krajowych spoza bazy JCR oraz **15** publikacji w materiałach konferencyjnych z konferencji międzynarodowych. Sumaryczny Impact Factor wszystkich publikacji wg bazy Web of Science (WoS) wynosi **50,878** a wg listy czasopism punktowanych MNiSW z 2013 r. stanowią one równoważnik **680** punktów algorytmowych. Wg bazy Web of Science publikacje z moim udziałem były cytowane **203** razy, a **indeks Hirscha** wynosi **8**. Według Google Scholar ilość cytowań moich prac to **245**, a **indeks Hirscha** wynosi **9**. Brałam lub biorę udział w **11** projektach badawczych, krajowych i międzynarodowych. Wyniki swoich badań prezentowałam na **49** konferencjach naukowych, krajowych i międzynarodowych, na których wygłosiłam **13** referatów (4 krajowych, 9 międzynarodowych), byłam współautorką **16** referatów lub komunikatów i **43** posterów. Byłam też recenzentem **70** artykułów naukowych dla czasopism z JCR: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Polymer Bulletin, Polymer Composites, Polymer-Plastics Technology and Engineering, Composites Part A, Polymer Testing, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Journal of Composite Materials, RSC Advances, Nanoscale Research Letters, Physica Status Solidi B, Journal of Alloys and Compounds, Advances in Polymer Technology, Express Polymer Letters i Materials Letters.

Zdecydowana większość mojego dorobku naukowego powstała w okresie po uzyskaniu stopnia doktora.

*Mrszula Szeluga*