

AUTOREFERAT

1. Imię i nazwisko: **Artur Różański**
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

Mgr, specjalność: chemia polimerów, nadany przez Wydział Chemii Uniwersytetu im. Mikołaja Kopernika w Toruniu, 2004 r.

Doktor nauk chemicznych w zakresie chemii, nadany przez Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi, decyzją Rady Naukowej z dnia 18.10.2010 r. Tytuł rozprawy: *Initiation of cavitation during drawing of crystalline polymers*. Promotor: prof. dr hab. Andrzej Gałęski. Praca wyróżniona.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:
Zatrudniony od 01.11.2004 r. do dziś w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź. Przebieg pracy zawodowej: od 01.11.2004 r. chemik, od 01.01.2006 r. asystent (01.2010-06.2011 r. staż naukowy w University of Technology, Eindhoven, Holandia; 04.2013-06.2013 r. staż naukowy w ParisTech, Paryż, Francja), od 03.12.2011 r. adiunkt.
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zm).

a) tytuł osiągnięcia naukowego:

Zrozumienie roli fazy amorficznej w wybranych właściwościach polimerów krystalizujących.

b) osiągnięcie naukowe zostało opisane w cyklu 9 publikacji, które ukazały się drukiem w latach 2014-2018:

1. Pawlak, A., Galeski, A., Rozanski, A.
Cavitation during deformation of semicrystalline polymers,
(2014) Progress in Polymer Science, 39 (5), 921-958.
IF=26,932 (zgodnie z rokiem opublikowania).
2. Rozanski, A., Idczak, R.
Influence of non-polymeric substances localized in the amorphous phase on selected properties of semicrystalline polymers,
(2015) European Polymer Journal, 69, art. no. 6938, 186-200.
IF=3,485 (zgodnie z rokiem opublikowania).
3. Krajenta, A., Rozanski, A.

Physical state of the amorphous phase of polypropylene-influence on thermo-mechanical properties

(2015) Polymer (United Kingdom), 70, 127-138.

IF=3,586 (zgodnie z rokiem opublikowania).

4. Rozanski, A., Galeski, A.

Crystalline Lamellae Fragmentation during Drawing of Polypropylene

(2015) Macromolecules, 48 (15), 5310-5322.

IF=5,554 (zgodnie z rokiem opublikowania).

5. Rozanski, A., Krajenta, A., Idczak, R., Galeski, A.

Physical state of the amorphous phase of polypropylene-influence on free volume and cavitation phenomenon,

(2016) Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 54 (5), 531-543.

IF=2,838 (zgodnie z rokiem opublikowania).

6. Krajenta, A., Rozanski, A.

The influence of cavitation phenomenon on selected properties and mechanisms activated during tensile deformation of polypropylene, (2016) Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 54 (18), 1853-1868.

IF=2,838 (zgodnie z rokiem opublikowania).

7. Krajenta, A., Rozanski, A., Idczak, R.

Morphology and properties alterations in cavitating and non-cavitating high density polyethylene

(2016) Polymer (United Kingdom), 103, 353-364.

IF=3,684 (zgodnie z rokiem opublikowania).

8. Rozanski, A., Safandowska, M., Krajenta, A.

DSC/SAXS analysis of the thickness of lamellae of semicrystalline polymers-restrictions in the case of materials with swollen amorphous phase,

(2018) Polymer Testing, 65, 189-196

IF=2,247 (z 2017).

9. Rozanski, A.

Miscible/partially-miscible blends of polypropylene – the mechanisms responsible for the decrease of yield stress,

(2018) Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 56 (17), 1203-1214.

IF=2,499 (z 2017 r.).

Mój wkład w powstanie wyżej wymienionych prac wynosił 40-100%. Szczegółowe dane zawarłem w Załączniku 5 - spisie publikacji.

c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Na świecie wytwarza się obecnie ponad 350 milionów ton rocznie tworzyw polimerowych a ich produkcja z każdym kolejnym rokiem systematycznie wzrasta. Objętościowo produkcja tworzyw polimerowych znacznie przekroczyła objętość produkowanej stali. Jeśli przeanalizujemy na jakiego rodzaju materiały polimerowe jest największe zapotrzebowanie to okaże się, że trzy pierwsze pozycje w zestawieniu zajmują następujące polimery: polipropylen, polietylen niskiej gęstości oraz polietylen

średniej/wysokiej gęstości a więc polimery częściowo krystaliczne. Na dalszych pozycjach odnajdziemy dodatkowo szereg innych materiałów polimerowych, które podczas zestalania wykazują zdolność do krystalizacji: poliamidy, poli(tlenek metylenu), poliestry alifatyczne i aromatyczne.

Unikatowe właściwości fizyczne polimerów częściowo krystalicznych są pochodną ich równie unikatowej struktury. Podczas zestalania większości tych materiałów dochodzi bowiem do powstania kryształów lamelarnych. Grubość takich kryształów wynosi od 10 do 40 nm i jest wyraźnie mniejsza niż pozostałe ich wymiary a więc szerokość i długość. Kryształy lamelarne mają tendencje do tworzenia pęczków składających się z kilku/kilkunastu lamel, które rozchodzą się promieniście wskutek, zwykle nie-krystalograficznych, rozgałęzień lamel podczas ich wzrostu. Promieniście rozchodzące się lamele w zaawansowanym stadium wzrostu tworzą radialne struktury nazywane sferolitami. Pomiędzy lamelami, pęczkami lamel czy też sferolitami zlokalizowane są obszary nie-krystaliczne określane mianem fazy amorficznej. Skryształizowany polimer jest w rzeczywistości najwcześniej znanym nanokompozytem.

Obszary amorficzne różnią się lokalnie gęstością upakowania makrocząsteczek, zróżnicowaną ich mikro-konformacją czy też udziałem chemicznych defektów. Dodatkowo podczas procesu zestalania polimerów w obszary nie-krystaliczne wypychane są końce łańcuchów czy też splątania. W obszarze fazy amorficznej znajdujemy całe makrocząsteczki fizycznie niezwiązane z kryształami lamelarnymi, a także wszystkie substancje nie-polimerowe wprowadzane do materiału w sposób świadomy w celu uzyskania odpowiednich efektów bądź właściwości (stabilizatory/modyfikatory przetwarzania oraz właściwości) czy też zlokalizowane tam na skutek niedoskonałości samego procesu polimeryzacji (oligomery). Wymienione substancje podczas procesu zestalania polimeru są z reguły wypychane poza obszar rosnących kryształów i pozostają zlokalizowane w obszarze fazy amorficznej. Integralnym elementem fazy amorficznej jest także swobodna objętość tworząca się wskutek bezładnego i niedoskonałego upakowania makrocząsteczek.

Niejednorodność strukturalna fazy amorficznej oraz względnie niewielka liczba technik eksperymentalnych pozwalających na bezpośrednie badanie fazy amorficznej od wielu lat są powodem niewielkiego zainteresowania naukowców pracami, które pozwoliłyby na określenie rzeczywistej roli fazy amorficznej we właściwościach polimerów częściowo krystalicznych. Ze względu na znaczny udział obszarów amorficznych w polimerze krystalizującym (wynoszący od 10 do blisko 100 % (wag.), w zależności od sposobu zestalania) taka sytuacja była trudna do zaakceptowania. W związku z powyższym w 2012 r. zainicjowałem systematyczne badania mające na celu określenie roli fazy amorficznej w wybranych właściwościach polimerów częściowo krystalicznych oraz mechanizmach aktywowanych podczas ich odkształcania. Wyniki badań prowadzonych w latach 2012-2018 opisane zostały w cyklu publikacji [H1-H9], stanowiących osiągnięcie naukowe będące podstawą niniejszego wniosku habilitacyjnego.

Przeprowadzono szczegółową analizę wpływu zjawisk aktywowanych w obszarze fazy amorficznej na przebieg deformacji plastycznej oraz właściwości termo-mechaniczne polimerów częściowo krystalicznych. Jednym ze zjawisk towarzyszących odkształcaniu (jednoosiowemu rozciąganiu) większości takich materiałów jest zjawisko kawitacji a więc proces powstawania dziur i nieciągłości. Zjawisko to aktywowane jest zwykle w momencie osiągnięcia granicy plastyczności, w obszarze fazy amorficznej a jego makroskopowym objawem jest proces silnego bielenia materiału. W

pracy przeglądowej [H1] przedstawiono kompleksową analizę tego zjawiska przeprowadzoną w oparciu o dane literaturowe oraz badania własne.

W pracy [H1] opisano m.in.:

- podstawowe techniki eksperymentalne umożliwiające detekcję zjawiska kawitacji,
- wczesne obserwacje obecności zjawiska kawitacji,
- mikromechanizmy towarzyszące powstawaniu dziur w materiale jak również sposoby wpływania na intensywność samego zjawiska,
- ewolucję kształtu, wielkości oraz orientacji dziur podczas procesu odkształcania polimeru,
- rolę zjawiska kawitacji w procesie deformacji oraz wpływ na właściwości fizyczne deformowanego polimeru.

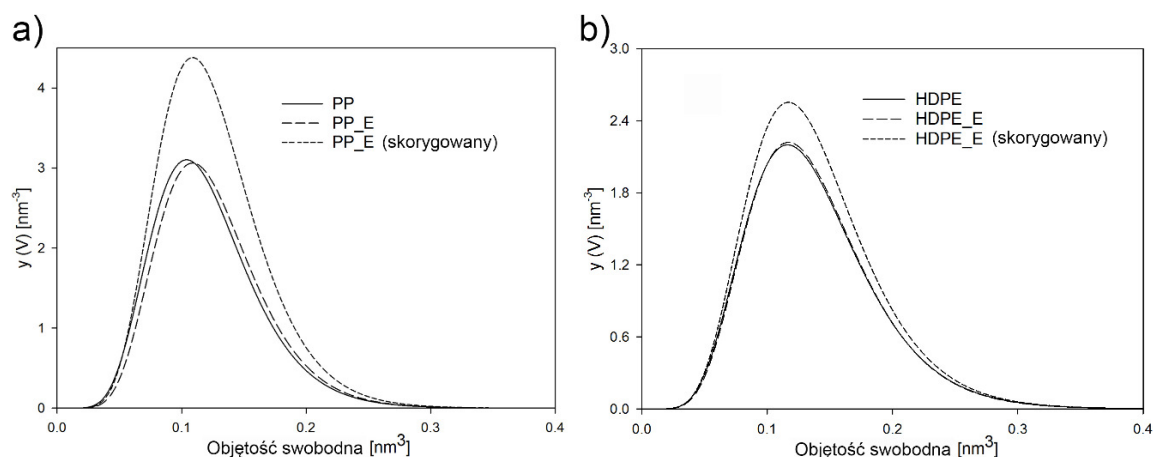
Usystematyzowano także podstawowe kryteria decydujące o obecności zjawiska kawitacji podczas deformacji polimerów częściowo krystalicznych: wykazano w sposób jednoznaczny, że podczas deformacji polimeru istnieje swoiste „współzawodnictwo” między aktywacją mechanizmów deformacji fazy krystalicznej a kawitacją powstającą w obszarach amorficznych. Deformacji materiałów o dużych, dobrze wykształconych kryształach, towarzyszy zjawisko powstawania dziur natomiast w przypadku tworzyw o małych, silnie zdefektowanych kryształach, odkształcenie ma miejsce bez kawitacji. Obserwowane rozbieżności wynikały z różnic w wartościach wytrzymałości kryształów i fazy amorficznej materiału. W przypadkach, w których wytrzymałość kryształów była większa od odporności fazy amorficznej przyłożone naprężenie powodowało odpowiedź fazy amorficznej (obecność kawitacji) zanim nastąpiła aktywacja mechanizmów deformacji fazy krystalicznej. W materiałach o cieńszych i mniej odpornych kryształach dochodziło do deformacji kryształów zanim osiągnięte zostało naprężenie przekraczające wytrzymałość fazy amorficznej (brak kawitacji).

W pracy [H1] przeanalizowano dodatkowo wpływ czynników strukturalnych takich jak grubość kryształów, stopień krystaliczności, forma krystalograficzna, struktura fazy amorficznej (objętość swobodna, obecność splątań oraz udział i gęstość molekuł łączących fizycznie sąsiednie kryształy) oraz czynników eksperymentalnych takich jak temperatura czy szybkość deformacji na przebieg oraz intensywność zjawiska kawitacji. Usystematyzowanie wiedzy dotyczącej czynników strukturalnych oraz ich wpływu na intensywność zjawiska kawitacji podczas odkształcania polimerów częściowo krystalicznych pozwoliło na wypracowanie koncepcji dalszych prac (dotyczących zjawiska kawitacji, opisanych w dalszej części niniejszego opracowania) jak również ułatwiło poprawną interpretację wyników zebranych podczas ich realizacji.

W pracy [H2] zaprezentowane zostały badania dotyczące wpływu substancji nie-polimerowych takich jak stabilizatory oraz oligomery na strukturę fazy amorficznej oraz wybrane właściwości fizyczne polimerów częściowo krystalicznych. Badania te przeprowadzone zostały na grupie komercyjnie dostępnych polimerów krystalizujących takich jak izotaktyczny polipropylen (Mopolen HP 456H), polietylen wysokiej gęstości o typowym (Lupolen 6021D) i podwyższonym (Borstar HE 3490) udziale frakcji oligomerycznej oraz polietylen niskiej gęstości (Lupolen 2420H). Proces ekstrakcji nie-polimerowych substancji przeprowadzony został z wykorzystaniem CO₂ w stanie nadkrytycznym. Określono następnie udział wagowy ekstrahowalnych substancji oraz przeprowadzona została ich

identyfikacja. W zależności od analizowanego polimeru ekstrakcji uległo (w przeliczeniu na udział fazy amorficznej) od około 1.3 do blisko 3.4 % (wag.) substancji nie-polimerowych. Z wykorzystaniem techniki magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) określono z kolei skład chemiczny ekstraktów. Zgodnie z oczekiwaniami w poszczególnych ekstraktach stwierdzono obecność stabilizatorów oraz oligomerycznych analogów odpowiednich matryc polimerowych.

W celu określenia zmian zachodzących w strukturze fazy amorficznej w efekcie usunięcia substancji nie-polimerowych przeprowadzono badania z wykorzystaniem techniki spektroskopii czasów życia anihilujących pozytonów (PALS).

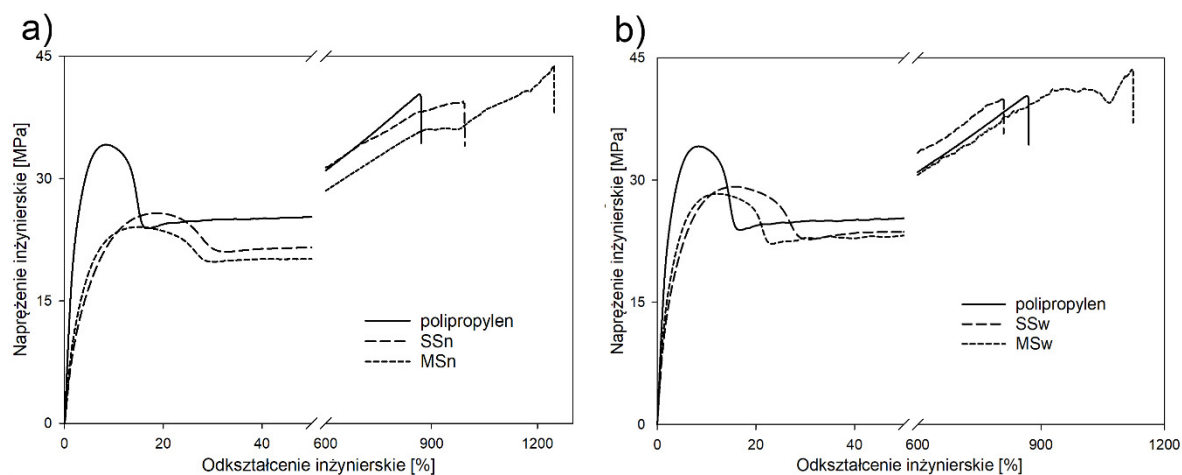


Rysunek 1. Znormalizowane oraz względne (skorygowane) rozkłady wielkości porów swobodnej objętości fazy amorficznej polipropylenu (a) oraz polietylenu (b) przed i po procesie ekstrakcji (E). Rysunek na podstawie [H2].

Znormalizowane oraz względne (skorygowane, z uwzględnieniem zmian zachodzących w obszarze fazy amorficznej na skutek procesu ekstrakcji, rysunek 1) rozkłady wielkości porów swobodnej objętości fazy amorficznej wskazywały na wyraźne zwiększenie udziału oraz średniego rozmiaru porów swobodnej objętości obszarów nie-krystalicznych na skutek usunięcia substancji nie-polimerowych. Innymi słowy, wykazano, że obecność substancji nie-polimerowych występujących w sposób naturalny w każdym polimerze częściowo krystalicznym, powoduje zmniejszenie udziału oraz średniego rozmiaru porów swobodnej objętości fazy amorficznej. Zaobserwowano jednocześnie wpływ procesu ekstrakcji na właściwości termiczne (m.in. zmianę temperatury przejścia szklistego), termo-mechaniczne (m.in. podwyższenie/obniżenie modułu sztywności w obszarze nisko/wysokotemperaturowym) czy też barierowe (zwiększenie przepuszczalności) matryc polimerowych. Zmiany zainicjowane na poziomie swobodnej objętości fazy amorficznej na skutek usunięcia nie-polimerowych substancji skutkowały ponadto zwiększeniem intensywności zjawiska kawitacji (proces powstawania dziur i nieciągłości w materiale) towarzyszącego jednoosiowemu rozciąganiu większości analizowanych polimerów częściowo krystalicznych. Badania zaprezentowane w niniejszej pracy [H2] dokumentowały zatem mierzalny wpływ obecności nie-polimerowych substancji zlokalizowanych w obszarach nie-krystalicznych (poprzez zmiany indukowane na poziomie swobodnej objętości fazy amorficznej) na wyżej wymienione właściwości/zjawiska.

Dalsze badania dotyczące roli fazy amorficznej we właściwościach polimerów częściowo krystalicznych prowadzono na specjalnie wytworzonych do tego celu układach polimer/nie-polimerowy komponent zawierających kilkuprocentowy udział substancji nie-polimerowych. W pracy

[H2] takimi układami był polipropylen zawierający воск oraz nonadekan. Ze względu na konieczność przygotowania do badań próbek materiału referencyjnego oraz układów zawierających nie-polimerowy modyfikator o zbliżonej strukturze krystalicznej matrycy polimerowej modyfikator wprowadzono poprzez swobodną jego sorpcję po wcześniejszym uformowaniu i zestaleniu próbek. Badania kalorymetryczne oraz rentgenowskie wykazały, że modyfikator w ilości 5.8 % (wag.) (wosk) oraz 8.2 % (wag.) (nonadekan) zlokalizowany był preferencyjnie w obszarze fazy amorficznej przy braku penetracji kryształów lamelarnych. Jednocześnie, co zostało potwierdzone eksperymentalnie, wytworzone układy charakteryzowały się wysoką stabilnością i brakiem migracji modyfikatora do powierzchni próbek.



Rysunek 2. Krzywe odkształcenie inżynierskie-naprężenie inżynierskie dla polipropylenu referencyjnego oraz układów zawierających nonadekan (a) oraz воск (b). Modyfikator wprowadzony do matrycy polipropylenowej w efekcie swobodnej jego sorpcji (SS) oraz poprzez mieszanie w stanie uplastycznionym (MS). Rysunek na podstawie [H3].

Jednym z ciekawszych efektów modyfikacji fazy amorficznej nie-polimerowym komponentem (woskiem bądź nonadekanem) było wyraźne obniżenie wartości naprężenia na granicy plastyczności podczas jednoosiowego rozciągania takich układów (w porównaniu do czystego polipropylenu, rysunek 2). Efekt ten wydawał się zaskakujący. Powszechnie wiadomo, że naprężenie na granicy plastyczności zależy od stopnia krystaliczności bądź grubości kryształów lamelarnych a więc parametrów fazy krystalicznej [1-3]. Badania kalorymetryczne oraz rentgenowskie pokazały tymczasem, że żaden z wyżej wymienionych parametrów fazy krystalicznej nie ulegał zmianie w efekcie wprowadzenia nie-polimerowego modyfikatora. Dodatkowo zaobserwowano zwiększenie wartości długiego okresu (definiowanego jako średnia grubość warstwy krystalicznej i amorficznej) co przy identycznej grubości kryształów lamelarnych świadczyło o zwiększeniu odległości międzylamelarnych (spęcznieniu fazy amorficznej) na skutek wprowadzenia wosku/nonadekanu. Jednocześnie po usunięciu wosku bądź nonadekanu (poprzez ekstrakcję z wykorzystaniem CO₂ w stanie nadkrytycznym) wartość naprężenia na granicy plastyczności wracała do wartości charakterystycznej dla materiału referencyjnego. Także wartość długiego okresu po usunięciu poszczególnych modyfikatorów ulegała wyraźnemu obniżeniu.

Obserwowane efekty sugerowały zatem, że obniżenie naprężenia na granicy plastyczności jest powodowane nietrwałą, odwracalną zmianą stanu fizycznego fazy amorficznej indukowaną obecnością nie-polimerowego komponentu, której skutki „odczuwalne są” także w obszarze fazy

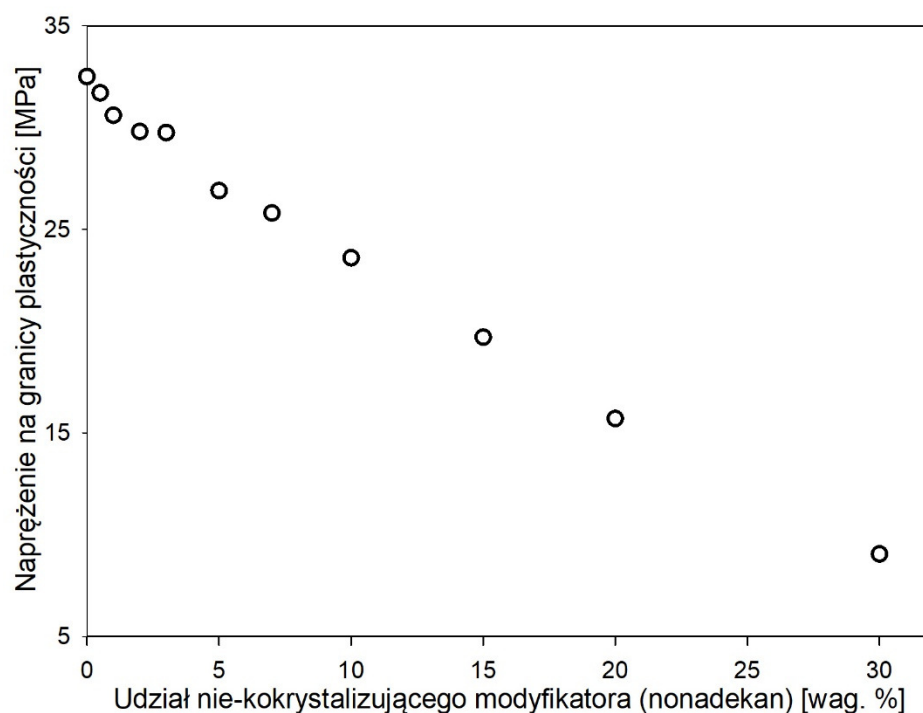
krystalicznej. Zaproponowano zatem następujący mechanizmu wyjaśniający przyczyny powyższych efektów: wprowadzenie nie-polimerowego komponentu w obszar fazy amorficznej, po wcześniejszym zestaleniu matrycy polimerowej, powoduje zwiększenie odległości międzylamelarnych (stąd obserwowana zmiana wartości długiego okresu). W konsekwencji obserwujemy zmianę stanu naprężenia transmierów (fragmentów molekuł łączących fizycznie sąsiednie kryształy, bezpośrednio bądź poprzez sieć splątań). Nowy stan naprężenia sieci molekularnej fazy amorficznej indukuje proporcjonalną odpowiedź (zmianę) stanu naprężenia komponentu krystalicznego (w kierunku normalnym do powierzchni kryształów lamelarnych). W rezultacie wartość rejestrowanego naprężenia na granicy plastyczności, dla układów zawierających modyfikator, ulega obniżeniu. Do zainicjowania mechanizmów deformacji plastycznej kryształów (głównie poprzez poślizgi krystalograficzne) potrzebne jest bowiem dużo niższe naprężenie (stąd niższa wartość naprężenia na granicy plastyczności podczas deformacji układów zawierających modyfikator), pomniejszone o wartość naprężenia dostarczonego do kryształów w efekcie modyfikacji/spęczenia fazy amorficznej. Zmiany właściwości mechanicznych opisane i wyjaśnione w powyższych akapitach skorelowano dodatkowo z obserwowaną zmianą temperatury topnienia kryształów.

Mechanizm zaproponowany dla układów polimer/nie-polimerowy komponent otrzymanych poprzez swobodną sorpcję modyfikatora, posłużył następnie do wyjaśnienia zmian właściwości mechanicznych mieszanin (dla identycznego zestawu polimer/modyfikator, o zbliżonej zawartości modyfikatora) wytworzonych w konwencjonalny sposób, poprzez mieszanie w stanie uplastycznionym. W przypadku mieszanin zawierających 6.53% wag. wosku oraz 8.44 % (wag.) nonadekanu zaobserwowano bowiem analogiczne efekty: obniżenie naprężenia na granicy plastyczności (w porównaniu do materiału referencyjnego, rysunek 2) oraz zwiększenie wartości długiego okresu jak również powrót wyżej wymienionych parametrów do wartości charakterystycznych dla referencyjnego materiału po usunięciu (ekstrakcji) nie-polimerowego modyfikatora. Mechanizm odpowiedzialny za obserwowane zmiany wydawał się zatem analogiczny jak w przypadku układów analizowanych powyżej (otrzymanych poprzez swobodną sorpcję modyfikatora). Istotna różnica dotyczyła jedynie etapu, na którym dochodzi do spęczenia fazy amorficznej. W przypadku mieszanin otrzymanych w konwencjonalny sposób, molekuly modyfikatora wypychane, podczas zestalania polipropylenu, poza obszar rosnących kryształów, powodują spęczenie obszarów międzylamelarnych w trakcie formowania struktury krystalicznej polimeru. W konsekwencji po zestaleniu, fragmenty makrocząsteczek łączące, bezpośrednio bądź poprzez sieć splątań, sąsiednie kryształy są wyraźnie naprężone. W efekcie wartość naprężenia na granicy plastyczności mieszanin jest mierzalnie niższa niż w przypadku polimeru referencyjnego (przy zbliżonym stopniu krystaliczności oraz podobnej grubości kryształów, co zostało potwierdzone eksperymentalnie) o wartość naprężenia wygenerowanego w obszarze kryształów lamelarnych w efekcie silnego spęczenia fazy amorficznej.

Badania zaprezentowane w pracy [H3] pokazały zatem jak istotny jest wpływ fazy amorficznej na właściwości mechaniczne polimerów krystalizujących. Wyjaśnienie przyczyn zmiany właściwości mechanicznych w przypadku układów polimer/nie-polimerowy komponent otrzymanych poprzez swobodną sorpcję modyfikatora wydawało się szczególnie istotne w kontekście polimerów wykazujących naturalną tendencję do sorpcji substancji o małych masach cząsteczkowych jak chociażby polilaktydu czy poliamidu użytkowanego w warunkach wysokiej wilgotności. Obserwowana zmiana właściwości mechanicznych takich materiałów, w szczególności naprężenia na granicy plastyczności, powinna być zatem interpretowana w kontekście zmian indukowanych w obszarze fazy amorficznej.

Niezwykle istotne okazały się badania przeprowadzone na mieszaninach zawierających niewielką ilość nie-polimerowego komponentu. Zaobserwowane efekty oraz mechanizm wyjaśniający przyczyny obniżenia naprężenia na granicy plastyczności zaproponowany w pracy [H3] skłoniły autora niniejszego wniosku do podjęcia dalszych badań nad mieszaninami zawierającymi modyfikator w dużo szerszym zakresie jego udziałów (od 0.5 % (wag.) do 30 % (wag.)). W wielu artykułach naukowych dotyczących mieszalnych bądź częściowo-mieszalnych mieszanin częściowo krystaliczny polimer/nie-kokrystalizujący komponent obserwowano bowiem obniżenie wartości naprężenia na granicy plastyczności w porównaniu do czystego polimeru [4-9]. Efekt obniżenia naprężenia na granicy plastyczności był wyraźnie widoczny już przy względnie niedużych udziałach nie-kokrystalizującego komponentu (na poziomie kilku, kilkunastu % (wag.)) i sięgał 50-75% gdy udział komponentu ulegał zwiększeniu do ok. 30 % (wag.). Jednocześnie, pełne zrozumienie wpływu obecności nie-kokrystalizującego komponentu na nano/mikrostrukturę matrycy polimerowej oraz przyczyn obserwowanej zmiany właściwości mechanicznych nie zostało, w ww. pracach, osiągnięte.

Na potrzeby badań zaprezentowanych w pracy [H9] wytworzono zatem układy polipropylen/nonadekanu zawierające od 0.5 % (wag.) do 30 % (wag.) nonadekanu. Badania mechaniczne pokazały, że naprężenie na granicy plastyczności ulega stopniowemu obniżeniu wraz ze wzrostem udziału nonadekanu (rysunek 3). Jednocześnie badania kalorymetryczne oraz rentgenowskie pokazały, że obecność nonadekanu w ilości sięgającej nawet 30 % (wag.) nie wpływa mierzalnie na zmianę grubości kryształów oraz stopnia krystaliczności polipropylenu (w przeliczeniu na udział czystego polimeru). Obserwowana zmiana właściwości mechanicznych nie była zatem powodowana zmianą parametrów fazy krystalicznej-podobnie jak w przypadku mieszanin analizowanych w pracy [H3]. Należało zatem uwzględnić i przeanalizować wpływ obecności nonadekanu na strukturę i właściwości komponentu nie-krystalicznego.

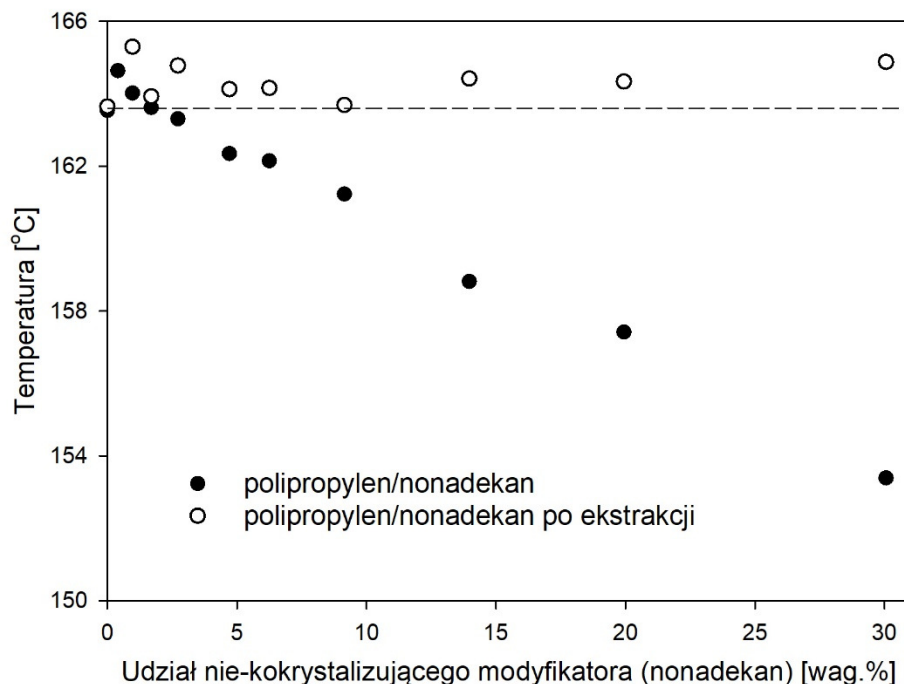


Rysunek 3. Naprężenia na granicy plastyczności dla matrycy polipropylenowej w funkcji udziału (wagowego) nonadekanu. Rysunek na podstawie [H9].

Szczegółowe badania kalorymetryczne, rentgenowskie oraz mikroskopowe analizowanych mieszanin oraz układów po ekstrakcji nonadekanu pozwoliły wyjaśnić przyczyny obserwowanych zmian właściwości mechanicznych. Wykazano, że podczas odkształcania układów polipropylen/nonadekan zawierających niewielką ilość nonadekanu (do 5 % (wag.), gdy nonadekan pozostawał rozproszony na poziomie molekularnym jedynie w fazie amorficznej) obniżenie wartości naprężenia na granicy plastyczności powodowane było wyłącznie spęchnieniem obszarów międzylamelarnych (zgodnie z mechanizmem opisanym w pracy [H3]). W przypadku układów zawierających pośrednią ilość nonadekanu (od 7 do 10 % (wag.), gdy nonadekan pozostawał rozproszony na poziomie molekularnym w fazie amorficznej oraz w niewielkiej ilości ulegał wykrystalizowaniu w postaci symetrycznych nano-domen) obserwowane obniżenie wartości naprężenia na granicy plastyczności powodowane było zarówno spęchnieniem obszarów międzylamelarnych jak również redukcją przekroju próbki efektywnie uczestniczącego w przenoszeniu naprężeń rozciągających. W końcu za obniżenie wartości naprężenia na granicy plastyczności w przypadku układów zawierających nonadekan w ilości 15-30 % (wag.) (nonadekan pozostawał rozproszony na poziomie molekularnym w fazie amorficznej oraz w znacznej ilości ulegał wykrystalizowaniu w postaci silnie asymetrycznych mikro-domen) odpowiedzialne było spęchnienie obszarów międzylamelarnych oraz dodatkowo silna asymetryzacja domen nonadekanu prowadząca do lokalizacji deformacji w obszarach międzysferolitycznych oraz drastycznej redukcji udziału matrycy polipropylenowej efektywnie uczestniczącej w przenoszeniu naprężeń rozciągających pomiędzy sferolitami.

Badania zaprezentowane w pracy [H9] pozwoliły zatem wyjaśnić jak zmiana stanu fizycznego bądź struktury obszarów nie-krystalicznych (zarówno międzylamelarnych jak i międzysferolitycznych, na skutek obecności nie-polimerowego komponentu, w szerokim zakresie jego udziałów) wpływać może na obniżeniem rejestrowanego naprężenia na granicy plastyczności. Jednocześnie mechanizm obniżenia naprężenia na granicy plastyczności na skutek obecności nie-polimerowego/nie-kokrystalizującego komponentu w przypadku innych mieszanin wytworzonych na bazie dowolnego polimeru częściowo krystalicznego, o podobnej strukturze lamelarno-sferolitycznej, powinien być analogiczny, co tłumaczyłoby z kolei zmiany właściwości mechanicznych obserwowane w pracach [4-9].

Mierzalny wpływ nie-polimerowego modyfikatora zlokalizowanego w obszarze fazy amorficznej zaobserwowano także w przypadku właściwości termicznych analizowanych mieszanin. Wraz ze wzrostem udziału nonadekanu obserwowano bowiem przesunięcie temperatury topnienia kryształów w stronę niższych wartości (rysunek 4). Powyższe obserwacje skłoniły mnie do podjęcia badań dotyczących użyteczności powszechnie stosowanych metod wykorzystywanych do wyznaczania grubości kryształów lamelarnych wówczas gdy wyraźnej zmianie ulega stan fizyczny fazy amorficznej analizowanego polimeru. Wyniki niniejszej analizy zaprezentowane zostały w pracy [H8].



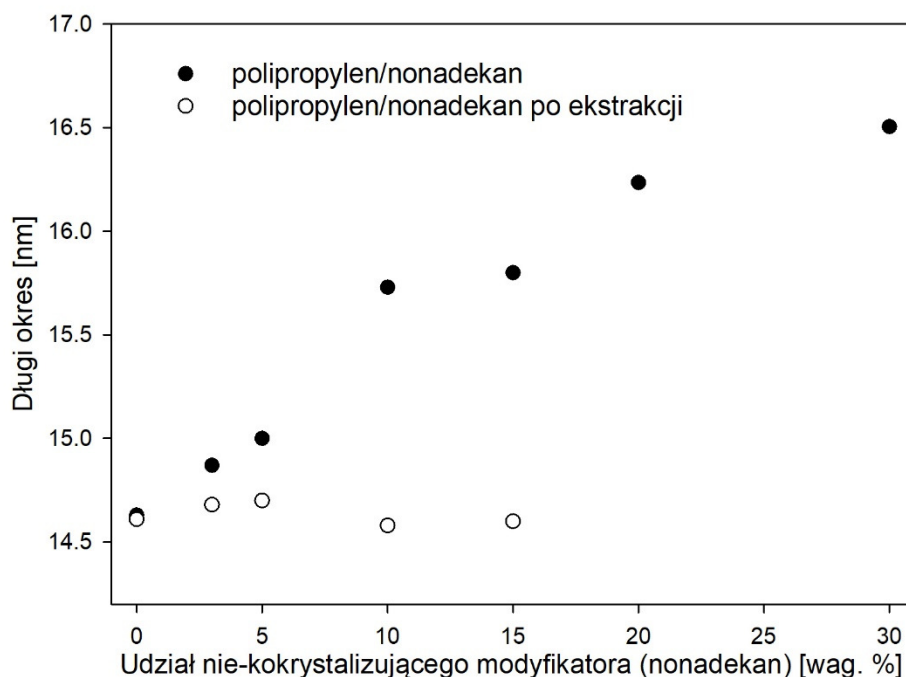
Rysunek 4. Temperatura topnienia kryształów polipropylenu w funkcji udziału (wagowego) nonadekanu przed i po procesie ekstrakcji nonadekanu. Rysunek na podstawie [H8].

Ze względu na prostotę oraz szybkość analizy metoda kalorymetryczna jest często stosowaną techniką w celu określenia grubości kryształów lamelarnych polimerów częściowo krystalicznych. W metodzie tej z temperatury topnienia kryształów (wyznaczonej bezpośrednio z termogramu DSC) wyznacza się ich grubość korzystając z równania zaproponowanego przez Thompson-a i Gibbs-a [10]. Jednakże, jak zostało to zaprezentowane w pracy [H8], bezpośrednie zastosowanie niniejszej metody w przypadku mieszanin polipropylen/nonadekan prowadzić będzie do błędnych wyników/wniosków. Grubość kryształów polipropylenu wyznaczona w oparciu o wyżej przywołane równanie ulega bowiem zmniejszeniu wraz ze wzrostem udziału nonadekanu (obniżeniu ulega bowiem temperatura topnienia kryształów, rysunek 4). Badania kalorymetryczne dla układów po ekstrakcji nonadekanu (rysunek 4) oraz rentgenowskie (grubość kryształów wyznaczona została w oparciu o równanie Scherrer-a dla populacji płaszczyzn krystalograficznych (-113)) dla mieszanin przed i po ekstrakcji nonadekanu pokazały tymczasem, że grubość kryształów lamelarnych polipropylenu nie ulega istotnemu zmniejszeniu na skutek obecności nie-polimerowego komponentu. Obserwowana zmiana temperatury topnienia kryształów nie była zatem powodowana zmniejszeniem ich grubości (efekt obniżenia temperatury topnienia obserwowany na termogramach DSC indukowany był prawdopodobnie na skutek przesunięcia, w stronę niższych wartości, równowagowej temperatury topnienia kryształów). Bezpośrednie zastosowanie metody kalorymetrycznej w przypadku mieszanin polipropylen/nonadekan (bez ekstrakcji nonadekanu czy też uwzględnienia rzeczywistej wartości równowagowej temperatury topnienia) prowadziło zatem do niedoszacowanych wartości grubości kryształów matrycy polimerowej.

Podobne zmiany temperatury topnienia kryształów (jak w przypadku układów polipropylen/nonadekan) zaobserwowano także w przypadku innych układów polimer/nie-polimerowy komponent takich jak: polietylen/nonadekan, politlenek metylenu/cytrynian trietylu, polilaktyd/cytrynian trietylu, kopoliester alifatyczno-aromatyczny/cytrynian trietylu. Należy

jednocześnie zaznaczyć, że temperatura topnienia kryształów danego polimeru po usunięciu modyfikatora, podobnie jak w przypadku układów polipropylen/nonadekan, wracała do wartości charakterystycznych dla czystego materiału. Badania zaprezentowane w pracy [H8] dowodziły zatem, że stosowność metody kalorymetrycznej do wyznaczania grubości kryształów jest wyraźnie ograniczona. Niniejsza metoda nie powinna być stosowana (bezpośrednio, bez oszacowania rzeczywistej wartości równowagowej temperatury topnienia kryształów) w celu analizy struktury lamelarniej polimerów częściowo krystalicznych, gdy w obszarze fazy amorficznej analizowanego materiału rozproszony jest nie-polimerowy modyfikator.

Równie często do wyznaczenia grubości kryształów lamelarnych wykorzystuje się pomiary rentgenowskie. W metodzie tej grubość kryształów określa się w oparciu o wartość długiego okresu (wyznaczoną z obrazów rozproszeniowych SAXS) oraz objętościowy stopień krystaliczności (określany zwykle w oparciu o badania kalorymetryczne, DSC). W pracy [H3] dla układów polipropylen/nonadekan oraz polipropylen/wosk zaobserwowano tymczasem że, wartość długiego okresu ulegała wyraźnemu zwiększeniu w stosunku do czystego polipropylenu bez mierzalnej zmiany grubości kryształów. W pracy [H8], podjęto zatem próbę określenia użyteczności metody rentgenowskiej do wyznaczania grubości kryształów lamelarnych w przypadku materiałów, których faza amorficzna uległa wyraźnemu spęcznieniu (na przykładzie modelowych układów polimer/nie-polimerowy komponent (polipropylen/nonadekan)).



Rysunek 5. Długi okres polipropylenu w funkcji udziału (wagowego) nonadekanu przed i po procesie ekstrakcji nonadekanu. Rysunek na podstawie [H8].

Wraz ze wzrostem udziału nonadekanu zaobserwowano zwiększenie wartości długiego okresu matrycy polipropylenowej (rysunek 5). Uwzględniając podobną wartość stopnia krystaliczności dla wszystkich analizowanych mieszanin stopniowe zwiększanie wartości długiego okresu świadczyć zatem powinno o proporcjonalnej zmianie (zwiększeniu) grubości kryształów oraz warstw nie-krystalicznych.

Wcześniej przedstawiona analiza, przy omawianiu metody kalorymetrycznej, wskazywała, że grubość kryształów polipropylenu w mieszaninach nie ulega zmianie. Dodatkowe analizy rentgenowskie przeprowadzone dla układów po ekstrakcji nonadekanu pokazały, że za obserwowaną zmianę wartości długiego okresu odpowiada spęcznienie obszarów międzylamelarnych a nie zmiana grubości kryształów lamelarnych. Po ekstrakcji wartość długiego okresu ulegała bowiem zmniejszeniu do wartości charakterystycznej dla materiału referencyjnego (rysunek 5, w przypadku układów zawierających nonadekan w ilości 20 oraz 30 % (wag.) wyznaczenie wartości długiego okresu po ekstrakcji nie było możliwe ze względu na silne rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego na nano/mikrodziurach powstałych po usunięciu wykryzalizowanego nonadekanu). W konsekwencji bezpośrednie zastosowanie metody rentgenowskiej (opartej o pomiar długiego okresu i objętościowy stopień krystaliczności) w przypadku mieszanin polipropylen/nonadekan prowadziło do przeszacowanych wartości grubości kryształów matrycy polimerowej.

Analogiczny efekt zwiększenia wartości długiego okresu na skutek spęcznienia obszarów międzylamelarnych przy braku zmiany grubości kryształów zaobserwowano także w przypadku innych układów polimer/nie-polimerowy komponent takich jak: polietylen/nonadekan, politlenek metylenu/cytrynian trietylu, polilaktyd/cytrynian trietylu, kopoliester alifatyczno-aromatyczny/cytrynian trietylu. To z kolei sugerowało, że użyteczność metody rentgenowskiej do wyznaczania grubości kryształów jest niewielka nie tylko w przypadku układów polipropylen/nonadekan ale także podczas analizy struktury lamelarnej innych polimerów częściowo krystalicznych, których faza amorficzna została silnie spęczniona.

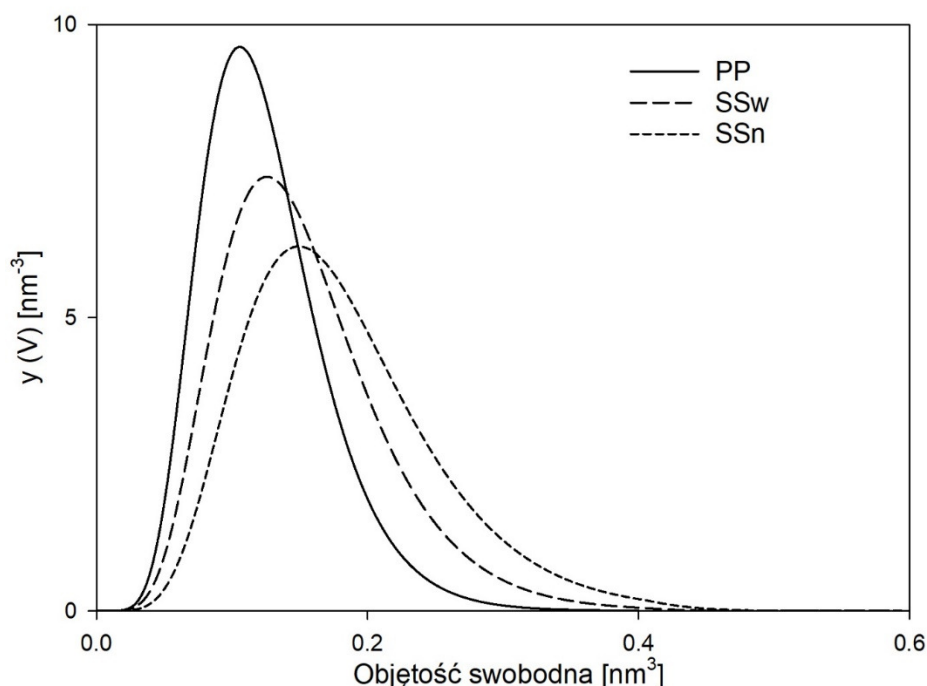
W ostatniej części pracy [H8] przeprowadzono badania dotyczące metody służącej do wyznaczania grubości kryształów lamelarnych opartej o analizę obrazów rozproszeniowych SAXS z wykorzystaniem funkcji korelacji w stosunku do polimerów ze spęcznioną fazą amorficzną, na przykładzie trzech wybranych układów: polipropylen/nonadekan, polilaktyd/cytrynian trietylu oraz kopoliester alifatyczno-aromatyczny/cytrynian trietylu. W każdym z wyżej wymienionych układów wartość długiego okresu była wyraźnie większa w przypadku materiałów zawierających niskcząsteczkowy modyfikator (podobnie jak w przypadku „klasycznej” metody rentgenowskiej). Jednakże grubość kryształów lamelarnych wyznaczona bezpośrednio z funkcji korelacji była niemalże identyczna w przypadku materiałów referencyjnych oraz odpowiednich układów polimer/modyfikator. Inaczej zatem niż w przypadku wyżej omówionych metod (kalorymetrycznej oraz rentgenowskiej) wartość grubości kryształów wyznaczona bezpośrednio z obrazów rozproszeniowych SAXS z wykorzystaniem funkcji korelacji odpowiadała wartości rzeczywistej. Zaprezentowane w pracy [H8] badania pokazały zatem, że obecność nie-polimerowego komponentu oraz zjawisko spęcznienia fazy amorficznej nie wpływa niekorzystnie na wiarygodność niniejszej metody i może być ona bezpośrednio wykorzystywana w celu wyznaczania grubości kryształów lamelarnych.

Obecność nie-kokryzalizującego modyfikatora rozproszonego na poziomie molekularnym w obszarze fazy amorficznej (jak w przypadku układów polipropylen/wosk oraz polipropylen/nonadekan analizowanych w pracy [H3]) prowadziła także do istotnej zmiany intensywności zjawiska kawitacji towarzyszącego odkształcaniu analizowanego polipropylenu. Badania rentgenowskie (SAXS) oraz pomiary odkształcenia objętościowego zaprezentowane w pracy [H5] wskazywały bowiem na zanik zjawiska kawitacji podczas jednoosiowego odkształcania układów zawierających modyfikator (wosk bądź nonadekan). Podobne efekty obserwowaliśmy w przypadku wcześniej analizowanych układów

polipropylen/heksan czy też polipropylen/chloroform[11]. W ww. pracy zaprezentowano jednocześnie hipotezę wskazującą na krytyczną rolę swobodnej objętości (średniego rozmiaru porów swobodnej objętości) w procesie inicjowania zjawiska kawitacji. Wstępne badania wskazywały bowiem na potencjalny wpływ obecności heksanu/chloroformu na zmniejszenie rozmiaru porów swobodnej objętości fazy amorficznej, co z kolei istotnie utrudniałoby proces generowania stabilnych porów kawitacyjnych podczas odkształcania takich układów.

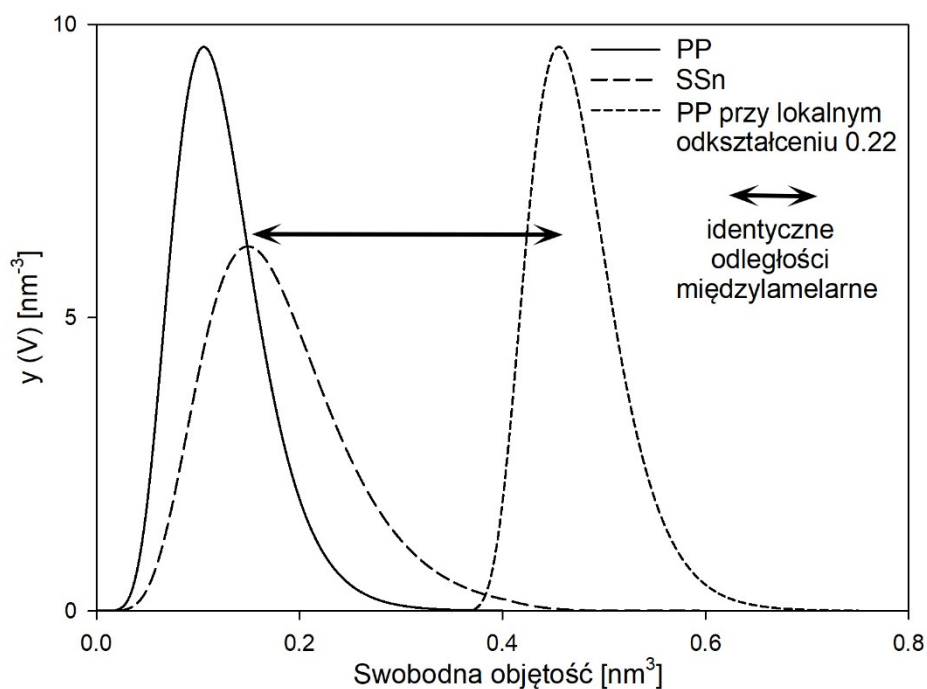
Ze względu na niestabilność układów polipropylen/heksan oraz polipropylen/chloroform (desorpcja modyfikatora w warunkach laboratoryjnych) niemożliwe było przeprowadzenie bezpośredniej analizy wpływu obecności modyfikatora na rozmiar porów swobodnej objętości fazy amorficznej z wykorzystaniem, stosowanej w takim przypadku, techniki spektroskopii czasów życia anihilujących pozytonów (PALS). Nowo otrzymane układy polipropylen/wosk oraz polipropylen/nonadekan charakteryzowały się tymczasem stabilnością niezbędną do przeprowadzenia systematycznych badań z wykorzystaniem ww. techniki spektroskopowej. Na rysunku 6 zamieszczono znormalizowane rozkłady wielkości porów swobodnej objętości fazy amorficznej dla polipropylenu referencyjnego (PP) oraz układu zawierającego nonadekan (SSn) oraz wosk (SSw) (SS, modyfikator wprowadzony poprzez swobodną jego sorpcję do wcześniej zestalonego materiału). W pracy [H5] zaprezentowano wyniki badań dla układów otrzymanych poprzez mieszanie komponentów w stanie uplastycznionym.

Bez względu na etap na jakim modyfikator został wprowadzony do matrycy polimerowej zwiększeniu ulegał średni rozmiar porów swobodnej objętości fazy amorficznej rejestrowany bezpośrednio z pomiarów PALS (rysunek 6, praca [H5]). Niniejszy efekt wydawał się zaskakujący. Jeśli bowiem pory kawitacyjne inicjowane są na porach swobodnej objętości fazy amorficznej początkowy rozmiar tych drugich wydaje się krytyczny. Zgodnie z relacją $p = -2v/r$ (gdzie r oznacza promień pora swobodnej objętości uczestniczącego w inicjowaniu zjawiska kawitacji) większy początkowy rozmiar porów swobodnej objętości sprzyjać powinien powstawaniu kawitacji (ciśnienie niezbędne do wytworzenia stabilnych porów kawitacyjnych będzie wówczas niższe). Tymczasem, całkowitemu wytłumieniu zjawiska kawitacji w przypadku układów polipropylen/modyfikator towarzyszyło zwiększenie średniego rozmiaru porów swobodnej objętości fazy amorficznej polimeru.



Rysunek 6. Znormalizowane rozkłady wielkości porów swobodnej objętości fazy amorficznej polipropylenu referencyjnego oraz układów: polipropylen/wosk (SSw), polipropylen/nonadekan (SSn). Modyfikator wprowadzony poprzez swobodną jego sorpcję do wcześniej zestalonego materiału. Rysunek na podstawie [H5].

W pracy [H4] przeprowadzono analizę, która pozwoliła wyjaśnić przyczyny obserwowanych efektów. W skrócie: obecność modyfikatora w obszarze fazy amorficznej prowadzi do, wcześniej omawianego, zwiększenia odległości międzylamelarnych. Podczas odkształcania materiału referencyjnego, na początkowych etapach jego deformacji, rejestrujemy wyraźną zmianę wartości długiego okresu, dla populacji lamel zorientowanych prostopadle do kierunku deformacji (proces tożsamy ze zmianą odległości międzylamelarnych na skutek wprowadzenia modyfikatora). W zakresie niewielkich wartości lokalnego odkształcenia, 0.10-0.25, odległości międzylamelarne rejestrowane dla materiału referencyjnego ulegają zwiększeniu do poziomu obserwowanego dla poszczególnych układów polipropylen/modyfikator. Dla przykładu: dla lokalnego odkształcenia wynoszącego 0.22, odległości międzylamelarne w materiale referencyjnym, dla ww. populacji lamel, ulegają zwiększeniu do wartości obserwowanej w przypadku układu SSn. Indukowanej odkształcaniem zmianie odległości międzylamelarnych polipropylenu referencyjnego musi towarzyszyć proporcjonalna zmiana (zwiększenie) udziału oraz średniego rozmiaru porów swobodnej objętości fazy amorficznej. Na rysunku 7 zamieszczony został odpowiedni rozkład wielkości porów swobodnej objętości dla materiału referencyjnego, dla lokalnego odkształcenia 0.22, skorygowany dodatkowo o obserwowaną zmianę odległości międzylamelarnych. Niniejsza analiza przeprowadzona została przy założeniu braku kontrakcji fazy amorficznej (brak wpływania świeżych porcji materiału w obszary międzylamelarne) oraz stałej liczby porów swobodnej objętości.



Rysunek 7. Znormalizowane rozkłady wielkości porów swobodnej objętości fazy amorficznej polipropylenu referencyjnego (zmierzone oraz szacunkowe przy lokalnym odkształceniu wynoszącym 0.22 dla populacji lamel zorientowanych prostopadle do kierunku deformacji) oraz układu polipropylen/nonadekan (SSn). Rysunek na podstawie [H5].

Widzimy wyraźnie, że przy identycznych, zwiększonych odległościach międzylamelarnych (w przypadku układów polipropylen/modyfikator-indukowanych obecnością molekuł modyfikatora, w przypadku układu odniesienia-indukowanych jednoosiowym rozciąganiem) średni rozmiar porów swobodnej objętości fazy amorficznej, w przypadku polipropylenu referencyjnego, jest wyraźnie większy. Obecność molekuł modyfikatora znacznie kompensuje zatem potencjalny wzrost udziału/średniego rozmiaru porów swobodnej objętości fazy amorficznej w związku ze zmianą odległości międzylamelarnych. Począwszy od tego etapu (zrównania odległości międzylamelarnych) deformacja materiału referencyjnego oraz odpowiednich układów polipropylen/modyfikator przebiegać powinna z zachowaniem obserwowanej różnicy w wartości średniego rozmiaru porów swobodnej objętości. Zainicjowanie zjawiska kawitacji wydaje się zatem dużo łatwiejsze (niższa wartość „ujemnego” ciśnienia będzie wymagana do wygenerowania, ustabilizowania a następnie wzrostu porów kawitacyjnych) w materiale referencyjnym charakteryzującym się, na tym etapie, większym średnim rozmiarem porów swobodnej objętości fazy amorficznej.

Dodatkowo, w pracy [H5], zaproponowana została metoda pozwalająca wyznaczyć efektywny udział modyfikatora w obszarach międzylamelarnych (w stosunku do sumarycznej ilości modyfikatora w obszarach nie-kryształicznych: między sferolitami, pęczkami lamel oraz lamelami). Odpowiednie oszacowania wykonane zostały w oparciu o pomiary PALS oraz rejestrowane zmiany wartości długiego okresu. W przypadku układu SSw (wosk wprowadzony w efekcie sorpcji do wcześniej zestalonej matrycy polimerowej) udział wosku w obszarach międzylamelarnych wynosił zaledwie 4.7% w stosunku do sumarycznej ilości wprowadzonego modyfikatora wynoszącej 9.6%. W przypadku układu SSn odpowiednie wartości wynosiły 14.4% oraz 14.6%. Różnice w efektywności penetracji obszarów międzylamelarnych wynikały z różnicy w strukturze chemicznej analizowanych modyfikatorów.

Dodatkowo temperatura, w której prowadzono proces modyfikacji była o zaledwie 12°C wyższa od temperatury topnienia wosku. W przypadku nonadekanu ta różnica wynosiła 36°C. Wyższa „mobilność” molekuł nonadekanu w temperaturze modyfikacji umożliwiała efektywną penetrację obszarów międzylamelarnych a w konsekwencji jednorodnie ich rozłożenie w obszarach niekrystalicznych. W przypadku układów wytworzonych poprzez mieszanie w stanie uplastycznionym (układy typu MS) udział modyfikatora w obszarach niekrystalicznych był względnie jednorodny (także w przypadku układów zawierających wosk). Podczas zestalania polipropylenu molekuly wosku/nonadekanu wypychane są bowiem poza obszar rosnących kryształów i pozostają względnie równomiernie rozłożone w obszarach nie-krystalicznych.

Wspomniany powyżej wpływ nie-polimerowego modyfikatora zlokalizowanego w obszarze fazy amorficznej na obecność zjawiska kawitacji stwarzał dodatkowe możliwości badawcze. Dysponowaliśmy bowiem układami o niemalże identycznej strukturze krystalicznej a różniącymi się intensywnością zjawiska kawitacji. Analiza odpowiedzi mechanicznej niniejszych układów pozwoliła określić faktyczną rolę zjawiska kawitacji w procesie odkształcania polimerów krystalizujących. W pierwszej kolejności przeanalizowano wpływu zjawiska kawitacji na proces fragmentacji kryształów lamelarnych [H4]. Wielkości kryształitów (fragment kryształu lamelarnego o niezaburzonej strukturze krystalograficznej) na różnych etapach deformacji wyznaczano w oparciu o pomiary szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (WAXS). Analiza zmian szerokości połówkowych sygnałów dla poszczególnych płaszczyzn krystalograficznych na różnych etapach odkształcania pozwalała bowiem, w oparciu o równanie Scherrer-a, na wyznaczenie wielkości kryształitów w kierunku normalnym do danej populacji płaszczyzn. Wybrano następujące populacje płaszczyzn krystalograficznych: (110) oraz (040). W przypadku materiału kawitującego (polipropylen referencyjny), dla obu ww. populacji płaszczyzn krystalograficznych, zaobserwowano wyraźne zmniejszenie wielkości kryształitów sięgające 50-55 % ich początkowej wielkości, przy lokalnym odkształceniu wynoszącym 1.5 i powyżej. Tymczasem w przypadku materiału nie-kawitującego (polipropylen/chloroform), na analogicznym etapie deformacji, początkowy rozmiar kryształitów ulegał zmniejszeniu jedynie o 15-20 %. Powyższa analiza wskazywała zatem, że obecność zjawiska kawitacji wpływa wyraźnie na intensyfikację procesu fragmentacji kryształów polipropylenu.

W pracy [H4] przeprowadzono jednocześnie analizę indukowanej deformacją ewolucji struktury lamelarnej polipropylenu. Niniejsza analiza przeprowadzona została jedynie w przypadku materiału nie-kawitującego, w którym wyeliminowany został efekt niezwykle silnego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego na porach kawitacyjnych. Wraz ze wzrostem wartości lokalnego odkształcenia zaobserwowano ścinanie, pocienianie, pogrubianie bądź reorientację pęków lamel zlokalizowanych w poszczególnych strefach sferolitu. Wyjaśniono jednocześnie efekt zaniku sygnału od struktury lamelarnej dla populacji lamel zorientowanych równolegle do kierunku deformacji przy odkształceniu lokalnym wynoszącym 1.5 i powyżej (na tym etapie deformacji wartość długiego okresu ulegała zmniejszeniu do wartości 10.6 nm). Wykazano, że kryształy lamelarnej oraz fazę amorficzną możemy traktować jako dwu-warstwę, która podczas odkształcania ulega pocienieniu (czego efektem jest zmniejszenie wartości długiego okresu). Poprzez analogię do zjawiska pęknięcia warstw cieczy taka dwu-warstwa składająca się z kryształu lamelarnego i warstwy nie-krystalicznej ulegnie rozerwaniu, gdy napięcie międzyfazowe osiągnie i przekroczy wartość wytrzymałości na ścinanie niniejszej dwu-warstwy. Procesowi takiemu towarzyszyć będzie etap generacji niestabilności powierzchniowych a w konsekwencji utrata ciągłości warstw poszczególnych komponentów. Jednocześnie znając odpowiednie parametry mechaniczne komponentu krystalicznego oraz amorficznego wyznaczona została grubość dwu-warstwy, przy której dochodzić będzie do jej pęknięcia w oparciu o równanie:

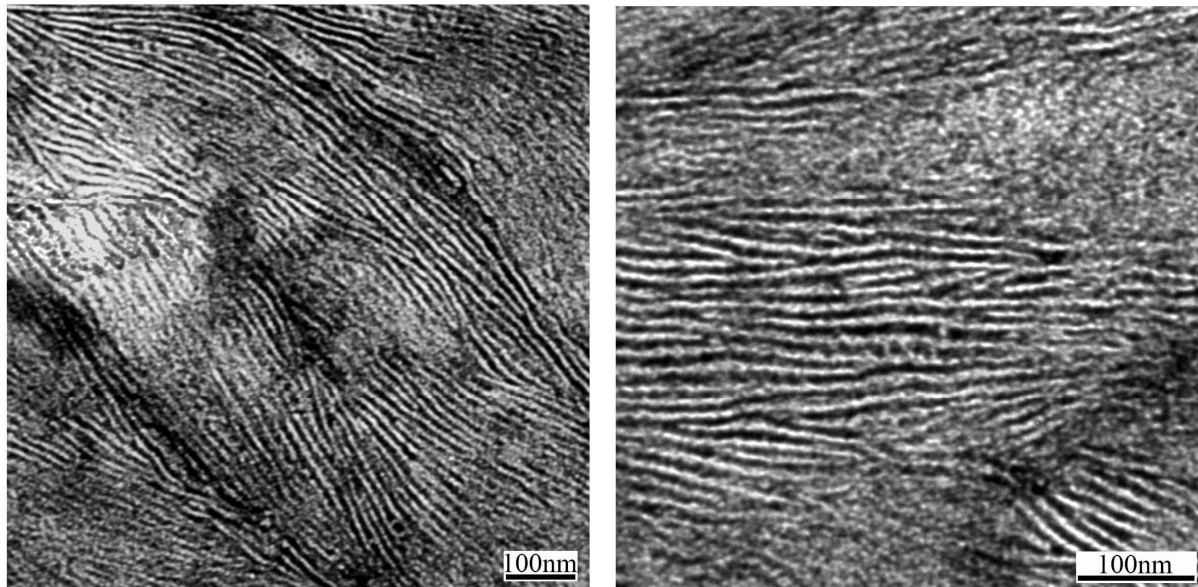
$$\lambda = X / (c \times \tau_c + (1-c) \times \tau_a) \quad (1)$$

gdzie X: energia powierzchniowa (dla analizowanego polipropylenu: 0.122 J/m² [12]), τ_c i τ_a : odporność na ścinanie warstw krystalicznych (18 MPa, wartość wyznaczona z wartości naprężenia na granicy plastyczności przy założeniu aktywacji najłatwiejszego systemu poślizgów krystalograficznych) i amorficznych (5 MPa [13]), c: objętościowy udział komponentu krystalicznego (0.5).

W przypadku analizowanego układu wartość parametru λ wyniosła 10.6 nm, co odpowiadało dokładnie wartości długiego okresu, przy którym dochodziło do zaniku sygnału od struktury lamelarnej polipropylenu.

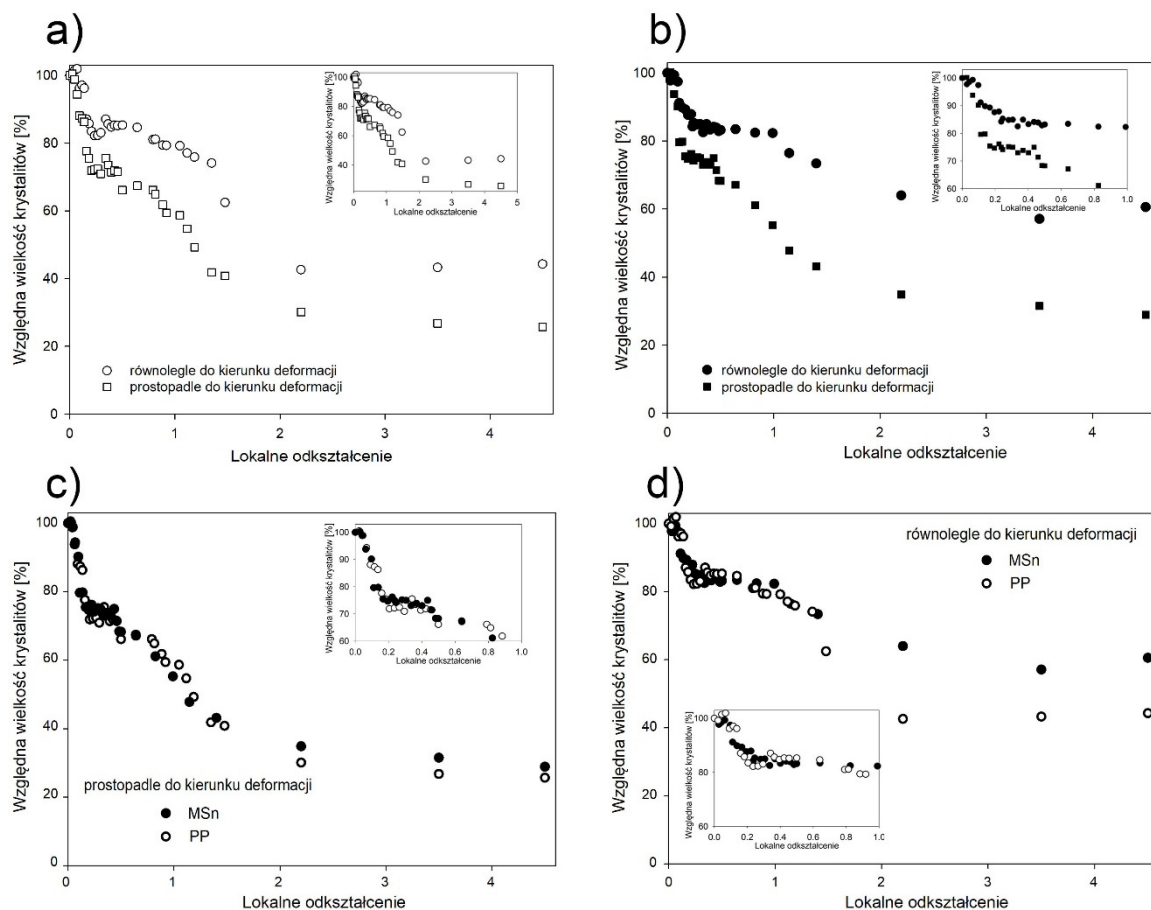
Ze względu na znaczne osłabianie wiązki pierwotnej, na skutek obecności atomów chloru, analiza wpływu zjawiska kawitacji na proces fragmentacji kryształów polipropylenu w przypadku układów polipropylen/chloroform prowadzona była *ex situ*. Przed wykonaniem odpowiednich pomiarów rentgenowskich (SAXS, WAXS), konieczne było bowiem usunięcie molekuł modyfikatora z matrycy polimerowej. W kolejnej pracy dotyczącej wpływu zjawiska kawitacji na przebieg procesu odkształcania polimerów krystalizujących wykorzystano omawiane wcześniej układy polipropylen/nonadekan oraz polipropylen/wosk, m.in. ze względu na możliwość prowadzenia pomiarów rentgenowskich, *in situ*, podczas deformacji.

Pojedyncze doniesienia literaturowe wskazywały na potencjalny wpływ zjawiska kawitacji na wartość naprężenia na granicy plastyczności [14]. Według autorów ww. pracy obecność zjawiska kawitacji powinna wpływać na obniżenie naprężenia na granicy plastyczności. W pracy [H6] na przykładzie kawitującego oraz nie-kawitującego polipropylenu zweryfikowano powyższą hipotezę. Dla przykładu: podczas odkształcania układu nie-kawitującego (polipropylen/nonadekan) zarejestrowano wyraźnie niższą wartość naprężenia na granicy plastyczności w porównaniu do materiału kawitującego (czysty polimer). Mechanizm obniżenia naprężenia na granicy plastyczności w przypadku ww. układu został gruntownie przeanalizowany we wcześniejszym fragmencie niniejszego opracowania i nie był bezpośrednio związany z obecnością zjawiska kawitacji. Dodatkowa analiza zaprezentowana w pracy [H6], uwzględniająca m.in. korektę krzywych mechanicznych o wartość pre-deformacji kryształów wyznaczoną z pomiarów kalorymetrycznych, wykazała jednoznacznie, że zjawisko kawitacji nie wpływa na wartość naprężenia na granicy plastyczności. Uwzględniając bowiem wartość naprężenia wygenerowanego w obszarze kryształów na skutek spęcznienia warstw międzylamelarnych aktywacja mechanizmów deformacji plastycznej kryształów polipropylenu podczas odkształcania układu nie-kawitującego zachodziła przy identycznej wartości naprężenia jak w przypadku materiału kawitującego.



Rysunek 8. Struktura lamelarna polipropylenu (mikrofotografie TEM). Rysunek na podstawie [H6].

W pracy [H6] przeanalizowany został raz jeszcze wpływ zjawiska kawitacji na proces fragmentacji lamel. Zmiana trybu pomiarowego z *ex situ* na *in situ* pozwoliła bowiem opisać szereg nowych efektów, nieobserwowanych w pracy [H4]. Niniejsza analiza możliwa była do przeprowadzenia w związku z dostępem do stacji synchrotronowych DESY oraz PETRA III (Hamburg, Niemcy). Wielkość kryształitów wyznaczono w dwóch charakterystycznych kierunkach: równoległe oraz prostopadłe do kierunku deformacji, w oparciu o równanie Scherrer-a. Wielkości kryształitów dla materiałów przed deformacją, wyznaczone w kierunku szerokości i długości lamel, wynosiły odpowiednio 19.9 nm i 26.3 nm. Otrzymane wartości były zaskakująco niskie, zwykle przyjmuje się bowiem, że ww. parametry kryształów lamelarnych wynoszą od kilkuset nanometrów do kilku mikronów. Przeprowadzona w pracy [H6] analiza z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) pozwoliła wyjaśnić niniejsze rozbieżności (rysunek 8). Całkowita długość/szerokość kryształów lamelarnych faktycznie była rzędu mikronów jednakże ich struktura charakteryzowała się dużą niejednorodnością. Na powierzchni lamel widoczne były różnego rodzaju przewężenia, nieciągłości oraz defekty. To wszystko powodowało, że wielkość kryształitów (o niezaburzonej strukturze krystalograficznej) wyznaczona z równania Scherrer-a, była dużo mniejsza niż całkowita długość/szerokość typowego kryształu lamelarnego.



Rysunek 9. Zmiana wielkości kryształitów w kierunku prostopadłym do populacji płaszczyzn krystalograficznych (110) w funkcji lokalnego odkształcenie dla: a) polipropylenu referencyjnego, b) układu MSn, c) polipropylenu referencyjnego oraz układu MSn w kierunku prostopadłym do kierunku deformacji, d) polipropylenu referencyjnego oraz układu MSn w kierunku równoległym do kierunku deformacji. Rysunek na podstawie [H6].

Badania zaprezentowane w pracy [H6] pokazały dodatkowo, że proces fragmentacji kryształitów zachodzi etapami (zarówno w przypadku materiału kawitującego jak i nie-kawitującego, rysunek 9). W zakresie odkształceń 0-0.04 nie zaobserwowano istotnych zmian wielkości kryształitów. Deformacja na tym etapie zachodziła głównie w obszarach niekrystalicznych. Wyraźną zmianę wielkości kryształitów w obu analizowanych kierunkach zaobserwowano natomiast w zakresie odkształceń wynoszących 0.04-0.2. co powodowane było zmianą gęstości dyslokacji (są one traktowane jako zaburzenie struktury krystalograficznej) [15] oraz nieznacznym, względnym przemieszczaniem się (poślizgam) sąsiednich bloków krystalicznych (w ramach pojedynczej lameli) prowadzącym do utraty lokalnego uporządkowania [16]. W zakresie odkształceń 0.2-0.5, w obu analizowanych kierunkach, wielkość kryształitów nie ulegała istotnej zmianie. Powyżej lokalnego odkształcenia wynoszącego 0.5 ponownie zaobserwowano wyraźne zmniejszenie wielkości kryształitów (w obu analizowanych kierunkach). Dynamika obserwowanych zmian pozostawała największa w zakresie odkształceń 0.5-2.2. Powyżej lokalnego odkształcenia wynoszącego 2.2 nie obserwowano dalszej istotnej zmiany rozmiaru kryształitów-proces fragmentacji lamel na tym etapie deformacji był zatem nieaktywny.

Dynamika zmian wielkości kryształitów różniła się w zależności od analizowanego kierunku (rysunek 9). Niniejsza różnica wynikała z aktywacji różnych mikromechanizmów deformacji plastycznej

w poszczególnych obszarach struktury sferolitycznej podczas jej odkształcania. W przypadku populacji lamel zorientowanych prostopadle do kierunku deformacji i na skutek zmiany kształtu sferolitu ze sferycznej w elipsoidalną dochodziło do generacji składowej ściskającej w kierunku równoległym do powierzchni lamel. Lamelle zlokalizowane w strefie równikowej sferolitu względnie łatwo ulegały zatem zginaniu co z kolei skutkowało utratą lokalnego uporządkowania i tłumaczyło wyraźnie większą redukcję wielkości krystalitów wzdłuż omawianego kierunku.

Analiza porównawcza przeprowadzona dla materiału kawitującego oraz nie-kawitującego wykazała dodatkowo, że obecność zjawiska kawitacji zwiększa intensywność procesu fragmentacji krystalitów w obu analizowanych kierunkach (podobnie jak w przypadku układów polipropylen/chloroform [H4], rysunek 9). Jednocześnie dużo większy wpływ zjawiska kawitacji na fragmentację krystalitów zaobserwowano dla populacji lamel zorientowanych równoległe do kierunku deformacji. Niniejszy efekt związany był z wcześniej opisanym zjawiskiem pocieniania kryształów lamelarnych oraz warstw amorficznych (dwu-warstwy) prowadzącym finalnie do dezintegracji struktury warstwowej. Obecność porów kawitacyjnych w obszarach międzylamelarnych sprzyjała zapewne generowaniu niestabilności przy powierzchni kryształów lamelarnych co z kolei prowadziło do intensywniejszej ich fragmentacji.

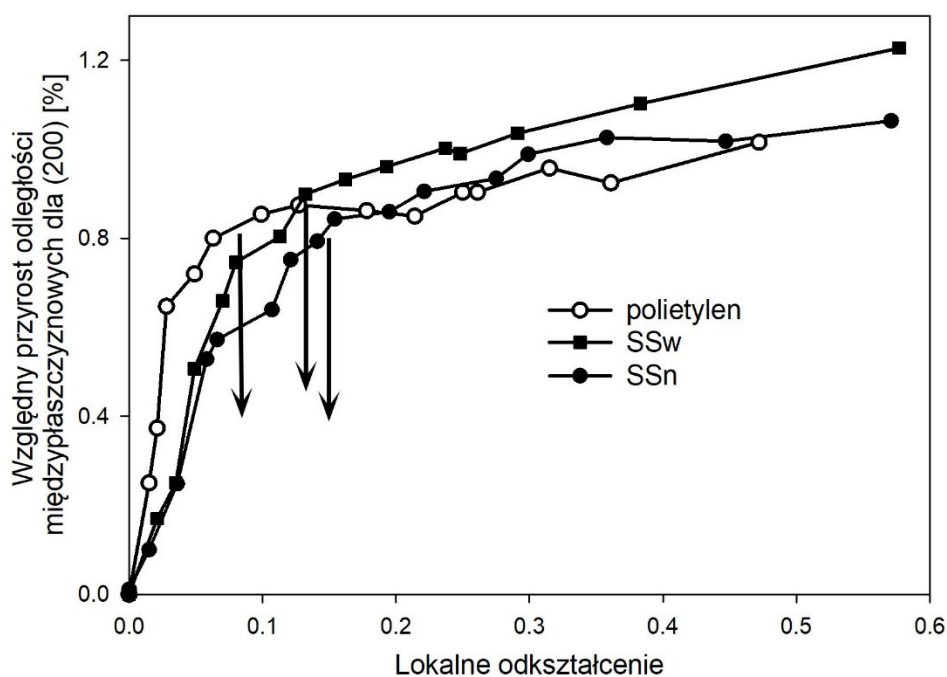
W pracy [H6] wykazano także wpływ zjawiska kawitacji na indukowaną odkształcaniem dynamikę reorientacji komponentu amorficznego i krystalicznego. W przypadku materiału kawitującego wyraźnie szybciej oraz przy niższych wartościach odkształcenia dochodziło do zmiany ułożenia krystalitów oraz warstw amorficznych w kierunku deformacji. Także finalny stopień orientacji struktury krystalicznej polipropylenu okazał się wyraźnie większy gdy zjawisko kawitacji było obecne. Zaprezentowana w pracy analiza z wykorzystaniem techniki figur biegunowych wykazała, że orientacja struktury krystalicznej na analogicznym etapie deformacji (lokalne odkształcenie: 4.5) w przypadku polipropylenu kawitującego jest dużo wyższa niż w przypadku materiału nie-kawitującego. Oba ww. efekty powodowane były wpływem zjawiska kawitacji na proces fragmentacji kryształów lamelarnych. Dużo mniejsze fragmenty kryształów w przypadku materiału kawitującego łatwiej bowiem ulegały rotacji oraz orientacji wzdłuż kierunku deformacji.

W końcu efekty termiczne towarzyszące odkształcaniu były wyraźnie różne gdy deformacja przebiegała w sposób kawitacyjny bądź nie-kawitacyjny. W pracy [H6] wykazano, że temperatura rejestrowana w strefie deformacji była mierzalnie wyższa w przypadku materiału kawitującego. Różnica w efektach cieplnych nie była jednakże obserwowana w momencie osiągnięcia granicy plastyczności (etap inicjowania zjawiska kawitacji) a uwidaczniała się dopiero przy lokalnym odkształceniu wynoszącym 1.5 (etap intensyfikacji procesu fragmentacji lamel na skutek obecności zjawiska kawitacji). Zaobserwowano jednocześnie zwiększenie różnicy w efektach cieplnych towarzyszących deformacji materiału kawitującego i nie-kawitującego po zwiększeniu (o rząd wielkości) szybkości odkształcania. Wiadomo, że intensywność zjawiska kawitacji zależy od szybkości odkształcania przy czym wyższa szybkość oznacza większą jego intensywność [17]. Zwiększenie szybkości odkształcania materiału kawitującego powodowało zatem zwiększenie intensywności kawitacji (w przypadku układów polipropylen/modyfikator zjawisko kawitacji nadal nie było obserwowane), a więc i fragmentacji lamel przez co różnica w temperaturze mierzonej w strefie deformacji ulegała zwiększeniu do blisko 10°C.

W przypadku polietylenu oraz nie-kawitujących układów polietylen/modyfikator (wosk lub nonadekan) zaobserwowano analogiczny (jak w przypadku polipropylenu [H6]) wpływ zjawiska kawitacji na proces odkształcania matrycy polimerowej [H7]. Dodatkowo zaobserwowano wpływ obecności zjawiska kawitacji na wartość odkształcenia przy którym dochodziło do aktywacji

mechanizmów deformacji plastycznej kryształów. Odpowiednie parametry wyznaczone zostały z pomiarów rentgenowskich (WAXS, rysunek 10) zgodnie z metodą zaproponowaną w pracy [18]. Zaobserwowano systematyczną (liniową) zmianę odległości międzypłaszczyznowych w funkcji odkształcenia dla populacji płaszczyzn krystalograficznych (200) lamel zorientowanych prostopadle do kierunku deformacji oraz zmianę charakteru krzywej na skutek aktywacji mechanizmów deformacji plastycznej kryształów. Wartość odkształcenia, przy którym obserwowano zmianę charakteru krzywej odpowiadała zatem wartości odkształcenia na granicy plastyczności. Jednocześnie wartość tego parametru była wyraźnie niższa w przypadku materiału kawitującego.

Obecność zjawiska kawitacji wpływała także na odkształcenie, przy którym dochodziło do aktywacji transformacji martenzytycznej a więc zmiany struktury krystalograficznej polietylenu z ortorombowej na jednoskośną. Niniejsza analiza przeprowadzona została w oparciu o pomiary WAXS. Zarejestrowano sekwencję obrazów rozproszeniowych a następnie wyznaczono wartość odkształcenia, przy którym po raz pierwszy widoczny był sygnał pochodzący od struktury jednoskośnej. W przypadku materiału kawitującego wartość odkształcenia, przy którym dochodziło do inicjowania transformacji martenzytycznej była wyraźnie niższa niż w przypadku materiału nie-kawitującego.



Rysunek 10. Względny przyrost odległości międzypłaszczyznowych dla populacji płaszczyzn krystalograficznych (200) lamel zlokalizowanych w strefie równikowej sferolitów polietylenu w funkcji lokalnego odkształcenia. Rysunek na podstawie [H7].

Najważniejsze osiągnięcia:

- wykazanie, że substancje nie-polimerowe (oligomery oraz stabilizatory) zlokalizowane w obszarach międzylamelarnych mają mierzalny wpływ na właściwości matrycy polimerowej (właściwości termomechaniczne, barierowe) oraz mechanizmy aktywowane podczas procesu deformacji (zjawisko kawitacji);

- wykazanie, że stan fizyczny fazy amorficznej (spęcznienie obszarów międzylamelarnych) może wpływać istotnie na obniżenie rejestrowanego naprężenia plastycznej deformacji kryształów.

Jednocześnie efekt ten jest jednym z mechanizmów odpowiedzialnych za obniżenie wartości naprężenia na granicy plastyczności w przypadku mieszanin polimerowych;

-wyjaśnienie przyczyn zaniku zjawiska kawitacji podczas odkształcania polimerów krystalizujących na skutek modyfikacji fazy amorficznej w kontekście obserwowanych zmian struktury fazy amorficznej na poziomie swobodnej objętości;

- wykazanie, że klasyczne metody stosowane w celu wyznaczenia grubości kryształów: metoda kalorymetryczna (w oparciu o pomiar temperatury topnienia kryształów) oraz metoda rentgenowska (w oparciu o pomiar długiego okresu oraz stopień krystaliczności) nie mogą być stosowane gdy faza amorficzna jest spęczniona;

-wykazanie, że inicjowane w obszarze fazy amorficznej zjawisko kawitacji może mieć istotny wpływ na szereg procesów/zjawisk towarzyszących procesowi deformacji plastycznej polimerów częściowo krystalicznych: fragmentację kryształów lamelarnych, indukowaną odkształcaniem dynamikę reorientacji komponentu krystalicznego i amorficznego, stopień orientacji kryształów, odkształcenie aktywacji mechanizmów deformacji plastycznej kryształów oraz transformacji martenzytycznej, efekty termiczne towarzyszące odkształcaniu.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowych

W 2004 r. ukończyłem studia na Wydziale Chemicznym, Uniwersytetu im. Mikołaja Kopernika w Toruniu, zakończone pracą magisterską dotyczącą wpływu ozonu na właściwości elektryczne politiofenów. W tym samym roku podjąłem pracę w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi, będąc zaangażowanym w badania prowadzone w zespole kierowanym przez profesora Andrzeja Gałęskiego. Uformowana została także tematyka mojej rozprawy doktorskiej, która dotyczyć miała procesu inicjowania zjawiska kawitacji podczas rozciągania polimerów częściowo krystalicznych. Badania prowadzone w ramach niniejszej tematyki (lata 2004-2009) pozwoliły opisać i wyjaśnić wpływ struktury fazy amorficznej na proces inicjowania zjawiska kawitacji towarzyszącego odkształcaniu większości polimerów krystalizujących. W cyklu prac [11, 19-21] wykazałem m.in. że zmiana wielkości porów swobodnej objętości fazy amorficznej może być efektywnym narzędziem kontrolującym intensywność procesu powstawania dziur w materiale. W trakcie badań prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej zaobserwowano jednocześnie wpływ fazy amorficznej na szereg zjawisk towarzyszących odkształcaniu polimerów częściowo krystalicznych [22, 23]. Powyższe obserwacje skłoniły mnie, po powrocie ze stażu podoktorskiego, do zainicjowania systematycznych badań dotyczących tej tematyki czego efektem jest niniejszy wniosek.

Równoległe z badaniami prowadzonymi w ramach rozprawy doktorskiej realizowałem także badania dotyczące polimerowych kompozytów zawierających napełniacz płytkowy: montmorylonit. W pracy [24], w której analizowano układy polipropylen/montmorylonit, określono wpływ warunków wytłaczania oraz wzajemnego udziału składników kompozytu (matryca polimerowa/napełniacz/kompatybilizator) na fizyczne właściwości otrzymanego materiału. Wykazano jednocześnie, że dzięki zoptymalizowanej metodzie wytwarzania kompozytu możliwe było uzyskanie całkowicie eksfoliowanego i równomiernie rozproszonego napełniacza co z kolei prowadziło do znacznego polepszenia właściwości użytkowych otrzymanego materiału.

Badania dotyczące kompozytów zawierających montmorylonit kontynuowane były w pracy [25], w której matrycą polimerową był polietylen niskiej gęstości. Pomiary kalorymetryczne (DSC) oraz rentgenowskie (SAXS) pozwoliły określić lokalizację kompatybilizatora w otrzymanych układach. Niniejsza analiza wskazywała na obecność molekuł kompatybilizatora głównie wokół płytek napełniacza przy znikomej penetracji obszarów międzylamelarnych polimeru. Wybrane kompozyty charakteryzujące się najwyższym stopniem eksfoliacji napełniacza oraz najlepszymi właściwościami mechanicznymi wykorzystane zostały do wytworzenia folii metodą rozdmuchu. Korzystając z pomiarów spektroskopowych (FTIR) określono dodatkowo stopień orientacji napełniacza w poszczególnych foliach. Wykazano jednocześnie bezpośrednią korelację pomiędzy stopniem eksfoliacji montmorylonitu oraz jego orientacją a właściwościami barierowymi otrzymanych folii.

W pracach [26, 27] zaprezentowano badania dotyczące analogicznych wyrobów (folie z rozdmuchu) otrzymanych z polilaktydu zawierającego montmorylonit lub montmorylonit i poli(metakrylan metylu) (jako modyfikator) lub montmorylonit i poli(glikol etylenowy) (jako plastyfikator). Wykazano, że wprowadzenie 5 % (wag.) montmorylonitu znacznie poprawia właściwości barierowe filmu, co skutkowało obniżeniem przepuszczalności na parę wodną, tlen i dwutlenek węgla o odpowiednio 40%, 40% oraz 80%. Wykazano jednocześnie, że dalsze obniżenie przepuszczalności materiału (sięgające 10-27%) uzyskać można w efekcie procesu rozdmuchu. Efekt ten powodowany był silną orientacją płytek napełniacza w kierunku równoległym do powierzchni folii co zostało potwierdzone z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM).

Podczas formowania wyrobów polimerowych z wykorzystaniem typowych metod przetwórczych stopiony polimer zwykle poddawany jest znacznym odkształceniom ścinającym. W pracy [28] nanokompozyty polilaktydu z montmorylonitem uformowane zostały do postaci filmów różnymi metodami: prasowanie na gorąco, wytłaczanie oraz rozdmuch. Metodami rentgenowskimi (analiza obrazów rozproszeniowych 2D WAXS oraz figur biegunowych) wykazano wzrastający stopień orientacji eksfoliowanych płytek montmorylonitu w kierunku równoległym do powierzchni filmu wraz ze zmianą metody jego formowania zgodnie z następującym relacją: prasowanie na gorąco → wytłaczanie → rozdmuch. Niniejszy efekt powodowany był obecnością odkształceń ścinających, których wartość ulegała zwiększeniu zgodnie z wyżej zaprezentowaną zależnością. Wykazano jednocześnie, że dla folii otrzymanej metodą rozdmuchu o stopniu rozdmuchu wynoszącym 7 osiągnięto maksymalny stopień orientacji cząstek napełniacza, dla których współczynnik Hermansa wynosił 0.96.

Wpływ odkształceń ścinających na proces krystalizacji kompozytów polipropylen/montmorylonit był przeze mnie szczegółowo analizowany w pracy [29]. W przypadku nanokompozytów zawierających kompatybilizator (polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym) stwierdzono intensyfikację procesu nukleacji kryształów oraz zwiększenie szybkości krystalizacji polimeru. Dodatkowo zwiększenie stopnia eksfoliacji nanonapełniacza korzystnie wpływało na indukowaną ścinaniem nukleację i krystalizację matrycy polipropylenowej. Wyjaśniono także przyczyny względnie niewielkiego stopnia orientacji kryształów formy α polipropylenu w kierunku równoległym do kierunku ścinania. Niniejszy efekt powodowany był obecnością niewielkiej frakcji zorientowanych kryształów, na których, już w sposób izotropowy, zachodziło dalsze „wykrystalizowywanie” polimeru.

Kompozyty otrzymane na bazie polipropylenu oraz krzemionki (natywnej oraz modyfikowanej powierzchniowo) były przedmiotem badań, których wyniki zaprezentowane zostały w pracy [30]. Wykazano, że funkcjonalizowanie powierzchni krzemionki aminami oraz zastosowanie polipropylenu szczonego bezwodnikiem maleinowym (jako kompatybilizatora) poprawia dyspersję nanocząstek napełniacza. Stwierdzono dodatkowo korzystny wpływ obecności krzemionki m.in. na proces nukleacji kryształów polimeru (zwiększenie temperatury krystalizacji oraz zmniejszenie rozmiaru sferolitów), odporność termo-oksydacyjną oraz właściwości termo-mechaniczne.

W 2008 roku zaangażowałem się dodatkowo w badania związane z unikalną techniką formowania materiałów polimerowych zwaną współwytlaczaniem. Niniejsza technika umożliwia formowanie dwuskładnikowych folii wielowarstwowych zawierających do kilku tysięcy naprzemiennych, ciągłych warstw o średniej grubości poszczególnych warstw na poziomie 10-15 nm. Badania, w których uczestniczyłem dotyczyły m.in. folii wielowarstwowych otrzymanych z poli(tlenku etylenu) (PEO) oraz kopolimeru etylenu z kwasem akrylowym (EAA). Modyfikując proporcje pomiędzy poszczególnymi składnikami oraz zmieniając liczbę warstw udało uzyskać się folie o bardzo dobrych właściwościach barierowych. W folii takiej, o składzie objętościowym 90/10 EAA/PEO, składającej się z 1025 warstw obu składników średnia grubość warstw z poli(tlenku etylenu) wynosiła ok. 20 nm. Ograniczenia przestrzenne powodowane obecnością warstw drugiego składnika folii (EAA) wymuszały ułożenie lamel poli(tlenku etylenu) w jedyny możliwy sposób: równoległe do powierzchni poszczególnych warstw. Duży rozmiar lamel (o wymiarze bocznym sięgającym 2 μm), przy niewielkiej ilości defektów oraz pełnej ich barierowości, skutkowało 100-krotną redukcją przepuszczalności tlenu. Wyniki niniejszych badań zostały opublikowane w prestiżowym czasopiśmie *Science* [31].

Tematyka dotycząca współwytlaczania folii wielowarstwowych towarzyszyła mi także podczas pobytu na stażu w Holandii (University of Technology, Eindhoven) oraz Francji (ParisTech, Paryż). Podczas pobytu w Eindhoven (we współpracy z firmą SABIC Innovative Plastics) odpowiedzialny byłem m.in., za skonstruowanie urządzenia pozwalającego na produkcję folii wielowarstwowych o szerokości do 40 cm i liczbie warstw do 4096 (układy do współwytlaczania folii nie są bowiem komercyjnie dostępne). Podczas stażu w Paryżu uczestniczyłem natomiast w badaniach dotyczących folii wielowarstwowych otrzymywanych z poli(metakrylanu metylu)/polistyrenu (PMMA/PS) oraz PMMA/PMMA, w których jeden z komponentów folii zawierał nanocząstki grafenu. W pracy [32] wykazano, że uformowanie kompozytu do postaci warstw o grubości 35-65 nm skutkuje anizotropowym rozmieszczeniem nanopłytek napełniacza równoległe do powierzchni folii. Zaobserwowano wyraźną poprawę właściwości mechanicznych takich folii w porównaniu do odpowiednich materiałów referencyjnych charakteryzujących się izotropowym rozmieszczeniem cząstek grafenu (obserwowany wzrost sztywności materiału wynosił 118 %).

Nawiązana podczas pobytu na stażu w Eindhoven współpraca z grupą profesora Koning-a kontynuowana była po moim powrocie do CBMiM PAN. Owocem niniejszej współpracy był cykl publikacji, które ukazały się w *Macromolecules* w latach 2012-2013 [33-36]. Tematyka ww. prac dotyczyła otrzymywania nowych poliestrów oraz poliamidów z komponentów pozyskiwanych głównie ze źródeł odnawialnych. Zaprezentowano oraz opisano efektywne metody syntezy takich polimerów, umożliwiające otrzymanie materiałów o wysokich masach cząsteczkowych a następnie scharakteryzowano ich strukturę chemiczną (NMR, 2D NMR, CP/MAS NMR, FTIR), krystalograficzną (WAXS) oraz właściwości termiczne (DSC).

W kolejnych latach przywołana w powyższym akapicie współpraca była kontynuowana przy czym dotyczyła głównie syntezy oraz analizy struktury i właściwości nowych kopolimerów na bazie rozgałęzionych laktonów oraz makrolaktonów. W pracach [37, 38] zaprezentowano prostą a jednocześnie wysoce efektywną metodę katalitycznej kopolimeryzacji laktonów z otwarciem pierścienia (ϵ -kaprolaktonu i ϵ -dekalaktonu z ω -pentadekalaktonem). Reakcje prowadzone były w obecności zasad Schiff-a zawierających cynk (Zn) i wapń (Ca) oraz alkoholu benzyłowego jako inicjatora. Wykazano wpływ zawaad przestrzennych oraz reaktywności monomeru na tworzenie kopolimerów o specyficjnej strukturze makrocząsteczek (statystycznej bądź blokowej). Badania rentgenowskie (WAXS, SAXS) oraz mikroskopowe (TEM) wykazywały, że analizowane materiały krystalizują w formie pseudo-ortorombowej (analogicznie jak polikaprolakton bądź polietylen) a dodatkowo wykazują tendencję do tworzenia kryształów lamelarnych.

Ostatnia praca powstała we współpracy z grupą z Holandii dotyczyła natomiast syntezy kopolimerów blokowych zawierających fragmenty polipropylenowe oraz polistyrenowe jako potencjalnych kompatybilizatorów mieszanin polipropylen/poli(tlenek fenylenu) (PP/PPO) [39]. Przeanalizowany został wpływ struktury kopolimeru oraz jego zawartości na morfologię oraz właściwości mechaniczne i termiczne mieszanin. Obecność kompatybilizatora skutkowała znaczną redukcją rozmiaru domen fazy rozproszonej oraz poprawą właściwości mechanicznych. Dodatkowo jeden z analizowanych układów (PP/PPO 80/20) charakteryzował się wyższą udarnościami nawet w porównaniu do czystego PPO.

Ze względu na duże doświadczenie związane z preparatyką próbek oraz ich obrazowaniem z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) uczestniczyłem także w badaniach, w których niezbędne było wykorzystanie ww. techniki. W pracach [40-43] odpowiadałem za obrazowanie nano-objektów różnego typu (polimersomy, nanokapsuły polimerowe, liposomy, klipsy polimerowe) wraz z odpowiednią analizą oraz interpretacją zebranych danych mikroskopowych.

Podsumowując, w swojej dotychczasowej działalności naukowej zajmowałem się tematyką dotyczącą szeroko rozumianej inżynierii materiałów polimerowych.

Literatura cytowana w powyższym opisie:

(prace wchodzące w skład rozprawy oznaczone są: H1-H9)

[H1] Pawlak, A., Galeski, A., Rozanski, A. *Cavitation during deformation of semicrystalline polymers*, *Progress in Polymer Science*, (2014), 39 (5) pp. 921-958.

[H2] Rozanski, A., Idczak, R. *Influence of non-polymeric substances localized in the amorphous phase on selected properties of semicrystalline polymers*, (2015) *European Polymer Journal*, 69, art. no. 6938, pp. 186-200.

[H3] Krajenta, A., Rozanski, A. *Physical state of the amorphous phase of polypropylene-influence on thermo-mechanical properties* (2015) *Polymer (United Kingdom)*, 70, pp. 127-138.

[H4] Rozanski, A., Galeski, A. *Crystalline Lamellae Fragmentation during Drawing of Polypropylene*, (2015) *Macromolecules*, 48 (15), pp. 5310-5322.

[H5] Rozanski, A., Krajenta, A., Idczak, R., Galeski, A. *Physical state of the amorphous phase of polypropylene-influence on free volume and cavitation phenomenon*, (2016) *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 54 (5), pp. 531-543.

[H6] Krajenta, A., Rozanski, A. *The influence of cavitation phenomenon on selected properties and mechanisms activated during tensile deformation of polypropylene*, (2016) Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 54 (18), pp. 1853-1868.

[H7] Krajenta, A., Rozanski, A., Idczak, R. *Morphology and properties alterations in cavitating and non-cavitating high density polyethylene*, (2016) Polymer (United Kingdom), 103, pp. 353-364.

[H8] Rozanski, A., Safandowska, M., Krajenta, A. *DSC/SAXS analysis of the thickness of lamellae of semicrystalline polymers-restrictions in the case of materials with swollen amorphous phase*, (2018) Polymer Testing, 65, pp. 189-196

[H9] Rozanski, A. *Miscible/partially-miscible blends of polypropylene – the mechanisms responsible for the decrease of yield stress*, (2018) Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics

1. Seguela R. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics 2002;40(6):593-601.
2. Brooks NWJ and Mukhtar M. Polymer 2000;41(4):1475-1480.
3. Ayoub G, Zairi F, Frederix C, Gloaguen JM, Nait-Abdelaziz M, Seguela R, and Lefebvre JM. International Journal of Plasticity 2011;27(4):492-511.
4. Novak I, Krupa I, and Luyt AS. Journal of Applied Polymer Science 2004;94(2):529-533.
5. Hato MJ and Luyt AS. Journal of Applied Polymer Science 2007;104(4):2225-2236.
6. Mofokeng TG, Ray SS, and Ojijo V. Journal of Applied Polymer Science 2018;135(17).
7. Mouzakis DE, Mader D, Mulhaupt R, and Karger-Kocsis J. Journal of Materials Science 2000;35(5):1219-1230.
8. Nitta KH, Shin YW, Hashiguchi H, Tanimoto S, and Terano M. Polymer 2005;46(3):965-975.
9. Salimi A, Mirabedini M, Atai M, and Mohseni M. Journal of Adhesion Science and Technology 2010;24(6):1113-1129.
10. Hoffman JD. Treatise on solid state chemistry. New York: Plenum Press, 1976.
11. Rozanski A and Galeski A. Macromolecules 2011;44(18):7273-7287.
12. Monasse B and Haudin JM. Colloid and Polymer Science 1985;263(10):822-831.
13. Lee BJ, Argon AS, Parks DM, Ahzi S, and Bartczak Z. Polymer 1993;34(17):3555-3575.
14. Pawlak A and Galeski A. Macromolecules 2005;38(23):9688-9697.
15. Polt G, Spieckermann F, Wilhelm H, Kerber MB, Schafner E, Bernstorff S, and Zehetbauer M. Mechanics of Materials 2013;67:126-132.
16. Hiss R, Hobeika S, Lynn C, and Strobl G. Macromolecules 1999;32(13):4390-4403.
17. Dijkstra PTS, Van Dijk DJ, and Huetink J. Polymer Engineering and Science 2002;42(1):152-160.
18. Xiong BJ, Lame O, Chenal JM, Rochas C, Seguela R, and Vigier G. Macromolecules 2015;48(15):5267-5275.
19. Galeski A and Rozanski A. Polychar-18 World Forum on Advanced Materials 2010;298:1-9.
20. Rozanski A, Galeski A, and Debowska M. Macromolecules 2011;44(1):20-28.
21. Rozanski A and Galeski A. Polimery 2012;57(6):433-440.
22. Rozanski A and Galeski A. International Journal of Plasticity 2013;41:14-29.
23. Pawlak A, Rozanski A, and Galeski A. Mechanics of Materials 2013;67:104-118.
24. Golebiewski J, Rozanski A, and Galeski A. Polimery 2006;51(5):374-381.
25. Golebiewski J, Rozanski A, Dzwonkowski J, and Galeski A. European Polymer Journal 2008;44(2):270-286.
26. Zenkiewicz M, Richert J, and Rozanski A. Polimery 2010;55(11-12):869-876.
27. Zenkiewicz M, Richert J, and Rozanski A. Polymer Testing 2010;29(2):251-257.
28. Bartczak Z, Rozanski A, and Richert J. European Polymer Journal 2014;61:274-284.
29. Rozanski A, Monasse B, Szkudlarek E, Pawlak A, Piorkowska E, Galeski A, and Haudin JM. European Polymer Journal 2009;45(1):88-101.
30. Grala M, Bartczak Z, and Rozanski A. Journal of Polymer Research 2016;23(2).

31. Wang HP, Keum JK, Hiltner A, Baer E, Freeman B, Rozanski A, and Galeski A. *Science* 2009;323(5915):757-760.
32. Li XG, McKenna GB, Miquelard-Garnier G, Guinault A, Sollogoub C, Regnier G, and Rozanski A. *Polymer* 2014;55(1):248-257.
33. Wu J, Jasinska-Walc L, Dudenko D, Rozanski A, Hansen MR, van Es D, and Koning CE. *Macromolecules* 2012;45(23):9333-9346.
34. Jasinska-Walc L, Dudenko D, Rozanski A, Thiyagarajan S, Sowinski P, van Es D, Shu J, Hansen MR, and Koning CE. *Macromolecules* 2012;45(14):5653-5666.
35. Wu J, Eduard P, Thiyagarajan S, Jasinska-Walc L, Rozanski A, Guerra CF, Noordover BAJ, van Haveren J, van Es DS, and Koning CE. *Macromolecules* 2012;45(12):5069-5080.
36. Wu J, Eduard P, Jasinska-Walc L, Rozanski A, Noordover BAJ, van Es DS, and Koning CE. *Macromolecules* 2013;46(2):384-394.
37. Jasinska-Walc L, Bouyahyi M, Rozanski A, Graf R, Hansen MR, and Duchateau R. *Macromolecules* 2015;48(3):502-510.
38. Jasinska-Walc L, Hansen MR, Dudenko D, Rozanski A, Bouyahyi M, Wagner M, Graf R, and Duchateau R. *Polymer Chemistry* 2014;5(10):3306-3310.
39. Jasinska-Walc L, Bouyahyi M, Lorenc P, Heeneman AL, Duchateau R, Rozanski A, and Bernaerts KV. *Polymer* 2018;147:121-132.
40. Sierant M, Kazmierski S, Rozanski A, Paluch P, Bienias U, and Miksa BJ. *New Journal of Chemistry* 2015;39(2):1506-1516.
41. Sierant M, Paluch P, Florczak M, Rozanski A, and Miksa B. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 2013;111:571-578.
42. Miksa B, Sierant M, Skorupska E, Michalski A, Kazmierski S, Steinke U, Rozanski A, and Uznanski P. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 2017;159:820-828.
43. Gosecka M, Urbaniak M, Mikina M, Gosecki M, and Rozanski A. *Soft Matter* 2018;14(39):7945-7949.

Artur Rozanski