

AUTOREFERAT

dr Czesław Ślusarczyk

**Zakład Fizyki i Badań Strukturalnych
Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych
Wydział Nauk o Materiałach i Środowisku
Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku- Białej**

Bielsko-Biała 2013

1. Dane personalne

Imię i nazwisko: **Czesław Ślusarczyk**

Miejsce pracy: Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej
Wydział Nauk o Materiałach i Środowisku
Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych
Zakład Fizyki i Badań Strukturalnych
43-309 Bielsko-Biała, ul. Willowa 2

Stanowisko: adiunkt

2. Wykształcenie i stopnie naukowe

Doktor nauk fizycznych 1997 - Politechnika Śląska w Gliwicach
Wydział Matematyczno-Fizyczny
rozprawa doktorska pt. „*Badania struktury nadcząsteczkowej jonomerów styren – akrylan Co(II), Ni(II), Zn(II) metodami rentgenowskimi*”
promotor: prof. dr hab. inż. Andrzej Włochowicz

Magister fizyki: 1981 – Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
praca magisterska pt. „*Zastosowanie formalizmu Mori do badania funkcji korelacji prędkości kątovej molekuł w cieczach*”
promotor: doc. dr hab. Edward Kluk
dyplom z wyróżnieniem

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

1981 – 1994 Politechnika Łódzka Filia w Bielsku-Białej
fizyk, kierownik pracowni rentgenowskiej

1994 – 1997 Politechnika Łódzka Filia w Bielsku-Białej
starszy asystent

1997 – 2001 Politechnika Łódzka Filia w Bielsku-Białej
adiunkt

od 2001 Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej
adiunkt

4. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

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. nr 65 poz. 595, z późn. zm.) jest jednotematyczny cykl publikacji naukowych pt. „*Krystalizacja w układach polimerowych – badania metodami szerokokątowej (WAXS) i małokątowej (SAXS) dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego*”.

4. a Dane bibliograficzne

Osiągnięcie naukowe stanowi jednotematyczny cykl publikacji „*Krystalizacja w układach polimerowych – badania metodami szerokokątowej (WAXS) i małokątowej (SAXS) dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego*”, składający się z 9 prac naukowych, znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR).

[H1] **Cz. Ślusarczyk:**

Structure development during isothermal crystallization of high-density polyethylene: Synchrotron small-angle X-ray scattering study

Radiation Physics and Chemistry, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.03.038>
(IF = 1,375, mój udział w pracy: 100 %)

[H2] **Cz. Ślusarczyk:**

Time-resolved SAXS investigations of morphological changes in a blend of linear and branched polyethylenes during crystallization and subsequent melting

Journal of Alloys and Compounds **382** (2004) 68-74
(IF = 1,080, mój udział w pracy: 100 %)

[H3] K. Suchocka-Gałaś, **Cz. Ślusarczyk**, A. Włochowicz:

The state of ion aggregation in ionomers based on copolymers of styrene and acrylic acid. 1. Small-angle X-ray scattering studies

European Polymer Journal **36(10)** (2000) 2167-2174
(IF = 0,745, mój udział w pracy: 45 %)

[H4] K. Suchocka-Gałaś, **Cz. Ślusarczyk**, A. Włochowicz:

The state of ion aggregation in ionomers based on copolymers of styrene and acrylic acid obtained by copolymerization in emulsion. 2. Small-angle X-ray scattering studies

European Polymer Journal **36(10)** (2000) 2175-2184
(IF = 0,745, mój udział w pracy: 45 %)

[H5] **Cz. Ślusarczyk**, K. Suchocka-Gałaś:

Poly(ethylene-oxide)/styrene ionomers blends: crystallization of poly(ethylene-oxide) component studied by wide-angle X-ray diffraction

Solid State Phenomena **130** (2007) 251-256
(mój udział w pracy: 90 %)

- [H6] **Cz. Ślusarczyk**, K. Suchocka-Gałaś, J. Fabia, A. Włochowicz:
Small- angle X-ray scattering study of poly(ethylene-oxide) and styrene based ionomers blends
 Journal of Applied Crystallography **36** (2003) 698-701
 (IF = 1,871, mój udział w pracy: 70 %)
- [H7] **Cz. Ślusarczyk**:
Crystallization and melting behavior of poly(ethylene oxide) and its blend with styrene based ionomer using time-resolved SAXS/WAXS experiments
 Radiation Physics and Chemistry **80** (2011) 1078-1083
 (IF = 1,149, mój udział w pracy: 100 %)
- [H8] J. Broda, **Cz. Ślusarczyk**, A. Włochowicz:
Influence of Heat-Stabilization on Supermolecular Structure of Colored PP Fibres
 Journal of Applied Polymer Science **73** (1999) 477 - 488.
 (IF = 0,952, mój udział w pracy: 40 %)
- [H9] R. Fryczkowski, **C. Ślusarczyk**, J. Fabia:
Structure and conducting properties of thermoplastic composites of polypropylene and polyaniline protonated in solid state
 Synthetic Metals **156** (2006) 310 - 317
 (IF = 1,685, mój udział w pracy: 30 %)

Pełne teksty tych publikacji znajdują się w Załączniku 4. Oświadczenia współautorów prac, określające indywidualny wkład każdego z nich, zamieszczono w Załączniku 5.

Dodatkowo problematyka, nawiązująca do publikacji zgłoszonych do postępowania habilitacyjnego, znajduje się w następujących publikacjach naukowych spoza bazy JCR:

- Cz. Ślusarczyk, A. Włochowicz, K. Suchocka-Gałaś: „*Morphology of styrene-based ionomers: SAXS investigations using correlation functions*”
 Proc. SPIE (2000) 4240, 20 – 26 (DOI: 10.1117/12.401845)
- Cz. Ślusarczyk, K. Suchocka-Gałaś, J. Fabia, A. Włochowicz: „*Badania struktury nadcząsteczkowej mieszanin PEO/ionomer styrenowy*”
 Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej Nr 52, str. 505-509. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2003.
- Cz. Ślusarczyk: „*Interface distribution function from SAXS data for heat treated polyethylene*”
 Applied Crystallography, H. Morawiec, D. Stróż, Editors, World Scientific 2004

Ponadto tematyka ta była prezentowana na wielu międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych, z których najważniejsze to:

- World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000, Warsaw, Poland
- XII International Conference on Small-Angle Scattering SAS 2002, Venice, Italy
- European Materials Research Society Fall Meeting E-MRS 2003, Warsaw, Poland
- X International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science (ISSRNS-10), Szklarska Poręba, Poland
- XI International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science (ISSRNS-11), Cracow, Poland

Szczegółowe dane dotyczące tych konferencji i tytuły prezentowanych referatów znajdują się w Załączniku 6.

4. b Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wprowadzenie

Krystalizacja jest jednym z najważniejszych procesów kształtujących strukturę i własności materiałów polimerowych. Proces ten, oprócz warunków termodynamicznych określonych głównie przez temperaturę i ciśnienie, silnie zależy od mikrostruktury makrocząsteczek polimerowych. Zasadniczym warunkiem krystalizacji polimeru jest bowiem regularność budowy makrocząsteczki łańcuchowej; polimery izotaktyczne i syndiotaktyczne wykazują zdolność do krystalizacji, podczas gdy ataktyczne nie posiadają tej zdolności. Obecność rozgałęzień w łańcuchu obniża z reguły zdolność polimeru do krystalizacji. Cechami charakterystycznymi procesu krystalizacji polimerów są:

- *szeroki zakres temperaturowy, w którym zachodzi krystalizacja* - proces krystalizacji polimerów zachodzi pomiędzy temperaturą zeszklenia T_g i równowagową temperaturą topnienia T_m^o . W temperaturach wyższych od T_m^o niekorzystne są warunki termodynamiczne dla tworzenia zarodków krystalizacji, natomiast poniżej T_g ruchliwość segmentów łańcuchów jest za mała do ich dyfuzji w kierunku powierzchni wzrostu krystalitu;
- *niska symetria komórki elementarnej* - najczęściej polimery krystalizują w układach trój- i jednoskośnych, rzadko w układzie heksagonalnym i rombowym;

- *równoczesne występowanie kilku form krystalograficznych;*
- *stosunkowo niski stopień krystaliczności polimeru (30÷70%), czyli ułamek wagowy lub objętościowy fazy krystalicznej.*

Zgodnie z uznaną i szeroko stosowaną teorią krystalizacji polimerów, opracowaną przez Lauritzena i Hoffmana¹ i opartą na koncepcji wielokrotnego fałdowania makrocząsteczek, proces krystalizacji jest procesem dwuetapowym. W pierwszym etapie, zwanym zarodkowaniem pierwotnym, w wyniku termicznych fluktuacji gęstości lub obecności cząstek obcych substancji w stopionym polimerze tworzą się uporządkowane ugrupowania fragmentów makrocząsteczek, które stają się zarodkami dalszej krystalizacji. W drugim etapie następuje wzrost krystalitów, który odbywa się poprzez przyłączanie segmentów makrocząsteczek do powierzchni bocznych zarodków pierwotnych. Pojedyncze kryształy polimerów mogą się tworzyć podczas krystalizacji z rozcieńczonych roztworów, podczas gdy krystalizacja ze stężonych roztworów i ze stanu stopionego zachodzi na ogół w formie stosów kryształów lamelarnych składających się z równoległe ułożonych lamel krystalicznych przedzielonych warstwami amorficznymi. Pojedyncza lamela krystaliczna w takim stosie jest równoległościaniem o wymiarach poprzecznych dużych w porównaniu do grubości, która jest rzędu 10 – 30 nm. Obszar amorficzny (interlamelarny) w stosie tworzą pofałdowania łańcuchów, końce i pętle łańcuchów, łańcuchy łączące lamele krystaliczne oraz krótkie rozgałęzienia boczne. W jednorodnym polu temperatury polimeru stosy lamel wzrastają z jednakową prędkością we wszystkich kierunkach, co prowadzi do powstawania agregatów kryształów lamelarnych, zwanych sferolitami. Szybkość wzrostu sferolitów, w zależności od temperatury, wykazuje maksimum w temperaturze leżącej blisko środka pomiędzy temperaturą zeszklenia a temperaturą topnienia. Do momentu wzajemnego zetknięcia się sferolity mają symetrię kulistą, a ich promień rośnie liniowo z czasem. Po wzajemnym zetknięciu się i utworzeniu granic z sąsiadami, sferolity stają się wielościanami. Sąsiednie lamele w sferolicie rozdziela faza amorficzna zawierająca splątania, odgałęzienia i te fragmenty łańcuchów, które nie wbudowały się w kryształ wskutek odmiennej struktury chemicznej lub konfiguracji.

Zawartość fazy krystalicznej w polimerze charakteryzuje tzw. stopień krystaliczności. Definiowany jest zarówno masowy jak i objętościowy stopień krystaliczności. W pierwszym przypadku jest to stosunek masy obszarów krystalicznych, występujących w danej próbce polimeru, do jej całkowitej masy. W drugim przypadku jest to stosunek sumy objętości obszarów krysta-

licznych do całej objętości polimeru. Stopień krystaliczności jest parametrem decydującym o wielu cechach materiałów polimerowych. Parametr ten wywiera istotny wpływ na ich właściwości mechaniczne, termiczne, optyczne, elektryczne i chemiczne. Ze wzrostem stopnia krystaliczności wzrasta wytrzymałość na rozciąganie, sprężystość i twardość polimeru. Wzrasta liniowo gęstość, rośnie termostabilność i odporność chemiczna. Zmniejsza się natomiast zdolność do sorpcji cieczy i barwników. Polimer staje się mniej przezroczysty, pogarsza się jego zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego.

Pomimo wielu dziesiątków lat badań, wiedza na temat krystalizacji polimerów jest wciąż niekompletna. Powstają nowe teorie i modele, opisujące proces krystalizacji²⁻⁵. Rozwój badań stymulowany jest współcześnie przez dwa czynniki. Pierwszym stanowi zapotrzebowanie na nowe materiały polimerowe, związane z rozwojem wielu dziedzin techniki. W szczególności zainteresowanie nanomateriałami spowodowało rozwój badań w dziedzinie krystalizacji w warunkach ograniczeń przestrzennych, gdzie rozmiary porcji polimeru zmniejszają się od rozmiarów mikrometrowych do nanometrowych. Drugim czynnikiem jest rozwój metod badawczych, pozwalających często badać proces krystalizacji w czasie rzeczywistym, począwszy od wczesnych etapów tego procesu. Zastosowanie promieniowania synchrotronowego o bardzo dużej intensywności oraz coraz doskonalszych detektorów pozycyjnie czułych pozwoliło rozszerzyć możliwości jakie dają metody szerokokątowej (WAXS) i małokątowej (SAXS) dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Rozwojowi metod rentgenowskich towarzyszy rozwój mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz wprowadzenie szybkiej kalorymetrii skaningowej.

W tym kontekście prezentowana rozprawa habilitacyjna stanowi opracowanie części problematyki badawczej związanej z krystalizacją polimerów, którą zajmowałem się w okresie po uzyskaniu stopnia doktora nauk fizycznych. W rozprawie przedstawiłem wyniki badań dotyczących:

- synchrotronowych badań procesu krystalizacji polietylenu w czasie rzeczywistym;
- krystalizacji poli(tlenku etylenu) w mieszaninie z jonomerem styrenowym;
- struktury nadcząsteczkowej barwionych włókien polipropylenowych i mieszaniny polipropylenu z protonowaną polianiliną.

Badanie procesu krystalizacji polimerów w czasie rzeczywistym, a także badanie złożonych układów polimerowych wymaga rozwijania dotychczasowych metod opracowywania wyników

badan rentgenowskich i ich interpretacji, w szczególności w odniesieniu do tak subtelnej metody, jaką jest małokątowa dyfrakcja rentgenowska SAXS. Dlatego w niniejszym opracowaniu omówiłem także swój dorobek w tej dziedzinie.

Synchrotronowe badania procesu krystalizacji polietylenu w czasie rzeczywistym

[H1] *Structure development during isothermal crystallization of high-density polyethylene: Synchrotron small-angle X-ray scattering study.*

Polietylen (PE) krystalizuje głównie w dwóch odmianach polimorficznych. Najbardziej rozpowszechnioną odmianą krystalograficzną PE jest odmiana rombowa. Lamelle krystaliczne tej odmiany utworzone są z połażowanych makrocząsteczek (ang. *folded-chain crystals*), przyjmujących konformację płaskiego zygzaka. Pod wysokim ciśnieniem, powyżej 360 MPa, PE krystalizuje w stabilnej fazie heksagonalnej⁶. Kryształy tej odmiany utworzone są z rozprostowanych łańcuchów polimerowych (ang. *chain-extended crystals*), co prowadzi do bardzo dużej grubości kryształitów, porównywalnej do długości całkowicie rozprostowanych makrocząsteczek. Faza heksagonalna charakteryzuje się dużym stopniem nieuporządkowania, jej gęstość jest o ok. 8,5 % mniejsza od gęstości w pełni uporządkowanej odmiany rombowej. Słabe oddziaływania w obrębie kryształu fazy heksagonalnej umożliwiają dyfuzję makrocząsteczek wzdłuż ich osi w obrębie kryształu (ang. *sliding diffusion*)⁷. Na skutek tej dyfuzji kryształy odmiany heksagonalnej może w sposób nieograniczony kontynuować wzrost w kierunku osi łańcuchów. Taki mechanizm przyrostu grubości kryształu, traktowany jako element pierwotnej krystalizacji, nazwano „wzrostem przez pogrubianie” (ang. *thickening growth*), w odróżnieniu od pogrubiania uformowanych już lamel podczas wygrzewania (ang. *lamellar thickening*). Proces formowania kryształów z rozprostowaniem łańcuchów jest bardzo powolny i wymaga długich czasów krystalizacji. Zmniejszenie ciśnienia i temperatury prowadzi do transformacji fazy heksagonalnej do formy rombowej.

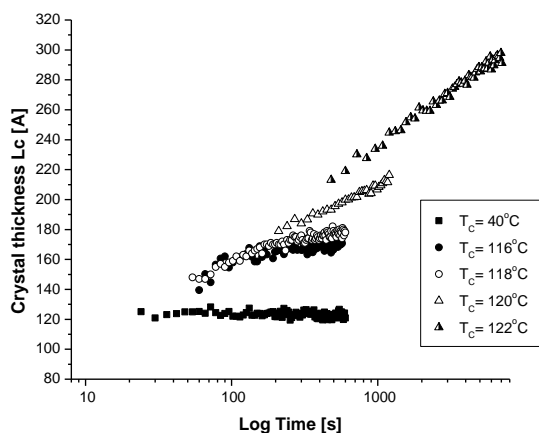
Stabilność różnych odmian krystalograficznych polimerów zależy nie tylko od parametrów termodynamicznych takich jak ciśnienie i temperatura, ale także od rozmiarów kryształitów. Przejawem tej zależności jest dobrze doświadczalnie udokumentowany, a teoretycznie opisany równaniem Gibbsa-Thomsona⁸, fakt zmniejszania się temperatury topnienia kryształów lamelarnych wraz ze zmniejszaniem się ich grubości. Zależność stabilności kryształów polimerowych od ich rozmiarów jest różna dla różnych odmian polimorficznych. Stąd może się zdarzyć, że faza krystaliczna o nieskończenie dużych rozmiarach, która przy danym ciśnieniu i temperaturze jest

niestabilna, dla rozmiarów nanometrycznych staje się stabilna i polimer może krystalizować w tej fazie pomimo, że warunki termodynamiczne są poza reżimem jej stabilności. Dla polietylenu oznacza to, że faza heksagonalna, która, jak wspomniano powyżej, jest stabilna przy wysokich ciśnieniach, może się tworzyć również pod ciśnieniem atmosferycznym we wczesnych etapach procesu krystalizacji, gdy rozmiary kryształitów są niewielkie. W tych warunkach tworząca się faza heksagonalna jest metastabilna i po osiągnięciu odpowiednio dużych rozmiarów przechodzi w odmianę rombowa. Po raz pierwszy możliwość krystalizacji PE poprzez fazę metastabilną została opisana w 1994 r. przez Kellera i współpracowników⁹, lecz w tym czasie nie było możliwości doświadczalnych sprawdzenia prawdziwości ich rozważań. Dopiero w 2006 r. Tracz i współpracownicy¹⁰, stosując mikroskopię AFM, zaobserwowali tworzenie się fazy heksagonalnej dla PE krystalizowanego pod ciśnieniem atmosferycznym na powierzchni grafitu pirolitycznego. Badania te miały jednak charakter „statyczny”, tzn. polegały na obserwacji kryształów fazy heksagonalnej uformowanych po skryształowaniu w danych warunkach próbki polimeru.

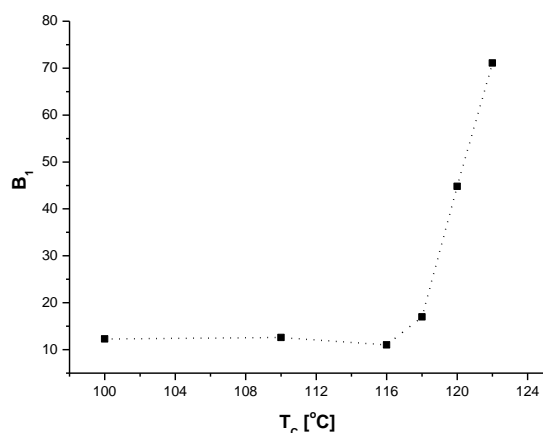
W omawianej pracy zaobserwowałem w czasie rzeczywistym przebieg krystalizacji PE poprzez metastabilną fazę heksagonalną. Praca ta stanowi moje najważniejsze osiągnięcie naukowe, gdyż wg rozeznania literaturowego, po raz pierwszy potwierdza doświadczalnie, w warunkach dynamicznych, opisaną teoretycznie przez Kellera i współpracowników rolę fazy metastabilnej w procesie krystalizacji polietylenu.

W prezentowanej pracy badałem przebieg krystalizacji izotermicznej polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) o średniej masie cząsteczkowej 77000 g/mol w następujących temperaturach [°C]: 40, 100, 110, 116, 118, 120, 122, 124. Synchrotronowe badania SAXS przeprowadzono przy użyciu podwójnie ogniskowanej kamery X33 w laboratorium EMBL na pierścieniu akumulacyjnym DORIS ośrodka badawczego HASYLAB-DESY w Hamburgu. Szczegóły dotyczące warunków pomiarowych zostały podane w omawianej pracy. Proces krystalizacji prowadzono w specjalnie skonstruowanej przystawce pomiarowej, składającej się z dwóch piecyków grzejnych. W jednym z nich próbka polimeru była topiona w temperaturze 200 °C, a następnie przy użyciu odpowiedniego mechanizmu, bardzo szybko umieszczana w drugim piecyku, w którym panowała dana temperatura krystalizacji. Przystawka znajdowała się na linii pomiarowej, co umożliwiło rejestrację krzywych dyfrakcyjnych już po kilku sekundach od umieszczenia próbki w danej temperaturze. Na podstawie analizy zarejestrowanych w ten sposób krzywych SAXS wyznaczono w funkcji czasu zmiany wielkiego okresu struktury lamelarniej (LP), grubości lamel

krystalicznych (L_c) i warstw amorficznych (L_a). Zależność grubości L_c od czasu przedstawia Rys. 1.



Rys. 1 Zależność grubości lamel krystalicznych L_c od logarytmu czasu krystalizacji dla różnych temperatur krystalizacji izotermicznej.



Rys. 2 Zależność współczynnika B_1 od temperatury krystalizacji izotermicznej.

Zależność L_c od logarytmu czasu krystalizacji jest liniowa, może zatem być opisana równaniem $L_c = B_1 \log(t) + B_2$, gdzie współczynnik B_1 związany jest z szybkością przyrostu grubości lamel krystalicznych w trakcie ich powstawania. Wartość współczynnika B_1 , wyznaczona metodą regresji liniowej, zależy od temperatury krystalizacji T_c (Rys. 2). Dla przykładu $B_1 = 71,1 \pm 1,1$ w temperaturze $T_c = 122^\circ\text{C}$, podczas gdy dla $T_c = 116^\circ\text{C}$ wartość $B_1 = 11,7 \pm 1,7$. Tak duża różnica w szybkości przyrostu grubości lamel krystalicznych wskazuje na odmienny mechanizm krystalizacji PE w tych temperaturach. Ponieważ duża szybkość zmian grubości lamel krystalicznych wymaga dużej mobilności łańcuchów polimerowych, takiej jaką mają makrocząsteczki PE w fazie heksagonalnej, to wynika stąd, że w temperaturze $T_c = 122^\circ\text{C}$ polimer ten krystalizuje właśnie w tej fazie poprzez mechanizm wzrostu przez pogrubianie (*thickening growth*). W temperaturze $T_c = 116^\circ\text{C}$ natomiast nie obserwuje się tworzenia metastabilnej fazy heksagonalnej; PE krystalizuje bezpośrednio w stabilnej w tych warunkach odmianie rombowej, a obserwowany wzrost grubości lamel związany jest z typowym, często obserwowanym procesem ich pogrubiania (*lamellar thickening*).

Wyniki przedstawione w omawianej pracy zostały otrzymane poprzez analizę krzywych SAXS za pomocą tzw. funkcji rozkładu odległości powierzchni fazowych $g_1(r)$ (ang. IDF – *inter-*

face distribution function)¹¹, którą oblicza się, na podstawie zarejestrowanego rozkładu natężenia rozpraszania $I(s)$, ze wzoru:

$$g_1(r) = 16\pi^3 \int_0^{\infty} G_1(s) \cos(2\pi rs) ds \quad (1)$$

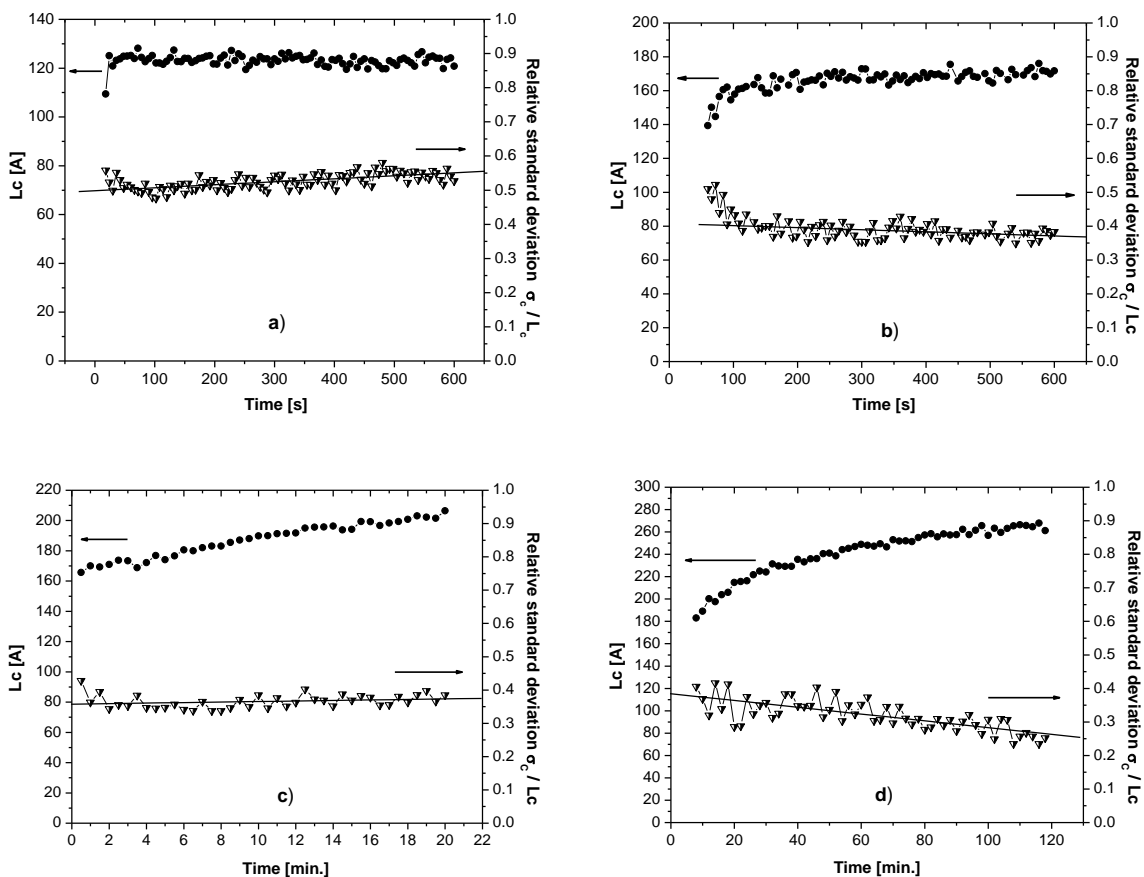
w którym funkcja $G_1(s)$ nosi nazwę funkcji interferencyjnej układu lamelarnego (ang. *interference function*) i jest obliczana ze wzoru:

$$G_1(s) = \lim_{s \rightarrow \infty} I(s)s^4 - I(s)s^4 \quad (2)$$

W powyższych zależnościach $s = 2\sin\theta/\lambda$ jest wartością wektora rozpraszania; λ jest długością fali promieniowania rentgenowskiego, zaś 2θ jest kątem rozpraszania. Dla rzeczywistego układu lamelarnego funkcja $g_1(r)$ posiada ekstrema, z położeń których bezpośrednio otrzymuje się wartości LP, Lc i La. Obliczenie funkcji $g_1(r)$ wymaga jednak przeprowadzenia wstępnej procedury przekształcenia doświadczalnej krzywej rozpraszania w krzywą nie zawierającą efektów związanych z istnieniem obszarów przejściowych na granicy faz oraz z fluktuacjami gęstości elektronowej wewnątrz poszczególnych faz. Sposób korekcji krzywej SAXS ze względu na wymienione efekty został opisany w omawianej pracy. Cała wstępna procedura obróbki danych musi zostać przeprowadzona starannie, aby otrzymać prawidłowy przebieg funkcji $g_1(r)$ i mieć możliwość uzyskania wszystkich informacji o badanym obiekcie, jakie daje ta funkcja. Funkcja rozkładu odległości powierzchni fazowych $g_1(r)$ jest bowiem źródłem informacji nie tylko o wartościach LP, Lc i La, lecz zawiera także dane pozwalające oszacować rozkłady tych wielkości wokół wartości średnich. W rzeczywistych układach lamelarnych bowiem grubości lamel krystalicznych oraz wartości wielkiego okresu nie są stałe, lecz posiadają pewien rozrzut wartości.

Rozkład grubości warstw w układzie lamelarnym polimeru był przedmiotem tylko niewielu prac¹²⁻¹⁴. Dotychczas nie podjęto także żadnych prób oszacowania takiego rozkładu w trakcie formowania się struktury lamelarnej, pomimo przeprowadzenia wielu badań procesu krystalizacji różnych polimerów w czasie rzeczywistym. W moim przekonaniu pełne poznanie procesu krystalizacji polimerów wymaga śledzenia nie tylko zmian wartości średnich grubości lamel krystalicznych i warstw amorficznych, ale także rozkładu statystycznego tych wielkości wokół ich wartości średnich. Dlatego w omawianej pracy przeprowadziłem badania zmian rozkładów grubości lamel krystalicznych w czasie ich powstawania w procesie krystalizacji izotermicznej.

W tym celu obliczone funkcje rozkładu odległości powierzchni fazowych $g_1(r)$ zostały rozłożone na poszczególne składowe, opisujące oddzielnie rozkłady wartości L_c , L_a i wielkiego okresu LP. Do rozkładu funkcji $g_1(r)$ wykorzystałem funkcje Gaussa i wyznaczyłem odchylenia standardowe σ poszczególnych rozkładów. W szczególności w pracy skoncentrowałem się na śledzeniu zmian względnego odchylenia standardowego grubości lamel krystalicznych, tzn. parametru σ_c/L_c . Zmiany tego parametru w czasie krystalizacji izotermicznej dla różnych temperatur krystalizacji przedstawia Rys. 3.



Rys. 3 Zmiany w czasie grubości lamel krystalicznych L_c i względnego odchylenia standardowego rozkładu tych grubości dla różnych temperatur krystalizacji izotermicznej: (a) 40 °C; (b) 116 °C; (c) 120 °C; (d) 122 °C.

W temperaturze $T_c = 40$ °C, w której powstają lamele krystaliczne odmiany rombowej wartość parametru σ_c/L_c rośnie w czasie przebiegu procesu krystalizacji izotermicznej, co oznacza, że rozkład grubości tych lamel staje się coraz bardziej rozmyty. Inaczej jest w temperaturze $T_c = 122$ °C, w której, jak opisano powyżej, proces krystalizacji przebiega w fazie heksagonalnej poprzez mechanizm wzrostu przez pogrubianie. W tej temperaturze rosnącej w czasie średniej

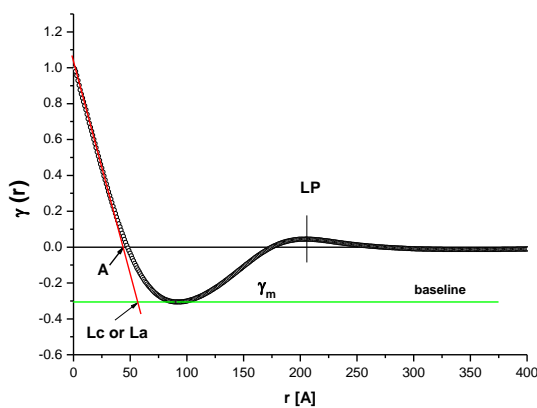
wartości grubości lamel towarzyszy zmniejszanie się wartości parametru σ_c/L_c , co wskazuje na zmniejszanie się rozrzutu wartości L_c w trakcie krystalizacji w tej temperaturze. Uzyskane wyniki pokazują, że badanie zmian rozkładu grubości poszczególnych warstw układu lamelarnego może przynieść nowe, ciekawe informacje o przebiegu procesu krystalizacji polimerów.

[H2] *Time-resolved SAXS investigations of morphological changes in a blend of linear and branched polyethylenes during crystallization and subsequent melting*

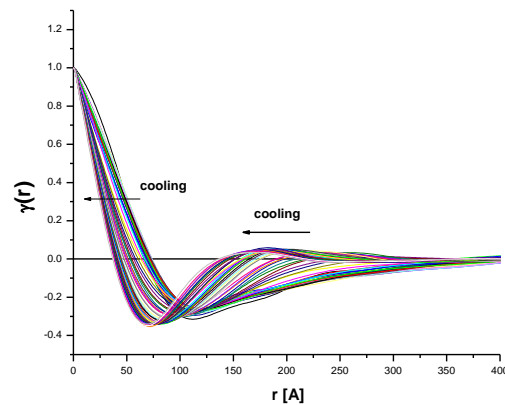
W metodzie SAXS stosuje się dwa sposoby analizy krzywych dyfrakcyjnych, w celu otrzymania parametrów struktury lamelarniej:

- wyznacza się funkcję rozkładu odległości powierzchni fazowych $g_1(r)$, co zostało przedstawione powyżej przy omówieniu pracy [H1];
- wyznacza się jednowymiarową funkcję korelacyjną $\gamma(r)$.

W obu przypadkach doświadczalną krzywą dyfrakcyjną poddaje się korekcji, mającej na celu odjęcie tła spowodowanego fluktuacjami gęstości elektronowej wewnątrz poszczególnych warstw układu lamelarnego oraz dokonuje się ekstrapolacji krzywej zarówno do dużych wartości wektora rozpraszania s jak i wartości $s = 0$. Opis sposobów tych obliczeń przedstawiono w obu pracach [H1] i [H2].



Rys. 4 Jednowymiarowa funkcja korelacji ilustrująca sposób wyznaczenia parametrów struktury lamelarniej.



Rys. 5 Funkcje korelacji otrzymane z krzywych SAXS podczas krystalizacji nieizotermicznej mieszaniny (15/85) HDPE/JW1120 (Fig. 2 w pracy [H2]).

Po przeprowadzeniu wstępnej procedury obróbki danych doświadczalnych otrzymuje się skorygowaną krzywą rozpraszania $I_C(s)$, przy pomocy której wyznacza się jednowymiarową funkcję korelacji zgodnie ze wzorem:

$$\gamma(r) = \frac{\int_0^{\infty} I_C(s) s^2 \cos(2\pi r s) ds}{\int_0^{\infty} I_C(s) s^2 ds} \quad (3)$$

gdzie “r” reprezentuje odległość w realnej przestrzeni. Przykładowy wykres funkcji korelacyjnej przedstawia Rys. 4.

Analiza funkcji korelacji pozwala na wyznaczenie następujących parametrów określających strukturę lamelarną próbki^{15, 16}:

- 1) wielki okres LP tej struktury – wyznacza się z położenia pierwszego maksimum funkcji $\gamma(r)$ (Rys. 4);
- 2) udział objętościowy Φ_L jednej z faz (tzw. krystaliczność liniowa) – wyznacza się z wartości pierwszego minimum (γ_m) funkcji korelacji, która związana jest z Φ_L poprzez relacje:

$$\gamma_m = \frac{-\phi_L}{1-\phi_L} \quad \text{dla } \Phi_L < 0,5 \quad (4)$$

$$\gamma_m = \frac{1-\phi_L}{-\phi_L} \quad \text{dla } \Phi_L > 0,5$$

Innym sposobem wyznaczenia Φ_L jest rozwiązanie równania kwadratowego

$$A = \Phi_L(1 - \Phi_L)LP \quad (5)$$

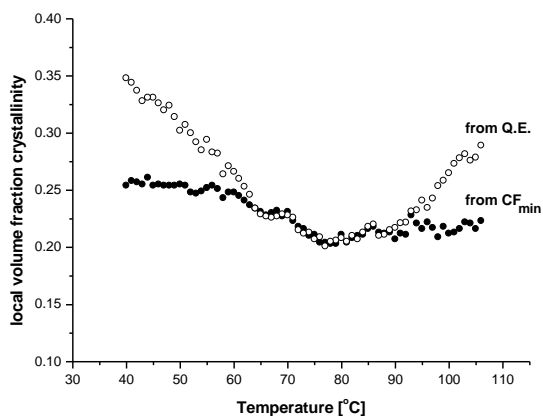
gdzie A jest miejscem zerowym prostej regresji dopasowującej początek funkcji korelacji (Rys. 4).

- 3) grubość lamel krystalicznych L_c i warstwy amorficznej L_a w stosie lamel (dla $\Phi_L < 0,5$) z relacji :

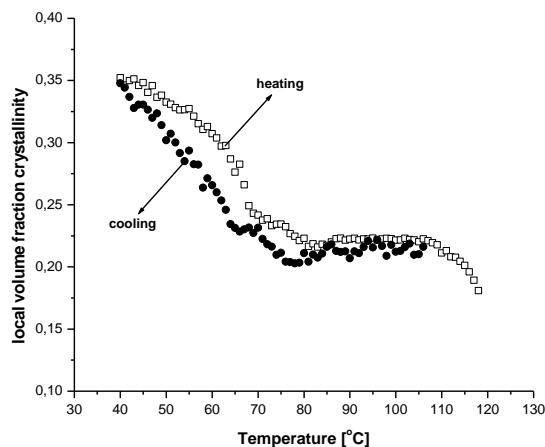
$$L_c = \Phi_L LP \quad L_a = (1 - \Phi_L)LP \quad (6)$$

Dla $\Phi_L > 0,5$ relacje (6) należy zamienić. Jak wynika z zależności (6) liniowy stopień krystaliczności zdefiniowany jest jako stosunek grubości lamel krystalicznych L_c do wartości wielkiego okresu LP struktury lamelarniej. W przypadku, gdy stopy lamel wypełniają całą objętość polimeru, liniowy i objętościowy stopień krystaliczności są sobie równe. Jednowymiarowa funkcja korelacji $\gamma(r)$, ze względu na łatwiejszy w porównaniu z funkcją $g_1(r)$ sposób jej wyznaczenia, jest częściej stosowana do analizy krzywych SAXS, zwłaszcza w przypadku badań synchrotronowych, w których w jednym eksperymencie otrzymuje się dziesiątki takich krzywych.

Jak wynika ze wzorów (6) przy wykorzystaniu funkcji korelacji dla określenia wartości grubości lamel krystalicznych L_c i grubości warstw amorficznych L_a konieczna jest znajomość liniowej krystaliczności Φ_L . Wzory (4) i (5) pokazują, że parametr ten można wyznaczyć na dwa sposoby, przy czym, aby otrzymać prawidłowe wartości, w obu metodach spełnione muszą być określone warunki związane z kształtem funkcji korelacji. Wzory (4) mogą być stosowane, gdy funkcja korelacji posiada płaskie minimum, natomiast równanie kwadratowe (Q.E.) (5), gdy pierwsze maksimum jest wyraźnie określone, co umożliwia jednoznaczne wyznaczenie wartości wielkiego okresu LP. W badaniach w czasie rzeczywistym procesu krystalizacji polimerów pojawia się jednak problem prawidłowego wyznaczenia zmian Φ_L , gdyż jak ilustruje to Rys. 5, w trakcie tego procesu kształt funkcji korelacji zmienia się tak bardzo, że ani jedna, ani druga metoda nie daje rzeczywistych wartości Φ_L dla wszystkich krzywych. W omawianej pracy [H2] opracowałem sposób rozwiązania problemu w takim przypadku. Sposób ten został w tej pracy zilustrowany na przykładzie badań nieizotermicznej krystalizacji i topnienia mieszaniny polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) i jednorodnego kopolimeru etylen-1-alken (oznaczonego symbolem JW1120). Dla wszystkich funkcji korelacji obliczyłem Φ_L obu metodami (wykres uzyskanych wartości przedstawia Rys. 6). Zaobserwowałem, że istnieje przedział temperatur ($65^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$), dla których wartości Φ_L uzyskane obu metodami są równe, gdyż w zakresie tym spełnione są dla nich warunki ich stosowania. W temperaturach mniejszych od 65°C funkcje korelacji nie posiadają płaskiego minimum, dlatego wartości Φ_L uzyskane ze wzoru (4) nie są prawidłowe. Z kolei dla temperatur większych od 90°C rozmywa się maksimum funkcji korelacji, co uniemożliwia właściwe określenie wartości wielkiego okresu LP, a zatem stosowanie równania kwadratowego (5). W każdym z przedziałów temperatur jednakże przynajmniej jedna z metod daje prawdziwe wartości Φ_L . Łącząc zatem te wartości uzyskać można rzeczywisty przebieg zmian tego parametru w całym badanym zakresie, co ilustruje Rys. 7.



Rys. 6 Wartości krystaliczności liniowej Φ_L obliczone dwoma metodami.



Rys. 7 Rzeczywisty przebieg zmian Φ_L podczas nieizotermicznej krystalizacji (cooling) i topnienia (heating) badanej mieszaniny.

Opracowanie metody wyznaczania liniowego stopnia krystaliczności Φ_L pozwoliło w omawianej pracy [H2] na zbadanie procesów nieizotermicznej krystalizacji i topnienia mieszaniny dwóch rodzajów polietylenów: polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) (15 % wagowych w mieszaninie) i jednorodnego kopolimeru etylen-1-alken (85 % wagowych w mieszaninie). Kopolimery jednorodne charakteryzują się tym, że rozkład statystyczny sekwencji etylenu i dodanych komonomerów w łańcuchu może być opisany przez pojedynczy zbiór prawdopodobieństwa. Dzięki temu, wszystkie makrocząsteczki, niezależnie od ich długości, mają taką samą koncentrację komonomerów 1-alkenowych, taki sam, jednomodalny rozkład sekwencji etylenowych i statystycznie nie różnią się od siebie. Ponadto, bardzo istotną cechą jest wąski rozkład mas cząsteczkowych. Ze względu na wymienione cechy, jednorodne kopolimery etylen-1-alken stanowią modelowy materiał do badań wpływu poszczególnych parametrów struktury łańcucha, takich jak masa cząsteczkowa, rozmiary i koncentracja gałęzi bocznych, na przebieg procesów krystalizacji i topnienia, poprzez nie na morfologię, a w konsekwencji na szereg właściwości fizycznych. Dlatego w okresie prowadzenia prezentowanych badań, ale także obecnie, kopolimery jednorodne stanowią jeden z głównych obiektów badań w fizyce polimerów i są przedmiotem zainteresowania wiodących ośrodków naukowych na świecie.

Badania synchrotronowe nieizotermicznej krystalizacji i topnienia mieszaniny dwóch rodzajów polietylenów przeprowadzono w ośrodku badawczym HASYLAB-DESY w Hamburgu, warunki pomiarów opisano w omawianej pracy. Stwierdzono tworzenie się w trakcie krystalizacji bimodalnego rozkładu grubości lamel krystalicznych (Fig. 6 w pracy [H2]). Wynik ten można wyjaśnić w oparciu o teorię Lauritzena i Hoffmana, zgodnie z którą w trakcie chłodzenia stopu polimeru najpierw krystalizują najdłuższe makrocząsteczki, a te w badanej mieszaninie należały do HDPE. Powstałe w ten sposób lamele krystaliczne miały grubość ok. 9 nm. Zdolne do krystalizacji sekwencje etylenowe w jednorodnym kopolimerze, drugim składniku mieszaniny, były znacznie krótsze, stąd ich proces krystalizacji przebiegał w niższych temperaturach. W wyniku powstały lamele o grubości ok. 6 nm. Proces topienia się tych lamel przebiegał w odwrotnej kolejności. Najpierw topiły się cieńsze lamele kopolimeru, później grubsze należące do HDPE.

Krystalizacja poli(tlenku etylenu) w mieszaninie z jonomerem styrenowym

Mieszaniny polimerowe, których jednym ze składników jest polimer zdolny do krystalizacji a drugim polimer amorficzny, stanowią obiekt licznych badań z powodu interesujących własności wynikających z różnorodnej ich morfologii. Krystalizacja jednego ze składników mieszaniny pociąga za sobą separację drugiego składnika. W zależności od stopnia mieszalności składników polimer amorficzny może rezydować w obszarach międzylamelarnych, międzyfibrilarnych lub międzysferolitycznych¹⁷. Ponadto mieszaniny takiego typu mogą wykazywać równocześnie różne typy morfologii, co istotnie wpływa na ich własności użytkowe. Spośród mieszanin polimer semikrystaliczny/polimer amorficzny stosunkowo mało badań dotyczy mieszanin z jonomerami. Jonomery są kopolimerami, w których istnieją grupy funkcyjne łatwo ulegające jonizacji. Obecność takich grup powoduje wzmocnienie oddziaływań międzycząsteczkowych, które mogą stać się dominującym czynnikiem wpływającym na rodzaj separacji składnika amorficznego i proces krystalizacji drugiego składnika mieszaniny.

Poli(tlenek etylenu) (PEO) jest polimerem z grupy polieterów, o ogólnym wzorze $H - O - [CH_2 - CH_2 - O]_n - H$. Dzięki identycznym rozmiarom meru z cząsteczką wody jest rozpuszczalny w wodzie w szerokim zakresie stężeń. Jest to polimer elastyczny o woskowatej konsystencji, posiadający temperaturę zeszklenia $T_g = -59\text{ }^\circ\text{C}$ i temperaturę topnienia w zakresie $66 - 70\text{ }^\circ\text{C}$. PEO jest stosowany w przemyśle włókienniczym, papierniczym (do powlekania pa-

pieru), jako emulgator i zagęszczacz lakierów oraz jako flokulant do odwadniania zawiesin. Ze względu na nietoksyczność i biogodność jest stosowany w przemysłach kosmetycznym i farmaceutycznym. PEO jest polimerem niepolarnym, jednakże obecność w jego łańcuchu grup eterowych powoduje, że jest zdolny do tworzenia wiązań wodorowych oraz solwatacji różnych soli nieorganicznych. Z tych względów obecnie jest szeroko stosowany jako matryca dla stałych elektrolitów polimerowych, służących do produkcji baterii. Wadą PEO w tym kontekście jest jego wysoka krystaliczność (70 – 90 %), która stanowi największą barierę dla transportu jonów i zazwyczaj powoduje słabe przewodnictwo jonowe. Mieszanie PEO z polimerem amorficznym jest wygodną metodą obniżającą jego krystaliczność, stąd w pracach H3, H4, H5, H6, H7 przedstawiono wyniki badań nad strukturą nadcząsteczkową mieszanin politlenku etylenu (PEO) i kopolimeru styrenu z kwasem akrylowym (S-AA) neutralizowanym kationami Cs^+ , Na^+ , Li^+ i K^+ . Problematyka naukowa związana z badaniem tych mieszanin została przeze mnie zainicjowana, a do współpracy zaprosiłem dr Kazimierę Suchocką-Gałąs z Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu – jednostki naukowej, posiadającej dużą renomę i doświadczenie w syntezie jonomerów. Stosując szerokokątową (WAXS) i małokątową (SAXS) dyfrakcję promieni rentgenowskich, różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) oraz skaningową mikroskopię elektronową (SEM) oceniano strukturę nadcząsteczkową w zależności od składu mieszaniny, zawartości grup jonowych w jonomerze i rodzaju kationu zobojętniającego te grupy. W szczególności w pracach tych skoncentrowano się na następujących zagadnieniach:

- zbadano stan agregacji grup jonowych w jonomerach w zależności od temperatury, zawartości grup jonowych i rodzaju kationu zobojętniającego;
- określono stopień mieszalności PEO z jonomerem styrenowym;
- oceniono wpływ zawartości jonomeru styrenowego na stopień krystaliczności i rozmiary krystalitów PEO;
- zbadano stopień separacji składników mieszaniny i umiejscowienie w niej składnika amorficznego;
- wykorzystując promieniowanie synchrotronowe, zbadano w czasie rzeczywistym wpływ jonomeru styrenowego na proces nieizotermicznej krystalizacji PEO.

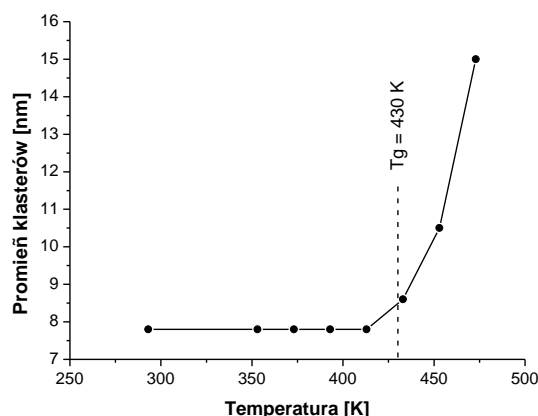
[H3] *The state of ion aggregation in ionomers based on copolymers of styrene and acrylic acid. 1. Small-angle X-ray scattering studies*

[H4] *The state of ion aggregation in ionomers based on copolymers of styrene and acrylic acid obtained by copolymerization in emulsion. 2. Small-angle X-ray scattering studies*

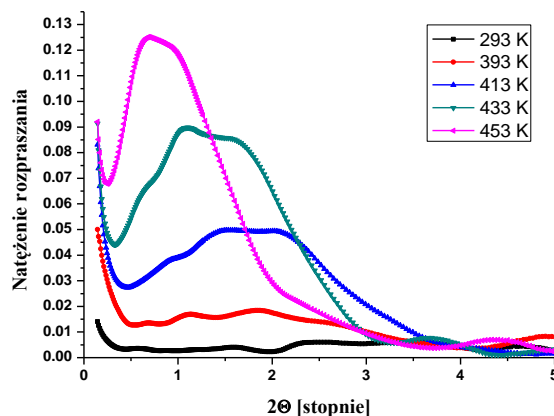
Prowadzone od wielu lat badania struktury nadcząsteczkowej jonomerów wykazały istnienie w jonomerach izolowanych par jonowych - anion / kation oraz dwóch typów agregatów nazwanych multipletami i klastrami. Multiplety, których rozmiary wynoszą od 3 Å do 20 Å stanowią skupisko kilku par jonowych ściśle ze sobą związanych. Jak pokazał Eisenberg¹⁸ steryczne ograniczenia powodują, że w skład multipletów może wchodzić najwyżej 8 par jonowych. Multiplety nie zawierają merów węglowodorowych, lecz są przez nie otoczone. W pewnych warunkach multiplety łączą się w większe domeny zwane klastrami, których rozmiary wynoszą od 50 Å do 200 Å. W klastrach multiplety nie stykają się bezpośrednio ze sobą, lecz są oddzielone przez segmenty węglowodorowe¹⁸. Jonomer, w którym są obecne klastry jest układem polimerowym o rozseparowanych fazach, różniących się gęstością elektronową. Klastry stanowią fazę jonową, segmenty węglowodorowe - fazę niejonową. Pomimo wielu badań nierozwiązaną kwestią pozostaje przestrzenne rozmieszczenie multipletów w matrycy polimerowej, wewnętrzna budowa klastrów i warunki, w których one powstają. W jonomerach brak jest uporządkowania dalekiego zasięgu, zaś rozmiary agregatów jonowych są niewielkie, zatem powyższe problemy są trudne do rozwiązania. Większość danych o strukturze nadcząsteczkowej jonomerów czerpie się z badań wykonanych metodami rentgenowskimi, w szczególności z szerokokątowego (WAXS) i małokątowego (SAXS) rozpraszania promieni rentgenowskich. W zależności od stężenia grup jonowych i stopnia ich neutralizacji na dyfraktogramach jonomerów pojawia się szerokie maksimum w zakresie małych kątów ugięcia tj. od $2\theta \approx 1^\circ$ do $2\theta \approx 7^\circ$. Maksimum to, zwane „pikiem jonomerowym”, informuje o agregacji grup jonowych.

W pracach [H3] i [H4] przedstawiono wyniki badań nad strukturą nadcząsteczkową kopolimerów styrenu z kwasem akrylowym (S-AA) neutralizowanych kationami Cs⁺, Na⁺, Li⁺ i K⁺. Stosując metodę (SAXS) oceniano zależność tej struktury od zawartości grup jonowych w jonomerze, rodzaju kationu zobojętniającego te grupy oraz od temperatury. Jonomery zostały zsyntetyzowane przez dr Kazimierę Suchocką-Galaś z Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, dwoma metodami – kopolimeryzacji w masie i kopolimeryzacji w emulsji. Szczegóły dotyczące syntez jak również składy jonomerów zawierają prace [H3] i [H4].

Na krzywych SAXS jonomerów zawierających poniżej 10 %mol akrylanu cezu (ACs) zaobserwowano jeden pik dyfrakcyjny, związany z interferencją promieniowania rentgenowskiego w obrębie klasterów. Dla jonomerów zawierających więcej niż 10 %mol ACs, oprócz pików od klasterów, na krzywych SAXS widoczne jest drugie maksimum związane z interferencją w obrębie multipletów. Tak więc stan agregacji grup jonowych silnie zależy od ich stężenia w jonomerze. Na podstawie położenia kątowych maksimum interferencyjnych oszacowano rozmiary multipletów na ok. 2,0 nm, natomiast klasterów na 6,0 – 13 nm, w zależności od zawartości ACs. Zaobserwowano także zależność stopnia agregacji od rodzaju kationu zobojętniającego, mianowicie dla jonomerów zawierających akrylany litu (ALi) i potasu (AK) nie zaobserwowano obecności klasterów, stwierdzono jedynie obecność w nich multipletów.



Rys. 8 Zależność promienia klasterów od temperatury dla jonomeru zawierającego 14,1 %mol ACs.



Rys. 9 Krzywe SAXS otrzymane w różnych temperaturach dla jonomeru zawierającego 3,7 %mol ALi.

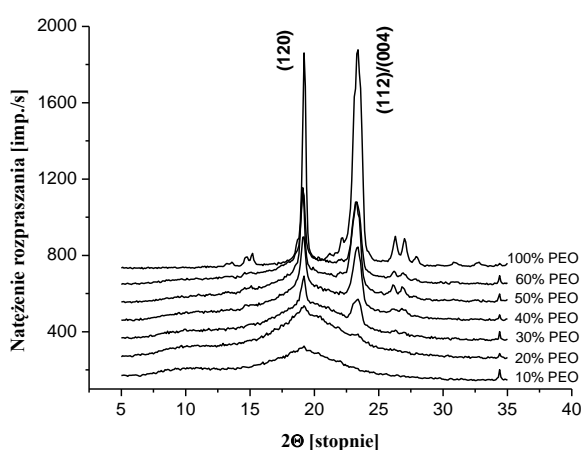
Ciekawe rezultaty przyniosły badania zależności stanu agregacji grup jonowych od temperatury. Dla wszystkich jonomerów zawierających grupy ACs zaobserwowano efekt klasteryzacji grup jonowych pod wpływem wzrastającej temperatury. Stwierdzono przy tym, że efekt ten, polegający na łączeniu się multipletów w klaster i/lub wzroście rozmiarów już istniejących klasterów, zachodzi w temperaturach wyższych od temperatury T_g zeszklenia jonomerów (Rys. 8). W temperaturach większych od T_g wzrasta ruchliwość makrocząsteczek jonomerów, co sprzyja łączeniu się izolowanych grup jonowych, bądź multipletów w większe domeny jonowe - klaster. Szczególnie ciekawy efekt klasteryzacji zaobserwowano w pracy [H3] dla jonomeru zawierającego 3,7 %mol ALi. Ze względu na małą zawartość grup jonowych w tym jonomerze, w tempe-

raturze pokojowej nie zaobserwowano na krzywej SAXS żadnego maksimum interferencyjnego, co świadczy o braku zarówno multipletów jak i klasterów. Wraz ze wzrostem temperatury powyżej 393 K na krzywych SAXS pojawił się pik jonomerowy, którego położenie kątowe przesunęło się w kierunku mniejszych kątów ugięcia (Rys. 9). Pojawienie się tego piku związane jest z tworzeniem się klasterów, a zmiana jego położenia ze wzrostem ich rozmiarów.

Efekt klasteryzacji grup jonowych silnie zależy zarówno od rodzaju kationu zobojętniającego jak i od metody otrzymywania jonomeru. Dla jonomerów zawierających kationy Li^+ i K^+ , zsyntetyzowane w masie, nie zaobserwowano tego efektu. Dla jonomerów zsyntetyzowanych w emulsji, zawierających te kationy, efekt klasteryzacji występuje i to nawet dla niewielkich stężeń (3,7 %mol) grup jonowych.

[H5] *Poly(ethylene-oxide)/styrene ionomers blends: crystallization of poly(ethylene-oxide) component studied by wide-angle X-ray diffraction*

W pracy badano mieszaniny PEO i kopolimeru styrenu z kwasem akrylowym zobojętnianym jonami Na^+ (S-ANa). Mieszaniny o różnych składach zostały przygotowane przez dr Kaziemierę Suchocką-Gałaś z UMK w Toruniu. Szczegóły przygotowania mieszanin znajdują się w pracy [H5]. Zbadano wpływ składu mieszaniny i zawartości grup jonowych w jonomerze na stopień krystaliczności i wielkość obszarów krystalicznych. Parametry te wyznaczano stosując metodę szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (WAXS).



Rys.10 Krzywe WAXS otrzymane dla mieszanin o różnej zawartości PEO i jonomeru zawierającego 6,4 %mol ANa.

Krzywe dyfrakcyjne WAXS posiadają dwa charakterystyczne dla PEO piki krystaliczne, pochodzące od płaszczyzn sieciowych (120) i (112)/(004) (Rys. 10). Wyznaczanie zawartości fazy krystalicznej (tzw. stopnia krystaliczności) w polimerach wymaga rozdzielenia doświadczalnej krzywej dyfrakcyjnej na dwie składowe - rozpraszania od obszarów amorficznych i krystalicznych w polimerze, a następnie obliczeniu powierzchni pod krzywymi. Stopień krystaliczności wyznacza się jako

stosunek sumy pól pod pikami krystalicznymi do pola powierzchni pod całym dyfraktogramem. Analizę dyfraktogramów przeprowadzono wykorzystując metodę Hindeleha i Johnsona¹⁹ przy pomocy programu komputerowego WAXFIT²⁰. Wielkość obszarów krystalicznych w kierunku prostopadłym do płaszczyzn sieciowych (120) i (112)/(004) oszacowano ze wzoru Scherrera.

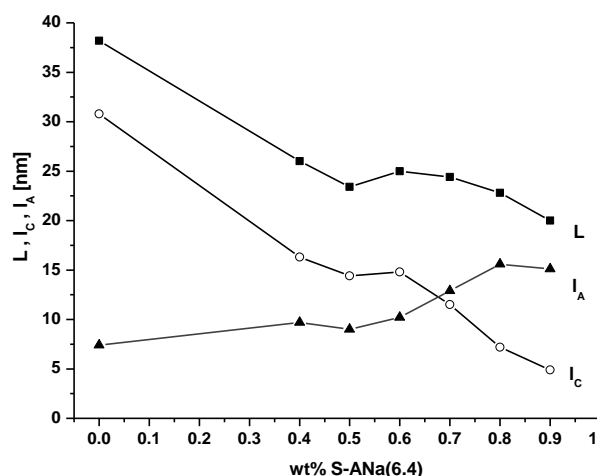
Stwierdzono, że zarówno wzrost zawartości jonomeru S-ANa w mieszaninie jak i wzrost zawartości grup jonowych w samym jonomerze powoduje zmniejszanie się stopnia krystaliczności i wielkości obszarów krystalicznych PEO. Zmniejszanie się krystaliczności potwierdzają także badania przeprowadzone metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) (praca [H6]). Ponadto badania DSC wykazały zmniejszanie się temperatury topnienia T_m poli(tlenku etylenu) w mieszaninie. Wartość T_m zmieniała się od 66,8 °C dla czystego PEO do 59,8 °C w mieszaninie zawierającej 20% PEO. Zarówno zmniejszanie się stopnia krystaliczności jak i wartości T_m jest typowym zjawiskiem wskazującym na częściową mieszalność składników układu polimer semikrystaliczny/polimer amorficzny²¹. Ujawnione przesłanki częściowej mieszalności wskazują na silne oddziaływania między składnikami badanych mieszanin. Makrocząsteczki PEO zawierają w grupach eterowych atomy tlenu, które mogą koordynować jony metali alkalicznych. Oddziaływania takie zaobserwowano w mieszaninach PEO i poli(α -L-glutaminianu) sodowego (PGNa)²². Stwierdzono, że krystality PEO łączą się za pomocą oddziaływań jon-dipol z helisami PGNa. Podobny typ oddziaływań może mieć miejsce również w badanych mieszaninach.

Wielkość obszarów krystalicznych PEO w mieszaninie w niewielkim stopniu zależy od zawartości grup jonowych w jonomerze, zależy natomiast silnie od składu mieszaniny. Rozmiary krystalitów maleją wraz ze wzrostem zawartości jonomeru, szczególnie w kierunku prostopadłym do osi makrocząsteczek PEO.

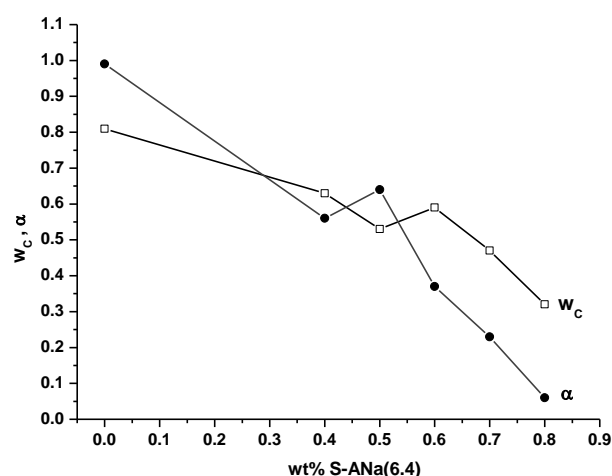
[H6] *Small- angle X-ray scattering study of poly(ethylene-oxide) and styrene based ionomers blends*

Częściowa mieszalność poli(tlenku etylenu) z jonomerem styrenowym stawia problem usytuowania składnika amorficznego mieszaniny, czyli jonomeru, względem składnika semikrystalicznego tej mieszaniny, jakim jest PEO. W układach polimerowych tego typu możliwe są trzy rodzaje wzajemnego rozmieszczenia składników mieszaniny. W zależności od stopnia separacji, składnik amorficzny może znajdować się między lamelami krystalicznymi, między fibrylami składnika semikrystalicznego lub między sferolitami tego składnika¹⁷. Dla rozstrzygnięcia tej kwestii w przypadku badanej mieszaniny wykorzystano w pracy [H6] małąkątową dyfrakcję

promieniowania rentgenowskiego (SAXS). Krzywe SAXS dla badanych mieszanin posiadają wyraźne maksimum interferencyjne związane ze strukturą lamelarną PEO. Położenie kątowe piku przesuwa się w kierunku większych kątów ugięcia wraz ze wzrostem zawartości jonomeru w mieszaninie, co świadczy o zmniejszaniu się wartości wielkiego okresu (L). Oprócz zmniejszania się wielkiego okresu obserwuje się zmniejszanie grubości lamel krystalicznych (l_C) i jednocześnie, niewielki wzrost grubości warstwy amorficznej (l_A) (Rys. 11). Takie zmiany parametrów struktury lamelarniej, w zależności od zawartości jonomeru, nie pozwalają jeszcze jednoznacznie rozstrzygnąć problemu jego rozmieszczenia w badanych mieszaninach, gdyż obserwowanemu wzrostowi l_A , charakterystycznemu dla separacji międzylamelarnej, towarzyszy zmniejszanie się wielkiego okresu. W przypadku separacji międzylamelarnej wartości wielkiego okresu powinny także rosnąć wraz ze wzrostem zawartości jonomeru w mieszaninie.



Rys.11 Zależność wielkiego okresu (L), grubości lamel krystalicznych (l_C) i grubości warstwy amorficznej (l_A) od zawartości w mieszaninie jonomeru, zawierającego 6,4 %mol ANa.



Rys. 12 Zależność współczynnika krystaliczności liniowej (w_C) i współczynnika wypełnienia (α) od zawartości w mieszaninie jonomeru, zawierającego 6,4 %mol ANa.

Dopiero analiza zależności współczynnika krystaliczności liniowej (w_C) i tzw. współczynnika wypełnienia (α) pozwoliła jednoznacznie rozstrzygnąć kwestię usytuowania jonomeru w badanej mieszaninie. Współczynnik krystaliczności liniowej w_C , określony równaniem (6), jest związany z objętościowym stopniem krystaliczności x_C poprzez zależność: $x_C = \alpha w_C$, gdzie tzw. współczynnik wypełnienia α określa udział objętościowy stosów lamel krystalicznych w objętości próbki. Gdy stosy lamel wypełniają całą objętość polimeru, $\alpha = 1$, wówczas $w_C = x_C$. W przeciwnym przypadku $\alpha < 1$, w konsekwencji $w_C > x_C$. Dla próbki czystego PEO współczynnik $\alpha \approx 1$ (Rys. 12) i w przypadku istnienia separacji międzylamelarnej jego wartość nie powinna ulegać

zmianie w zależności od składu mieszaniny. Tymczasem przeprowadzone badania pokazały, że wartość tego współczynnika szybko maleje wraz ze wzrostem zawartości jonomeru w mieszaninie (Rys. 12). Oznacza to, że ten składnik mieszaniny nie wchodzi w obszary między lamelami krystalicznymi, a lokuje się na zewnątrz stosów lamel. Tak więc wykorzystanie metody SAXS pozwoliło ustalić, że w badanych mieszaninach poli(tlenku etylenu) z jonomerem styrenowym istnieje separacja międzyfibrylarna składnika amorficznego mieszaniny. W pracy [H6] wykazano także, że zakres tej separacji nie zależy od zawartości grup jonowych w jonomerze.

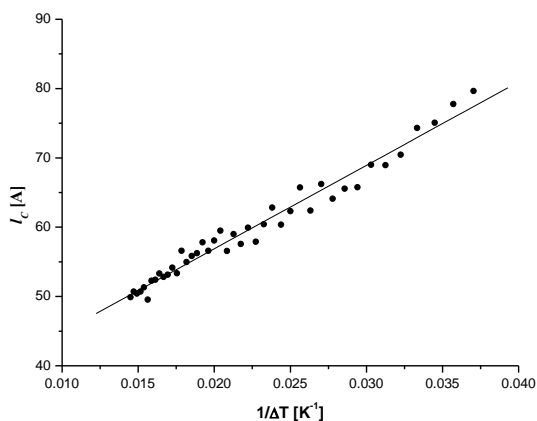
[H7] *Crystallization and melting behavior of poly(ethylene oxide) and its blend with styrene based ionomer using time-resolved SAXS/WAXS experiments*

Wykorzystanie promieniowania synchrotronowego o dużym natężeniu umożliwiło zbadanie w czasie rzeczywistym procesów krystalizacji nieizotermicznej i topnienia czystego poli(tlenku etylenu) i porównanie ich przebiegu z tymi procesami zachodzącymi dla PEO w mieszaninie 50/50 (w/w) z jonomerem zawierającym 6,4 %mol grup jonowych neutralizowanych jonami Na^+ . Proces tworzenia się struktury lamelarnej badano równocześnie przy pomocy metod SAXS i WAXS. Najpierw, w celu zniszczenia historii termicznej próbek, stapiano je w temperaturze 150 °C, przetrzymując w tej temperaturze przez 30 min. Następnie krystalizowano nieizotermicznie próbkę, schładzając ją do temperatury 0 °C z prędkością 10 °C/min. i rejestrując w czasie tego schładzania krzywe rozpraszania co 6 s. W ten sposób uzyskano krzywe rozpraszania co 1 °C. Następnie próbkę ogrzewano od 0 – 150 °C z tą samą prędkością, rejestrując w podobny sposób krzywe rozpraszania w czasie topnienia próbki.

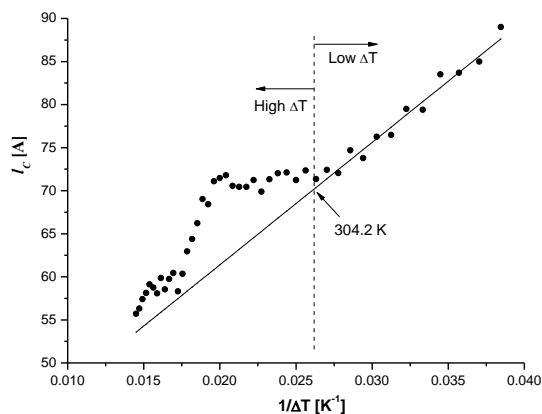
Analiza krzywych WAXS pokazała, że wielkości krystalitów PEO wyznaczonych w kierunkach prostopadłych do płaszczyzn sieciowych (120) i (112)/(004) nie zmieniają się w całym zakresie temperatur, przy czym wielkości te dla czystego PEO są większe niż dla PEO w mieszaninie. Potwierdza to wyniki badań przedstawionych w pracy [H5].

Analizy krzywych SAXS dokonano obliczając na ich podstawie jednowymiarowe funkcje korelacji, z których wyznaczono parametry struktury lamelarnej PEO: wielki okres (L), grubości lamel krystalicznych (l_C) i warstw amorficznych (l_A). Stwierdzono, że w czasie krystalizacji zarówno czystego PEO jak i w mieszaninie, wartości L nie zmieniały się, wartości l_C rosły, wartości l_A malały. Interpretacji zmian grubości lamel krystalicznych dokonano w oparciu o kinetyczną teorię krystalizacji¹. Zgodnie z tą teorią grubość ta jest odwrotnie proporcjonalna do stopnia przechłodzenia polimeru ΔT , tzn. różnicy między temperaturą topnienia T_m^0 polimeru, a tempera-

tura T , w której zachodzi proces jego krystalizacji: $l_C = A/\Delta T + \delta l$, gdzie A i δl są stałymi. Stała $A = (2\sigma_e T_m^0)/\Delta h_f$, σ_e jest energią swobodną pofałdowanej powierzchni lameli, przypadającą na jednostkę tej powierzchni. Wielkość Δh_f jest natomiast ciepłem topnienia na jednostkę objętości. Dla czystego PEO zależność l_C od $(\Delta T)^{-1}$ jest liniowa w całym zakresie temperatur (Rys. 13). Wyznaczona na podstawie wartości współczynnika kierunkowego prostej regresji wartość $\sigma_e = (4,22 \pm 0,12) \times 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$ bardzo dobrze zgadza się z wartością tablicową $4,3 \times 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$ podaną dla PEO przez van Krevelena²³. Dla badanej mieszaniny zależność l_C od $(\Delta T)^{-1}$ jest liniowa tylko dla małych wartości przechłodzenia ΔT (Rys. 14). W przedziale temperatur 10 – 30 °C następuje odchylenie od liniowego przebiegu tej zależności. Podobnie jak dla czystego PEO również dla PEO w mieszaninie z jonomerem oszacowano wartość $\sigma_e = (4,98 \pm 0,28) \times 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$.



Rys.13 Wykres zależności grubości lamel krystalicznych (l_C) w funkcji $(\Delta T)^{-1}$ dla czystego PEO.



Rys. 14 Wykres zależności grubości lamel krystalicznych (l_C) w funkcji $(\Delta T)^{-1}$ w mieszaninie PEO i jonomeru, zawierającego 6,4 %mol ANa

Wzrost wartości σ_e (o ok. 16%) związany jest ze wzrostem ilości zarodków krystalizacji, gdyż parametr ten jest proporcjonalny do ich koncentracji²⁴. Oddziaływanie grup eterowych PEO z kationami zobojętniającymi jonomer powoduje, że zarówno pojedyncze grupy jonowe jak i multiplety stają się zarodkami krystalizacji dla makrocząsteczek PEO, a więc w mieszaninie z jonomerem koncentracja zarodków wzrasta. Należy w tym miejscu zwrócić uwagę na fakt, że na grubość lamel krystalicznych l_C , jak wynika z przytoczonych powyżej zależności, wpływa nie tylko wartość ΔT , ale również σ_e (poprzez stałą A), stąd wzrost wartości tego parametru, dla danej wartości ΔT , powoduje wzrost l_C . Ponieważ proces krystalizacji PEO w mieszaninie powoduje separację jej składników, odchylenie od liniowości obserwowane w przedziale temperatur 10 –

30 °C można interpretować jako przejaw tego procesu. Badania przedstawione w pracy [H6] pokazały, gdzie ulokowany jest składnik amorficzny mieszaniny po separacji faz. Badania synchrotronowe wskazują z kolei, w jakim momencie krystalizacji PEO następuje rozdzielanie składników mieszaniny.

Struktura nadcząsteczkowa barwionych włókien polipropylenowych i mieszaniny polipropylenu z protonowaną polianiliną.

[H8] *Influence of Heat-Stabilization on Supramolecular Structure of Colored PP Fibres.*

Włókna formowane z izotaktycznego polipropylenu znajdują bardzo szerokie zastosowanie i obecnie stanowią pod względem wielkości produkcji trzeci surowiec włókienniczy świata. Począwszy od wyprodukowania pierwszych włókien aż do dnia dzisiejszego prowadzonych jest wiele badań nad ich strukturą nadcząsteczkową. W wyniku tych badań stwierdzono znaczne zróżnicowanie tej struktury pod wpływem zmian warunków formowania włókien i poddaniu ich dalszym procesom technologicznym (stabilizacja termiczna, rozciąganie). Znaczne zróżnicowanie struktury nadcząsteczkowej włókien polipropylenowych jest wynikiem dużej skłonności polipropylenu do tworzenia różnych odmian polimorficznych. Makrocząsteczki polipropylenu, tworzące prawo lub lewo skrętne helisy, mogą być ułożone względem siebie w różny sposób, tworząc parakrystaliczną strukturę mezofazową oraz trzy krystaliczne odmiany polimorficzne: jednooskową formę α , heksagonalną formę β i trójskośną odmianę γ . Każda z odmian powstaje w wyniku krystalizacji w określonych warunkach.

Włókna polipropylenowe, ze względu na swoją hydrofobowość, nie mogą być barwione tradycyjnymi metodami kąpielowymi. Barwienie tych włókien jest prowadzone w masie, podczas procesu formowania z pomocą pigmentów. Pigmenty zmieszane ze stopionym polipropylem znajdują się w objętości zestalającego się włókna i wpływają na przebieg procesu krystalizacji, a więc na strukturę włókien na różnych poziomach ich struktury hierarchicznej. Badania dotyczące oddziaływania barwników w procesie formowania włókien polipropylenowych, w szczególności zagadnienie ich lokalizacji w tworzywie włókna, nie były prowadzone w czasie publikacji omawianej pracy. Nie było wówczas także informacji na temat wpływu stabilizacji termicznej na strukturę nadcząsteczkową takich włókien.

W prezentowanej pracy przeprowadzono badania włókien polipropylenowych nie barwionych i barwionych trzema rodzajami barwników: czerwonym pigmentem chinakrydowym

Echt Rot E3B, niebieskim pigmentem ftalocyjanowym Błękit Pigmentowy B i niebieskim barwnikiem azowym HF4B. Struktura chemiczna tych barwników została podana w pracy. Włókna były formowane z zastosowaniem laboratoryjnego ekstrudera ślimakowego firmy Brabender. Mechanicznie rozdrobnione pigmenty mieszano z granulatem polipropylenu w ilości 0,5 % w stosunku do masy polimeru, bezpośrednio przed wsypaniem do zasobnika ekstrudera. Włókna wytłaczano ze stopu o temperaturze 250 °C do powietrza o temperaturze 20 °C z prędkością odbioru 1350 m/min. Po wytłoczeniu włókna w stanie nie naprężonym poddano przez 3 min. stabilizacji termicznej w strumieniu gorącego powietrza o temperaturze [°C]: 120, 130, 140, 150 i 160.

Szerokokątowa dyfrakcja rentgenowska WAXS wykazała, że we wszystkich włóknach nie barwionych oraz barwionych Błękitem Pigmentowym B i pigmentem HF4B obecna jest odmiana krystalograficzna α . Dla włókien niestabilizowanych, zarówno barwionych jak nie barwionych, stopień krystaliczności wynosił 0,47 – 0,51. Stabilizacja włókien nie barwionych powoduje wzrost krystaliczności do temperatury 140 °C. Dla najwyższych temperatur stabilizacji stopień krystaliczności był taki sam jak w temperaturze 140 °C. Stabilizacja włókien barwionych dla wszystkich zastosowanych barwników również powoduje wzrost stopnia krystaliczności, przy czym jego wartości są o ok. 10 % wyższe w porównaniu z krystalicznością odpowiednich włókien nie barwionych. Na dyfraktogramach włókien barwionych pigmentem Echt Rot E3B, oprócz pików krystalicznych charakterystycznych dla odmiany α , zaobserwowano charakterystyczny dla odmiany β pik pochodzący od płaszczyzn (300) tej odmiany. Zawartość formy β , określona współczynnikiem K Turnera-Jonesa²⁵, wynosiła ok. 0,06 i nie ulegała zmianie podczas stabilizacji włókien do temperatury 140 °C. Po stabilizacji włókien w temperaturach 150 °C i 160 °C forma β zanikała wskutek transformacji $\beta \rightarrow \alpha$, która zachodzi w przedziale temperatur 140 – 150 °C²⁶. Pigmenty chinakrydowe są bardzo efektywnymi nukleantami formy β polipropylenu. Dane literaturowe wskazują, że możliwe jest otrzymanie wartości współczynnika K na poziomie 0,8²⁷. Niska zawartość odmiany β we włóknach barwionych tym pigmentem wynika z dwóch przyczyn. Po pierwsze włókna formowane były w wysokiej temperaturze 250 °C, po drugie stosowano dużą prędkość formowania 1350 m/min. Kiedy temperatura stopu polimeru wzrasta, maleje zawartość formy β . Dla temperatur wyższych od 260 °C kryształy tej odmiany w ogóle nie powstają, mimo obecności nawet dużych zawartości pigmentu²⁷. W trakcie formowania włókien z dużą prędkością w krzepnącej strudze polimeru zachodzi szybki proces krystalizacji w polu sił rozciągają-

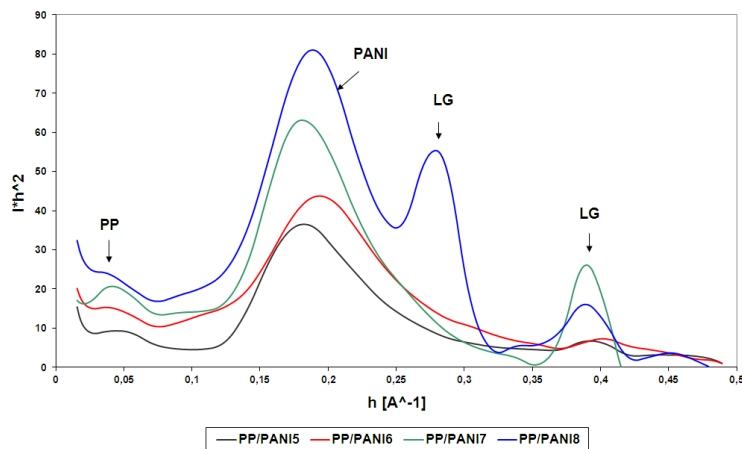
cych i ścinających. W tych warunkach obecność środków nukleujących ma niewielki wpływ na ten proces.

Krzywe małąkąowego rozpraszania promieni rentgenowskich SAXS, dla wszystkich badanych włókien, posiadają wyraźne maksimum interferencyjne związane ze strukturą lamelarną tych włókien. Analizę krzywych SAXS dokonano przy pomocy jednowymiarowych funkcji korelacji. Uzyskane wyniki pokazują niewielkie zmiany parametrów struktury lamelarnej włókien, wywołane ich stabilizacją termiczną. Stwierdzono, że dla włókien barwionych największe wartości wielkiego okresu i grubości lamel krystalicznych uzyskuje się po ich stabilizacji w temperaturze 120 °C.

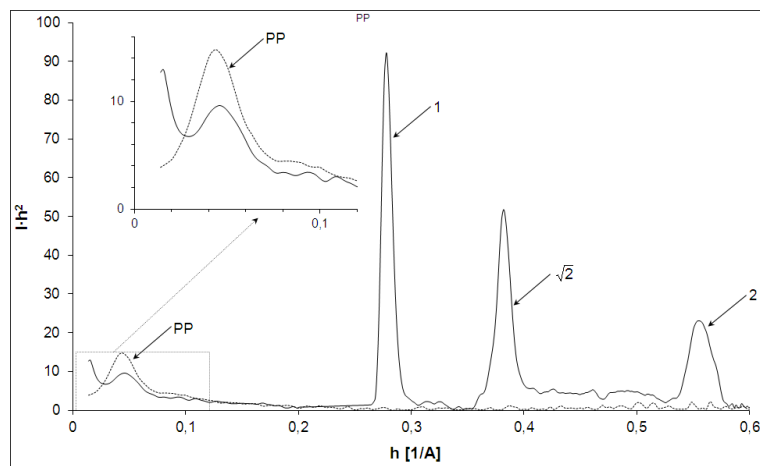
[H9] *Structure and conducting properties of thermoplastic composites of polypropylene and polyaniline protonated in solid state*

Rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami uwarunkowane jest istnieniem w badanej próbce niejednorodności gęstości elektronowych, które, w przypadku polimerów, są spowodowane po pierwsze istnieniem w nich obszarów o różnym stopniu uporządkowania makrocząstek, tzn. obszarów krystalicznych i amorficznych, po drugie obecnością różnych substancji, które poprawiają ich właściwości mechaniczne, termiczne, sorpcyjne itp. Teoria małąkąowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego SAXS została opracowana dla tzw. układów dwufazowych, składających się z dwóch rodzajów obszarów o różnych gęstościach elektronowych. Dla takich układów metoda SAXS umożliwia między innymi ocenę kształtu cząstek rozpraszających promieniowanie, wyznaczenie ich rozmiarów, masy i powierzchni właściwej. W przypadku układów polidispersyjnych możliwe jest wyznaczenie rozkładu rozmiarów cząstek. Dla typowych dla polimerów układów lamelarnych można, jak omówiono w poprzednich częściach autoreferatu, wyznaczyć wielki okres takiej struktury, grubość lamel krystalicznych i obszarów amorficznych, ich udziały objętościowe oraz grubość warstwy przejściowej między obszarami krystalicznymi a obszarami amorficznymi. Powstawanie wciąż nowych, często wieloskładnikowych materiałów polimerowych powoduje, że z punktu widzenia niejednorodności gęstości elektronowej, przestają one być układami dwufazowymi, a stają się układami wielofazowymi. W badaniach SAXS takich układów można zaobserwować wiele nowych efektów, których interpretacja przekracza ramy klasycznej teorii dla układów dwufazowych.

Przykładem układu wielofazowego jest, badana w omawianej pracy, mieszanina polipropylenu (PP) i protonowanej polianiliny (PANI). Szczegóły dotyczące składników mieszaniny, jej składu i sposobu otrzymania opisano w omawianej pracy. Badano mieszaninę bez dodatku komatybilizatora i z komatybilizatorem, którym był galusan laurylu (LG). Bez dodatku komatybilizatora PP i PANI są słabo mieszalne. Na krzywych SAXS takich mieszanin obserwuje się efekty interferencyjne związane jedynie z budową lamelarną PP. Nie obserwuje się rozpraszania od PANI ze względu na duże rozmiary domen tego składnika, przekraczające rozdzielczość stosowanej do badań kamery SAXS. Zastosowanie komatybilizatora poprawia znacznie mieszalność składników mieszaniny i powoduje zmniejszenie się rozmiarów domen PANI. Przykład krzywej SAXS dla mieszaniny PP/PANI z dodatkiem komatybilizatora LG przedstawia Rys. 15. Na krzywej, oprócz pików odpowiadających strukturze lamelarniej PP, występuje kilka innych efektów interferencyjnych, których pochodzenie związane jest z pozostałymi składnikami badanego układu.



Rys. 15 Krzywe SAXS dla mieszanin PP/PANI zawierających komatybilizator LG



Rys. 16 Porównanie krzywych SAXS dla czystego PP i PP zawierającego 20 % wag. LG

Aby rozpoznać przyczynę powstania obserwowanych maksimum, zbadano próbkę PP, zawierającą 20 % wagowych LG. Na krzywej SAXS tej próbki (Rys. 16) zaobserwowano, poza rozpraszaniem od PP, sekwencję trzech pików. Ponieważ dla czystego PP nie obserwuje się tych pików, ich pochodzenie należy przypisać obecności LG. Stosunek położenia kątowych pików na Rys. 16 wynosi $1 : \sqrt{2} : 2$, co wskazuje, że domeny LG uporządkowane są w matrycy PP, tworząc

zastosowania komatybilizatora PP i PANI są słabo mieszalne. Na krzywych SAXS takich mieszanin obserwuje się efekty interferencyjne związane jedynie z budową lamelarną PP. Nie obserwuje się rozpraszania od PANI ze względu na duże rozmiary domen tego składnika, przekraczające rozdzielczość stosowanej do badań kamery SAXS. Zastosowanie komatybilizatora poprawia znacznie mieszalność składników mieszaniny i powoduje zmniejszenie się rozmiarów domen PANI. Przykład krzywej SAXS dla mieszaniny PP/PANI z dodatkiem komatybilizatora LG przedstawia Rys. 15. Na krzywej, oprócz pików odpowiadających strukturze lamelarniej PP, występuje kilka innych efektów interferencyjnych, których pochodzenie związane jest z pozostałymi składnikami badanego układu.

prostą sieć sześcienną. Położenia kątowe dwóch pierwszych pików serii odpowiadają położeniom podobnych pików, obserwowanych na Rys. 15 dla mieszaniny PP/PANI, co oznacza, że również w tej mieszaninie domeny LG są mniej lub bardziej uporządkowane w sieć sześcienną. Pozostały, szeroki pik na Rys. 15, występujący dla wartości wektora rozpraszania $h \approx 0,2$, należy przypisać rozpraszaniu od domen PANI. Ze względu na jego dalekie położenie na krzywej SAXS należy pik ten wiązać z interferencją wewnątrz domen PANI. Zakładając kulisty kształt tych domen, z wartości położenia maksimum, można oszacować ich rozmiar na ok. 3,2 nm.

Wykorzystanie metod WAXS i SAXS w omawianej pracy miało na celu zbadanie korelacji parametrów opisujących strukturę nadcząsteczkową badanych mieszanin z ich przewodnictwem elektrycznym. Na podstawie badań WAXS stwierdzono, że mieszanina posiadająca najmniejsze rozmiary krystalitów PP posiadała największy współczynnik przewodnictwa. Prawdopodobnie obecność krystalitów o małych rozmiarach sprzyja tworzeniu przez PANI ścieżek przewodnictwa.

Podsumowanie

W cyklu publikacji „*Krystalizacja w układach polimerowych – badania metodami szerokokątowej (WAXS) i małokątowej (SAXS) dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego*” przedstawiłem wyniki badań procesu krystalizacji liniowych polimerów: polietylenu wysokiej gęstości, poli(tlenku etylenu) i polipropylenu, uzyskane przy pomocy wymienionych metod dyfrakcyjnych, m.in. z zastosowaniem promieniowania synchrotronowego. Tematyka badań, bardzo aktualna i ważna ze względu na stały postęp w zakresie wytwarzania i przetwarzania polimerów, stanowi jedno z głównych zagadnień we współczesnej fizyce polimerów. Wyniki osiągnięte w omawianym cyklu badań to przede wszystkim:

- wykazanie roli metastabilnej fazy heksagonalnej w procesie izotermicznej krystalizacji polietylenu poprzez zaobserwowanie w czasie rzeczywistym mechanizmu „wzrostu przez pogrubianie”;
- dokonanie oceny wpływu temperatury krystalizacji na rozrzut grubości lamel krystalicznych w trakcie ich formowania;
- opracowanie metody analizy funkcji korelacyjnej w celu otrzymania rzeczywistego przebiegu zmian krystaliczności liniowej w synchrotronowych badaniach w czasie rzeczywistym;

- wykorzystanie opracowanej metody do zbadania krystalizacji mieszaniny dwóch polietylenów o różnej długości sekwencji łańcuchów zdolnych do krystalizacji;
- zbadanie stanu agregacji grup jonowych w jonomerach w zależności od temperatury, zawartości grup jonowych i rodzaju kationu zobojętniającego, w tym zaobserwowanie procesu klasteryzacji tych grup w temperaturach wyższych od temperatury zeszklenia jonomeru;
- dokonanie oceny wpływu zawartości jonomeru styrenowego w mieszaninie z PEO na stopień krystaliczności i rozmiary krystalitów PEO;
- zbadanie stopnia separacji składników mieszaniny PEO/jonomer styrenowy i umiejscowienie w niej składnika amorficznego;
- określenie, na podstawie badań synchrotronowych, przedziału temperatur, w którym następuje separacja składników mieszaniny wywołana krystalizacją PEO;
- zbadanie wpływu struktury nadcząsteczkowej wielofazowego układu PP/PANI/LG na jego przewodnictwo elektryczne.

Literatura

1. Hoffman J. D., Davis G. T., Lauritzen J. I. w *Treatise on Solid State Chemistry*, red. Hannay N. B., vol.3, Plenum Press, New York, 1976.
2. Sadler D. M., *Nature* 326, (1987) 174.
3. Sadler D. M., Gilmer G. H., *Phys. Rev. B* 38 (1988) 5684.
4. Strobl G., *Acta Polymerica* 50 (1999) 214.
5. Strobl G., *Eur. Phys. J.* E3 (2000) 165.
6. Bassett, G.C., *Polymer* 17 (1976) 460.
7. Hikosaka M., Rastogi S., Keller A., Kawabata H. J., *Macromol. Sci. Phys.* B31 (1992) 87.
8. Flory P. J., Vrij A., *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3548.
9. Keller A., Hikosaka M., Rastogi S., Toda A., Barham P., Goldbeck-Wood G., *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 2579.
10. Tracz A., Kucinska I., Jeszka J.K., *Polymer* 47 (2006) 7251.
11. Ruland W., *Coll. Polym. Sci.* 255 (1977) 417.
12. Stribeck N., Ruland W., *J. Appl. Cryst.* 11 (1978) 535.
13. Stribeck, N., *Coll. Polym. Sci.* 271 (1993) 1007.
14. Ivanov D. A., Bar G., Dosiere M., Koch M. H. J., *Macromolecules* 41 (2008) 9224.
15. Vonk C. G., *J. Appl. Cryst.* 6 (1973) 81.
16. Strobl G., Schneider M., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 18 (1980) 1343.
17. Runt, J. P., w *Polymer Blends*, red. Paul D. R. & Bucknall C. B., Wiley, New York, 2000.
18. Eisenberg A., Hird B., Moore R. B., *Macromolecules* 23 (1990) 4098.
19. Hindeleh A. M., Johnson D. J., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 4 (1971) 259.
20. Rabiej M., *Polimery* 48 (2003) 288.
21. Nishi T., Wang T. T., *Macromolecules* 8 (1975) 909.
22. Permwansa K. P., Thakur A., Karikari E. K., Khan I. M., *Macromolecules* 32 (1999) 1910.
23. Van Krevelen D.W., *Properties of Polymers*, wyd. 3 Elsevier, Amsterdam, 1997.

24. Aliotta F., Macro G. D., Pieruccini M., *Physica A* 298 (2001) 266.
 25. Turner-Jones A., Aizlewood J. M., Becket A. R., *Makromol. Chem.* 75 (1964) 134.
 26. Garbarczyk J., Sterzyński T., Paukszta D., *Polym. Commun.* 30 (1989) 153.
 27. Fujiyama M., Kawamura Y., Wakino T., Okamoto T., *J. Appl. Polym. Sci.* 36 (1988) 985.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

5. a Staże w zagranicznych ośrodkach naukowych

W okresie swojej działalności przebywałem w kilku ośrodkach naukowo-badawczych o światowej renomie w dziedzinie badań struktury polimerów, wykorzystujących w tych badaniach m.in. dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego:

Belgia	Uniwersytet Leuven, 1990r., 1 tydzień
Francja	Laboratoire Leon Brillouin, 1993r., 1 tydzień
Brazylia	National Synchrotron Light Laboratory, 1996r., 1 tydzień
Austria	Montanuniversität Leoben, 2000r., 1 tydzień
Belgia	Uniwersytet Leuven, 2001r., 2 miesiące
Belgia	Uniwersytet Leuven, 2003r., 1 tydzień

5. b Wyróżnienia wynikające z prowadzenia badań naukowych

- 1999 – Brązowy Krzyż Zasługi
 2001 – Nagroda indywidualna Rektora Akademii Techniczno-Humanistycznej
 2005 – Nagroda indywidualna Rektora Akademii Techniczno-Humanistycznej
 2007 – Nagroda indywidualna Rektora Akademii Techniczno-Humanistycznej
 2008 – Nagroda indywidualna Rektora Akademii Techniczno-Humanistycznej
 2009 – Nagroda indywidualna Rektora Akademii Techniczno-Humanistycznej

5. c Działalność recenzencka

Recenzowałem artykuły naukowe dla następujących czasopism naukowych (z Listy Filadelfijskiej):

- Polymer* – 1
Langmuir - 1
Radiation Physics and Chemistry - 1
Plasma Chemistry and Plasma Processing - 1
Fibres and Textiles In Eastern Europe – 3

Ponadto wykonałem 1 recenzję projektu badawczego dla Czeskiej Fundacji Nauki (*The Czech Science Foundation*).

5. d Udział w projektach badawczych

Po uzyskaniu doktoratu brałem (lub biorę) udział w realizacji 3 międzynarodowych i 13 krajowych projektów badawczych.

Projekty międzynarodowe:

- 1) Projekt badawczy polsko-flamandzki Nr 99/23 „*Morphology-properties relations in homogeneous copolymers of ethene and 1-alkenes. Modulating polymer properties by chain microstructure and thermally induced superstructures*” – termin realizacji: 01. 01. 2000 - 31.12.2002
- 2) Projekt BIOCELSOL „*Biotechnological process for manufacturing cellulosic products with added value*”, realizowany w ramach 6 PR Unii Europejskiej – termin realizacji: 01. 04. 2004 – 31. 03. 2007
- 3) Projekt MEMSTENT „*Polimerowe chirurgiczne systemy resorbowalne z pamięcią kształtu*”, realizowany ze środków Unii Europejskiej w ramach programu „Innowacyjna Gospodarka”, nr umowy o dofinansowanie POIG.01.03.01-00-123/08-03 - termin realizacji: 01. 04. 2009 r. – 30. 09. 2013 r.

Szczegółowe dane dotyczące składu konsorcjów, realizujących powyższe projekty, znajdują się w pkt. III E Załącznika 6.

Projekty krajowe:

- 1) Projekt badawczy Nr 3 T09B 071 11 „*Właściwości włókien przewodzących prąd elektryczny formowanych z pochodnych polianiliny*” – Wykonawca – termin realizacji: 01.08.1996 – 31.12.1998
- 2) Projekt badawczy Nr 3 T09B 082 11 „*Struktura i własności mieszanin (blend) oligomerów ciekłokrystalicznych z PE i PP*” – Wykonawca – termin realizacji: 01.09.1996 – 28.02.1999
- 3) Projekt badawczy Nr 3T09B10212 „*Wpływ stabilizacji termicznej na strukturę nadcząsteczkową i wybrane własności włókien polipropylenowych*” – Wykonawca, termin realizacji: 01. 01. 1997r. – 30. 06. 1998r.
- 4) Projekt badawczy Nr 7 T08E 035 13 „*Identyfikacja włókien przeobrażonych termicznie*” – Główny Wykonawca 1 – termin realizacji: 01.07.1997 – 31.12.1999
- 5) Projekt badawczy Nr 7 T08E 034 14 „*Badanie mechanizmu biomineralizacji włókien wełnianych uwzględniające wpływ krzemionki koloidalnej oraz metali ciężkich w zmiennych warunkach pH*” – Wykonawca, termin realizacji: 01. 03. 1998r. – 31. 01. 2001r.

- 6) Projekt badawczy Nr 7 T08E 04716 „*Odwzorowania zwięzające i wymiar uogólniony w badaniu struktury i morfologii polimerów w stanie stałym*”, termin realizacji: 01. 03. 1999 – 28. 02. 2002, Główny Wykonawca 2
- 7) Projekt badawczy Nr 7 T08E 009 17 „*Badanie struktury celulozy bakteryjnej*” – Wykonawca, termin realizacji: 01. 08. 1999r. – 31. 03. 2002r.
- 8) Projekt badawczy Nr 7 T08E 069 18 „*Struktura włókien polipropylenowych formowanych z dodatkiem środków nukleujących*” – Główny wykonawca 2, termin realizacji: 01. 01. 2000r. - 30.06.2002
- 9) Projekt badawczy Nr 7 T08E 070 18 „*Badania struktury nadcząsteczkowej i własności mechanicznych folii polisiloksanouretanomocznikowych*” – Główny wykonawca 2, termin realizacji: 01. 01. 2000r. - 31.12. 2002r.
- 10) Projekt badawczy Nr 7 T08E 048 21 „*Mechanizm wiązania nowoczesnych barwników (opartych o nietoksyczne pochodne benzydyny) z włóknami naturalnymi*” – Główny wykonawca 3, termin realizacji: 01. 09. 2001r. – 31. 12. 2002r.
- 11) Projekt badawczy Nr 7 T08E 027 20 „*Morfologia i własności jednorodnych kopolimerów etenu i 1-alkenów*” – Główny wykonawca 2, termin realizacji: 01. 04. 2001r. - 30. 09. 2003r.
- 12) Projekt badawczy Nr 4 T08E 082 25, „*Włókna alginianowe do celów medycznych*”- Wykonawca 2 termin realizacji: 01. 11. 2003r. – 30. 09. 2006r.
- 13) Projekt badawczy zamawiany „*Nanostruktura włókien otrzymanywanych z nanokompozytów molekularnych*” – Wykonawca, termin realizacji: 10. 12. 2003 r. – 30. 09. 2006 r.

5. e Publikacje

Całkowita liczba publikacji: **74 (59 po doktoracie)**

W bazie Journal Citation Reports (JCR): **41 (36 po doktoracie)**

Rozdział w monografii „*Jonomery. Struktura, właściwości i zastosowanie*”, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, 2010r.

Ogólna liczba cytowań: **195**

Liczba cytowań bez autocytowań: **167**

z czego dwie prace były cytowane 16 razy i jedna 12 razy.

Indeks Hirscha: **h = 7**

Sumaryczny *impact factor*: **31,291**

Stan na dzień 24. 07. 2013 r., według bazy ISI Web of Science.

Spis publikacji po uzyskaniu stopnia naukowego doktora jest zawarty w Załączniku 6.

5. f Uczestnictwo w konferencjach naukowych

Organizacja konferencji:

Od 25 lat Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych, w którym jestem zatrudniony na stanowisku adiunkta, organizuje cyklicznie konferencje naukowe pod nazwą *International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure XIPS*. W konferencjach tych bierze udział kilkadziesiąt osób z kilkunastu krajów świata. Byłem członkiem komitetu organizacyjnego 5 takich konferencji, odbywających się w latach 1998, 2001, 2004, 2007 i 2010. Obecnie uczestniczę w komitecie organizacyjnym następnej takiej konferencji, która odbędzie się w Zakopanem w dniach 9 – 12 grudnia br.

Referaty wygłoszone samodzielnie:

- *Małokątowe badania rentgenowskie (SAXS) stanu agregacji grup jonowych w jonomerach styrenowych*. XLI Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 14-18. 09. 1998
- *Struktura nadcząsteczkowa celulozy bakteryjnej*. Posiedzenie Komitetu Nauki o Materiałach Polskiej Akademii Nauk, Bielsko-Biała, 2001 r.
- *Time-resolved SAXS study of crystallization and melting behaviour of high density polyethylene*. XLIV Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 27-28. 06. 2002
- *Time-resolved SAXS studies of structure development in polyethylene during isothermal crystallization*. Workshop on Polymer Crystallization, Leuven, Belgium, March 13-14, 2003

Ponadto po doktoracie uczestniczyłem osobiście w 25 międzynarodowych i 12 krajowych konferencjach naukowych. Lista prezentowanych referatów została zamieszczona w Załączniku 6.

6. Przebieg pracy naukowej

6. a Okres przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

Bezpośrednio po uzyskaniu dyplomu magisterskiego na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach w roku 1981 (praca magisterska pt. „*Zastosowanie formalizmu Mori do badania funkcji korelacji prędkości kątowej molekuł w cieczach*” napisana pod kierunkiem doc. dr hab. Edwarda Kluka), zostałem zatrudniony w Instytucie Włókienniczym Filii Politechniki Łódzkiej w Bielsku-Białej w pracowni rentgenowskiej tego Instytutu.

Z tą samą jednostką organizacyjną, przekształconą w latach późniejszych w Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej, kierowaną przez prof. zw. dr hab. inż. Andrzeja Włochowicza, a następnie przez prof. ATH dr hab. Jarosława Janickiego, jestem związany przez cały okres mojej pracy zawodowej, kolejno na etatach fizyka, kierownika pracowni rentgenowskiej, starszego asystenta i adiunkta. W strukturze organizacyjnej Instytutu pracuję w Zakładzie Fizyki i Badań Strukturalnych kierowanym przez prof. ATH dr hab. inż. Stanisława Rabieja. Od września 1981 r. do września 1982 r. odbyłem służbę wojskową obowiązującą absolwentów wyższych uczelni.

Po odbyciu służby wojskowej i powrocie do pracy w Instytucie zostałem włączony w prace badawcze prowadzone w pracowni dyfraktometrii rentgenowskiej, dotyczące głównie problematyki oceny budowy polimerów i włókien na poziomie komórki elementarnej i struktury nadcząsteczkowej. W tym okresie, pod kierunkiem prof. Włochowicza, wspólnie z Jarosławem Janickim i Stanisławem Rabiejem (obecnie profesorami ATH), w późniejszym okresie także z dr Ryszardem Kwiatkowskim, przystąpiliśmy do wdrażania metody małokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS) w badaniach polimerów. Pierwsze pomiary tą techniką zostały wykonane przy pomocy kamery z kolimacją szczelinową firmy Rigaku. Dzięki przychylności prof. Vonka z Katolickiego Uniwersytetu w Leuven (Belgia), otrzymaliśmy program komputerowy do analizy krzywych SAXS, co pozwoliło na wykonywanie badań na poziomie nie odbiegającym od innych ośrodków naukowych na świecie.

Pierwsze badania metodą SAXS, w które byłem zaangażowany, dotyczyły badania porowatości włókien węglowych oraz wpływu barwników na strukturę nadcząsteczkową włókien polipropylenowych i poliamidowych barwionych w masie. Wyniki prac zostały opublikowane w czasopiśmie *Acta Polymerica i Die Angewandte Makromolekulare Chemie*.

Metoda SAXS jest szczególnie przydatna w badaniach morfologii kopolimerów, w których wskutek niekompatybilności poszczególnych bloków kopolimeru, następuje ich separacja i agregacja w domeny o kształcie kul, cylindrów lub lamel. W zależności od budowy makrocząsteczki kopolimeru, jego składu, temperatury i szeregu innych czynników, domeny organizują się przestrzennie, tworząc makrosieć, której typ (sześcienna, heksagonalna, lamelarna, gyroid) może być badana właśnie metodą SAXS. W swojej działalności naukowej przeprowadziłem badania kopolimerów multiblokowych styren – węglan bisfenolu A oraz gwiazdzistych kopolimerów blokowych (ang. *star block copolymer*) styren- epoksydowany butadien. W przypadku pierwsze-

go typu kopolimerów stwierdzono, że przy zawartości 0,34 i 0,47 części wagowych węglanu bisfenolu A tworzy się makrosieć domen tego składnika, typu sześciennego centrowanego na ścianach. Dla zawartości 0,767 części wagowych węglanu jego domeny tworzą sieć lamelarną. Wyznaczono także odległości między domenami. W badaniach SAXS kopolimeru gwiaździstego stwierdzono, że przed epoksydacją bloków butadienowych separacja jego bloków prowadziła do struktury lamelarnej. W miarę wzrostu stopnia epoksydacji butadienu w kopolimerze struktura ta zanikała, stawała się bardziej jednorodna, separacja składników kopolimeru zanikała. Uzyskane wyniki zostały opublikowane w czasopismach *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* oraz *Colloid and Polymer Science*.

Przeprowadziłem także pierwsze w swojej działalności prace badawcze dotyczące procesu krystalizacji polimerów. Zbadałem proces krystalizacji polietylenu (PE) w mieszaninie z poli(metakrylanem metylu) (PMMA) w warunkach, w których makrocząsteczki łańcuchowe PE tworzyły wzajemnie przenikającą się sieć z łańcuchami PMMA (ang. *interpenetrating polymer network*). Wyniki badań zostały opublikowane w czasopiśmie *Journal de Physique IV*. Wykonałem także badania wpływu temperatury krystalizacji na polimorfizm i strukturę nadcząsteczkową poliamidu 6.10.

W 1987 r. po raz pierwszy zetknąłem się z jonomerami, tzn. polimerami, których właściwości zależą od oddziaływań jonowych występujących w pewnych mikroobszarach tych polimerów (w agregatach jonowych: multipletach i klasterach). Zrozumienie zależności pomiędzy budową chemiczną, morfologią i właściwościami fizycznymi jonomerów przyczynia się do coraz szerszego i zupełnie nowego zastosowania tej interesującej i wiele obiecującej grupy polimerów. Z tych też względów badania morfologii jonomerów stały się jednym z głównych moich zainteresowań naukowych. Pierwsze badania w tym zakresie dotyczyły kopolimerów styrenu z akrylanem cynku, otrzymanych przez dr Adama Gronowskiego, pracującego wówczas na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Wykorzystując zarówno metody WAXS i SAXS jak i spektroskopię w podczerwieni zbadałem stan agregacji grup jonowych, wyznaczyłem rozmiary multipletów i zależność tych rozmiarów od zawartości składnika jonowego. Wyniki badań zostały opublikowane w prestiżowym czasopiśmie *Polymer*. W późniejszym okresie przeprowadziłem także badania wpływu temperatury na stan agregacji w tych jonomerach oraz jonomerach zawierających akrylany niklu i kobaltu. Uzyskane wyniki stały się podstawą mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej „*Badania struktury nadcząsteczkowej jonomerów styren –*

akrylan Co(II), Ni(II), Zn(II) metodami rentgenowskimi”, napisanej pod kierunkiem prof. Andrzeja Włochowicza. Na realizację rozprawy uzyskałem grant promotorski. Rozprawa została obroniona na Wydziale Matematyczno-Fizycznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach 15 stycznia 1997 r.

Przed uzyskaniem stopnia doktora wykonałem także badania innego, ciekawego typu jonomeru jakim był kopolimer tereftalanu etylenu i kwasu sulfotereftalowego, zobojętnionego kationami potasu (K^+). W odróżnieniu od badanych jonomerów styrenowych, ten rodzaj jonomeru zawiera matrycę polimerową zdolną do krystalizacji. W związku z tym przeprowadziłem obszernie badania wpływu zawartości składnika jonowego oraz temperatury na krystalizację i proces topnienia poli(tereftalanu etylenu). Wyniki zostały opublikowane w *Journal of Macromolecular Science – Physics*. Pozytywna recenzję tej pracy napisał jeden z największych autorytetów naukowych w dziedzinie krystalizacji polimerów prof. Phillip H. Geil z University of Illinois, autor monografii „*Polymer Single Crystals*”.

Za osiągnięcia w zakresie wykorzystania metod rentgenowskich w badaniach polimerów i włókien zespół, w którego pracach uczestniczyłem, kierowany przez prof. Andrzeja Włochowicza, uzyskał w 1993 r. nagrodę I stopnia Ministra Edukacji Narodowej.

W 1994 r. przyczyniłem się w znaczącym stopniu do sporządzenia wniosku do programu SEZAM Fundacji Na Rzecz Nauki Polskiej, który po przejściu procedury konkursowej uzyskał finansowanie. Z programu tego został zakupiony nowoczesny dyfraktometr SWAX firmy MBraun (Austria), wyposażony w zmodyfikowaną kamerę Kratky’ego z rejestracją promieniowania rentgenowskiego przy pomocy liniowych liczników pozycyjnie czułych.

Przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora uczestniczyłem w ponad dwudziestu międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych. Najcenniejszy dla mojego dalszego rozwoju naukowego był udział w konferencjach pod nazwą „*International Conference on Small-angle Scattering, SAS*”, dotyczących zastosowań małokątowego rozpraszania: światła (SALS), promieniowania rentgenowskiego (SAXS) i neutronów (SANS). Przed doktoratem brałem udział w trzech konferencjach: SAS’90 w Leuven (Belgia), SAS’93 w Saclay (Francja) i SAS’96 Campinas (Brazylia).

6. b Okres po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Po doktoracie kontynuowałem zainteresowania związane z jonomerami, a konkretnie rozpocząłem badania mieszanin poli(tlenku etylenu) z jonomerami styrenowymi zubożonymi kationami litu, cezu, potasu i sodu. Do współpracy przy syntezie jonomerów i przygotowaniu mieszanin o różnym składzie pozyskałem dr Kazimierę Suchocką-Gałaś z Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Prace kontynuowałem systematycznie przez wiele lat, a uzyskane wyniki stały się ważną częścią mojej pracy habilitacyjnej i zostały omówione w punkcie 4b niniejszego autoreferatu.

Otrzymywanie mieszanin polimerowych, badanie ich własności, w tym struktury nadcząsteczkowej, stanowi istotne zagadnienie obecne w pracach Instytutu, w którym pracuję, dlatego tematyką tą w swej działalności naukowej zajmuję się od wielu lat. Jest to problematyka ciągle aktualna, obecna w polu zainteresowań wielu ośrodków naukowych na świecie, jednakże trudna ze względu na to, że mieszaniny polimerowe są układami wielofazowymi, dla których wyniki badań metodami dyfrakcji rentgenowskiej, choć niezbędne dla poznania struktury mieszanin, są często trudne do interpretacji. W swojej pracy badałem strukturę nadcząsteczkową mieszanin polipropylenu i poliamidu 6, tzn. dwóch polimerów semikrystalicznych. Badałem mieszaniny polipropylenu z estrami maleinowymi i bardzo ciekawą, z punktu widzenia morfologii i potencjalnych zastosowań, mieszaninę polipropylenu i protonowanej polianiliny. Wyniki badań tej ostatniej mieszaniny włączyłem do mojej rozprawy habilitacyjnej i omówiłem w punkcie 4b autoreferatu. Ciekawe rezultaty przyniosły badania mieszanin polipropylenu (PP) i polietylenu niskiej gęstości (LDPE) z kauczukiem etylenowo-propylenowo-dienowym (EPDM), wykonane we współpracy z profesorami Ludomirem Ślusarskim i Dariuszem Bielińskim z Politechniki Łódzkiej. Zaobserwowana została różnica w krystalizacji LDPE i PP w matrycy kauczukowej, wywołana głównie przez zjawisko kokrystalizacji merów propylenowych EPDM do krystalitów PP. W przypadku mieszanin LDPE/EPDM zjawisko kokrystalizacji nie występowało.

W latach 2000 – 2002 brałem udział w polsko-flamandzkim projekcie badawczym „*Morphology-properties relations in homogeneous copolymers of ethene and 1-alkenes. Modulating polymer properties by chain microstructure and thermally induced superstructures*”. W ramach projektu odbyłem jeden dłuższy (2 miesięczny) i jeden krótszy (1 tygodniowy) staż naukowy w Laboratory of Macromolecular and Structural Chemistry, Catholic University of Leuven (Belgia), kierowanym przez prof. Harry Reynaersa. Zostało mi wówczas powierzone badanie

procesów krystalizacji i topnienia polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) i jego mieszanin z jednorodnym kopolimerem etylen – 1- okten. Synchrotronowe badania rentgenowskie zostały przeprowadzone w ośrodku naukowo-badawczym HASYLAB-DESY w Hamburgu. Udział w tych badaniach i osiągnięte przeze mnie wyniki uważam za jedne z najważniejszych w mojej karierze naukowej, dlatego włączyłem je do przedstawionej rozprawy habilitacyjnej i omówiłem w punkcie 4b autoreferatu.

Ciekawym tematem, podjętym we współpracy z dr Marią Dębowską z Instytutu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Wrocławskiego, było zagadnienie korelacji wyników badań uzyskanych dla polimerów metodą spektroskopii anihilacji pozytonów (PALS) i metodą SAXS. Podstawą możliwości porównania tych metod jest to, że obie pozwalają identyfikować obszary o różnych gęstościach elektronowych. Stermalizowany w materii pozyton może anihilować ze stanu swobodnego lub stanu związanego z elektronem – pozytu. Pozyt może występować w dwóch stanach spinowych: para- (p-Ps), w którym spiny pozytonu i elektronu są antyrównoległe i orto- (o-Ps) o spinach równoległych. Czas życia pozytonu w p-Ps wynosi 125 ps, anihiluje on ze swoim elektronem niezależnie od otoczenia, w którym się znajduje. o-Ps żyje znacznie dłużej, stąd jego obecność uwidacznia pojawianie się w widmie czasu życia pozytonów składowych większych od 0,5 ns. Z reguły czas ten jest mniejszy od 142 ns, a to z powodu anihilacji pozytonu w o-Ps poprzez reakcję „*pick-off*”, czyli anihilację z obcym elektronem otoczenia. Pozyt nie tworzy się w materiałach o dużej gęstości elektronowej takich jak metale lub półprzewodniki. Może natomiast powstawać w materiałach porowatych i takich jak polimery, w obszarach amorficznych których istnieją tzw. objętości swobodne, wynikające z mniejszego niż w obszarach krystalicznych upakowania makrocząsteczek polimeru. Widmo czasu życia pozytonów zawiera zatem głównie trzy składowe: pochodzącą od anihilacji pozytonu w stanie swobodnym, pochodzącą od anihilacji p-Ps i pochodzącą od anihilacji pozytonu w procesie „*pick-off*” o-Ps zlokalizowanego w objętości swobodnej. Analiza tej ostatniej składowej (oznaczanej najczęściej jako τ_3) jest wykorzystywana w badaniach polimerów techniką PALS. Porównanie tej metody i metody SAXS zostało przeprowadzone dla szeregu, przygotowanych specjalnie pod kątem zróżnicowanej morfologii, próbek polipropylenu (PP) i poliamidu 6 (PA6). Dla PP, którego stopień krystaliczności zmieniał się w przedziale 0,41 – 0,53, a grubość lamel krystalicznych w przedziale 4,2 – 12,3 nm, zaobserwowano zmniejszanie się wartości składowej τ_3 i wartości jej natężenia I_3 wraz ze wzrostem krystaliczności i grubości lamel, co należy wiązać ze zmniejszaniem się zawartości obsza-

rów amorficznych, w których o-Ps się tworzy. W badaniach PA6 zaobserwowano dodatkowo wpływ polimorfizmu form krystalograficznych tego polimeru na widmo PALS. Dla próbki posiadającej dużą zawartość odmiany krystalicznej γ wartość składowej τ_3 i jej natężenia była znacznie wyższa niż w próbce zawierającej znikomy udział tej odmiany. Obserwacje te należy wiązać z mniejszą gęstością odmiany γ w porównaniu z odmianą α PA6. W badaniach PA6 zaobserwowano także korelację pomiędzy zmianami wartości składowej τ_3 i grubości granicy między obszarami amorficznymi i krystalicznymi tego polimeru, wyznaczaną metodą SAXS.

Jak zaznaczyłem na początku omawiania przebiegu mojej pracy naukowej, pracuję w jednostce badawczej wywodzącej się z Instytutu Włókienniczego, dlatego przez cały okres mojej działalności zaangażowany byłem w badania metodami rentgenowskimi WAXS i SAXS włókien, zarówno sztucznych jak i naturalnych. W tym syntetycznym opracowaniu nie ma miejsca na szczegółowe omówienie tego zakresu mojej działalności. Zaznaczę jedynie, że po doktoracie przeprowadziłem m. in. badania struktury nadcząsteczkowej nowej generacji włókien polipropylenowych, otrzymanych z mieszanin z amorficznym poliestrem oraz elastomerami, a także wpływu barwników i antypirenow na tę strukturę. Wiele z tych badań inicjowałem, jak na przykład badania wpływu glinokrzemianów warstwowych (montmorylonitu) na krystalizację matrycy polimerowej w nanokompozytowych włóknach polipropylenowych i poliamidowych.

Spośród przeprowadzonych przeze mnie badań włókien naturalnych za ważne uważam wyniki dotyczące badań metodą SAXS włókien wełnianych. Tworzywem włókna jest białko włóknotwórcze – keratyna, która przyjmuje trzy rodzaje konformacji: heliakalną, rektalną i globularną. W objętości włókna wełnianego występują obszary uporządkowane – mikrofibryle, składające się z łańcuchów polipeptydowych o konformacji helikoidalnej i rektalnej oraz obszary nieuporządkowane – matryca, zbudowane z łańcuchów o konformacji globularnej. Dyfraktogram SAXS keratyny zawiera refleksy równikowe, odpowiadające odległościom 8,2 nm, 3,9 nm, 2,7 nm oraz refleksy południkowe 6,6 nm, 4,2 nm i 2,8 nm. Refleksy równikowe opisują rozmieszczenie mikrofibryl w matrycy oraz organizację protofibryl w mikrofibrylach, zaś refleksy południkowe są odbiciem okresowych zmian gęstości elektronowej wzdłuż osi włókna. Rejestracja refleksów małokątowych keratyny jest bardzo trudna, ze względu na małą różnicę gęstości elektronowych między mikrofibrylami i matrycą, stąd metoda SAXS jest rzadko stosowana w takich badaniach. Poprzez staranne przygotowanie próbek i umiejętne wykorzystanie możliwości badawczych stosowanej aparatury wszystkie opisane powyżej refleksy zostały przeze mnie

zarejestrowane (są to jedyne, wg mojej wiedzy, tego typu badania w Polsce). Pozwoliło to na zbadanie wpływu kwasu ortokrzemowego na proces żółknięcia włókien wełnianych oraz zmian ich struktury pod wpływem barwników azowych. Wyniki tych badań były prezentowane na najważniejszej konferencji wełniarskiej pod nazwą 10th International Wool Textile Research Conference, November 26 – December 1, 2000 Aachen oraz opublikowane w czasopiśmie *Textile Research Journal*.

W latach 2004 – 2007 uczestniczyłem w projekcie BIOCELSOL „*Biotechnological process for manufacturing cellulosic products with added value*”, realizowanym w ramach 6 PR Unii Europejskiej. W projekcie tym wykonywałem metodą WAXS badania włókien celulozowych nowej generacji na różnych etapach procesu ich wytwarzania. W ostatnich czterech latach uczestniczyłem w projekcie MEMSTENT „*Polimerowe chirurgiczne systemy resorbowalne z pamięcią kształtu*”, realizowanym ze środków Unii Europejskiej w ramach programu „Innowacyjna Gospodarka”. W projekcie tym wykonywałem badania struktury nadcząsteczkowej stentów przed i po ich implementacji w żywym organizmie.

Od 2005 r. do 2012 r. pełniłem przez dwie kadencje funkcję prodziekana do spraw studenckich na swoim wydziale i zmuszony byłem godzić swoje zainteresowania naukowe i działalność badawczą ze zwiększonymi obowiązkami organizacyjnymi. Obowiązki te były szczególnie duże w okresie wdrażania na wydziale i w całej uczelni reformy szkolnictwa wyższego i dostosowywania kształcenia na wydziale do wymogów Krajowych Ram Kwalifikacji.

Obecnie od dwóch lat zajmuję się wspólnie z prof. Jarosławem Janickim i dr Ryszardem Fryczkowskim badaniem nanokompozytów polimerowych z grafenem i wytwarzanych z nich włókien. Pierwszym osiągnięciem było opracowanie nowego sposobu uzyskiwania nanokompozytów z dobrze rozdyspergowanym w nich grafenem. Badania zaowocowały zgłoszeniem patentowym oraz publikacją w prestiżowym czasopiśmie *Composites Science and Technology*. W przyszłości swoją aktywność naukową planuję ukierunkować na badania wpływu grafenu na procesy krystalizacji i topnienia polimerów, w szczególności poliamidów, charakteryzujących się dużym polimorfizmem form krystalograficznych. W badaniach oprócz metod rentgenowskich zamierzam stosować stosunkowo nową technikę, jaką jest dwuwymiarowa spektroskopia korelacyjna (ang. *two-dimensional correlation spectroscopy*), pozwalająca badać m.in. sekwencje zdarzeń zachodzących dynamicznie w badanym procesie. Technika ta opracowana pierwotnie dla badań NMR, została rozszerzona na spektroskopię w podczerwieni. Podejmę próbę zaimplemen-

