

A U T O R E F E R A T

Zał. nr 2a

1. Imię i nazwisko: Ewa Kicko-Walczak

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe:

L.p.	Nazwa	Miejsce	Rok	Zakres/specjalność
1.	Dyplom Magistra Inżyniera	Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej	1970	Lekka technologia organiczna/technologia tworzyw sztucznych
2.	Stopień Doktora Nauk Technicznych, tytuł rozprawy: „Badania nad modyfikacją nienasyconych żywic poliestrowych dodatkami zmniejszającymi parowanie styrenu podczas przetwórstwa”	Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. I. Mościckiego	1985	Technologia chemiczna/chemia i technologia polimerów

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

W 1970 r. ukończyłam studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w Zakresie/Specjalności: Lekka technologia organiczna/Technologia tworzyw sztucznych, uzyskując tytuł magistra inżyniera. Opiekunem mojej pracy magisterskiej pt: „Otrzymywanie i właściwości poliuretanów o ograniczonej palności” był dr hab. Zbigniew K. Brzozowski.

Moja dotychczasowa działalność badawczo-naukowa jest ściśle spójna z uzyskanym wykształceniem i kierunkiem specjalizacji. Jest związana z chemią i technologią polimerów. Bezpośrednio po ukończeniu studiów w 1971 r. podjęłam pracę w Instytucie Chemii Przemysłowej im. prof. I. Mościckiego w Warszawie, gdzie po kolejnych szczeblach przebiegu mojego zatrudnienia: inżynier stażysta, asystent, starszy asystent, w 1983 r. zostałam powołana na stanowisko Kierownika Pracowni Żywic Poliestrowych. Tego też obszaru badawczego dotyczyła moja rozprawa doktorska pt.: „**Badania nad modyfikacją nienasyconych żywic poliestrowych dodatkami zmniejszającymi parowanie styrenu podczas przetwórstwa**”, którą obroniłam z wyróżnieniem. W dniu 28 marca 1985 r. Rada Naukowa Instytutu Chemii Przemysłowej nadała mi stopień doktora nauk technicznych. Promotorem pracy był prof. dr inż. Piotr Penczek, recenzentami: prof. dr hab. Marian Kryszewski (Politechnika Łódzka i Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi) i prof. dr hab. Waław Królikowski (Politechnika Szczecińska). W tym samym roku awansowałam na stanowisko adiunkta. W 1998 r. Rada Naukowa Instytutu

zdecydowała o nadaniu mi Stanowiska Głównego Specjalisty Instytutu, które to stanowisko piastowałam do 2009 r. W 2010 r. rozpocząłam pracę w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników (Centrala w Toruniu) na Stanowisku Głównego Specjalisty Instytutu, gdzie pracuję do chwili obecnej. Poniżej przedstawiam szczegółowy przebieg mojego zatrudnienia w jednostkach naukowych:

L.p.	Okres zatrudnienia	Miejsce zatrudnienia	Stanowisko/ specjalizacje	Prowadzone prace/ dodatkowe informacje
1.	1971-1983	Instytut Chemii Przemysłowej w Warszawie (IChP)	Asystent, Starszy Asystent	Technologie Nienasyconych Żywic Poliestrowych (NŻP)
2.	1983-1985	IChP	Adiunkt, Kierownik Pracowni Żywic Poliestrowych	Autor/współautor technologii produkcji NŻP
3.	1985	IChP	Doktor Nauk Technicznych	Obrona pracy doktorskiej w IChP (z wyróżnieniem)
4.	1987	IChP	Staż w Centrum Naukowym Chemii i Fizyki Teoretycznej (Włochy)	Dyplom ukończenia stażu certyfikowany przez Włoski Komitet Naukowy
5.	1986-2002	IChP	Kierownik Zespołu Żywic Konstruktoryjnych	Autor technologii żywic konstrukcyjnych
6.	1990	IChP	Studium dla Menadżerów Przemysłu Chemicznego (Dania)	Absolwentka Studium. Tytuł Menadżera Przemysłu Chemicznego
7.	1995-1998	IChP	Specjalizacja Zawodowa I i II st. oraz Specjalista "EUR ING"	Specjalista I i II st. oraz Specjalista „Europejski” przyznany w Paryżu
8.	2002-2009	IChP	Główny Specjalista Badawczo-Techniczny	Technologie żywic poliestrowych i epoksydowych; współpraca z przemysłem krajowym i zagranicznym
9.	2010-2011	Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników (IMPiB)	Główny Specjalista Badawczo-Techniczny/Adiunkt	Technologie żywic konstrukcyjnych o ograniczonej palności
10.	2011-2013	IMPiB	Adiunkt/Główny Specjalista Badawczo-Techniczny	Technologie ekologicznych materiałów polimerowych

4. Wskazane osiągnięcia wynikające z art. 16 ust. 2 z dnia 14 marca 2003 r. ustawy o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

Jako osiągnięcia naukowe do oceny przedstawiam załączony cykl monotematycznych publikacji pt: „**Bezhalogenowe metody ograniczania palności polimerów chemoutwardzalnych**” wraz z tematycznie spójnymi zgłoszeniami patentowymi, zarówno polskimi jak i w konwencji międzynarodowej PCT (poz. 10 i 11). Całość osiągnięcia została zrealizowana po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych.

OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE DO OCENY

- 1) Kicko-Walczak E., *Study on flame retardant unsaturated polyester resins – an overview of past and new developments*, Polimery, 1999, **44** (11-12), 724-729. IF=0,314
- 2) Kicko-Walczak E., *New ecological polyester resins with reduced flammability and smoke evolution capacity*, Journal of Applied Polymer Science, 1999, **74**, 379-382. IF=0,952
- 3) Kicko-Walczak E., *Flame-retarded halogenated unsaturated polyester resins: thermal decomposition study*, Journal of Polymer Engineering, 2003, **23** (3), 149-161. IF=0.200
- 4) Kicko-Walczak E., *Evaluation of the fire-retardant properties of new modifiers in unsaturated polyester resins using the cone calorimetric method*, Macromolecular Symposia 2003, **202** (1), 221-234. IF=0,895
- 5) Kicko-Walczak E., *Kinetics of thermal decomposition of unsaturated polyester resins with reduced flammability*, Journal of Applied Polymer Science, 2003, **88** (13), 2851-2857. IF=1,017
- 6) Kicko-Walczak E., Jankowski P., *Wpływ bezhalogenowej modyfikacji żywic epoksydowych na poziom ich uniepalnienia*, Polimery, 2005, **50** (11-12) 860-867. IF=0,990
- 7) Kicko-Walczak E., *Nowa generacja niepalnych żywic epoksydowych z zastosowaniem polimerowego układu utwardzającego*, Przemysł Chemiczny, 2008, **87** (7), 762-769. IF=0,254
- 8) Kicko-Walczak E., *Nowe bezhalogenowe antypireny - uniepalnianie nienasyconych żywic poliestrowych z zastosowaniem związków boru*, Polimery, 2008, **53** (2), 126-132. IF=1,017
- 9) Kicko-Walczak E., Rymarz G., *Uniepalnienie chemoutwardzalnych materiałów polimerowych metodą modyfikacji bezhalogenowej*, Przemysł Chemiczny, 2012, **91** (8), 1552. IF=0,414

- 10) Kicko-Walczak E., Rajkiewicz M., Rymarz G., *Trudno palne kompozycje epoksydowe i laminaty epoksydowo-szklane*, P-393205 (2010) oraz *Flame retardant epoxy resins and epoxy glass- reinforced laminates*, PCT/PL 2011/000129. IF - nie dotyczy
- 11) Kicko-Walczak E., Rymarz G., Cichy B., Stechman M., *Kompozycja poliestrowa o ograniczonej palności*, P-399236 (2012) oraz *Polyester composition of reduced flammability*, PCT/PL 2012/000055. IF - nie dotyczy

Mój merytoryczny wkład i udział (%) w powstanie wyżej wymienionych prac jest zgodny z poniższym oświadczeniem. Natomiast oświadczenia współautorów publikacji wspólnych, potwierdzające ich merytoryczny wkład i udział (%) jest przedmiotem załącznika nr 5 autoreferatu.

Pozycja 1: - sformułowanie koncepcji pracy,
- wybór materiału badawczego i metod oceny właściwości produktów,
- wskazanie trendów i ich interpretacja.

udział: 100%.

Pozycja 2: - koncepcja pracy,
- wybór materiału badawczego,
- prowadzenie badań i interpretacja wyników,
- redakcja i tłumaczenie tekstu,
- odpowiedzi na recenzje.

udział: 100%.

Pozycja 3: - sformułowanie koncepcji pracy,
- wybór materiału badawczego i kierowanie badaniami,
- interpretacja wyników eksperymentalnych,
- redakcja, tłumaczenie i korekta tekstu, odpowiedzi na recenzje,

udział: 100%

Pozycja 4: - sformułowanie koncepcji pracy,
- kierowanie realizacją badań,
- interpretacja wyników eksperymentalnych, wybór ich prezentacji,
- opracowanie, tłumaczenie i korekta tekstu.

udział: 100%

Pozycja 5: - sformułowanie koncepcji pracy,
- wybór funkcji matematycznych opisujących kinetykę procesu,
- interpretacja rezultatów badań ,

- opracowanie tekstu i odpowiedzi na recenzje

udział: 100 %

- Pozycja 6:
- opracowanie koncepcji pracy,
 - wybór i kierowanie badaniami eksperymentalnymi,
 - interpretacja wyników badań,
 - opracowanie i korekta manuskryptu.

udział: 75%

- Pozycja 7:
- opracowanie koncepcji pracy,
 - wybór materiału badawczego i zastosowanych technik badawczych,
 - interpretacja wyników,
 - opracowanie i korekta tekstu,
 - odpowiedzi na recenzje.

udział: 100%

- Pozycja 8:
- opracowanie koncepcji i zakresu pracy,
 - wybór materiału badawczego i użytej metodyki badań,
 - interpretacja rezultatów badań,
 - opracowanie tekstu, odpowiedzi na recenzje,

udział: 100%

- Pozycja 9:
- redakcja tekstu manuskryptu,
 - wybór materiału badawczego i zakresu badań,
 - interpretacja wyników badań w zakresie wpływu modyfikacji na istotne parametry dla praktyki przemysłowej,
 - opracowanie tekstu i odpowiedzi na recenzje.

udział: 80%

- Pozycja 10:
- opracowanie koncepcji zgłoszenia patentowego,
 - redakcja tekstu zgłoszenia i zastrzeżeń patentowych,
 - współpraca z rzecznikiem patentowym,
 - korekta tekstu w języku polskim i angielskim.

udział: 60%

- Pozycja 11:
- opracowanie koncepcji zgłoszenia patentowego,
 - redakcja tekstu zgłoszenia i zastrzeżeń patentowych,
 - współpraca z rzecznikiem patentowym,
 - korekta tekstu zgłoszenia w wersji polskiej i angielskiej.

udział : 60%.

Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Opracowanie technologii wytwarzania nowych, ekologicznych, nienasyconych żywic poliestrowych i żywic epoksydowych

Żywice poliestrowe i epoksydowe oraz materiały polimerowe o ograniczonej palności

Przed współczesną chemią polimerów i materiałów polimerowych stawia się szczególnie wysokie wymagania w zakresie szeroko ujętej ekologii procesów ich wytwarzania i właściwości produktów, w tym ograniczenia poziomu palności i zmniejszenia emisji toksycznych związków pochodzących z termodestrukcji materiałów polimerowych. Dotyczy to głównie polimerowych materiałów konstrukcyjnych, z którymi mamy do czynienia w codziennym życiu (np. budownictwo, transport, galanteria mieszkaniowa, artykuły i sprzęt sportowy).

Jedną z powszechnie, szeroko stosowanych grup polimerów konstrukcyjnych są właśnie nienasycone żywice poliestrowe i żywice epoksydowe. Dlatego problem uniepalniania żywic poliestrowych i epoksydowych jest aktualnie jednym z najpoważniejszych, a zarazem najtrudniejszym zadań stawianych nowoczesnym technologiom wytwarzania tych tworzyw.

Podczas palenia się, nienasycone żywice poliestrowe i laminaty poliestrowo-szklane, wykonane z udziałem tych żywic, wydzielają znaczne ilości gęstego, czarnego dymu. Towarzyszy temu zjawisku emisja toksycznych gazów (HCl, HBr, CO) zwłaszcza, gdy zastosowano trudno palne żywice poliestrowe zawierające chlorowec. Utrudnia to lub wręcz uniemożliwia prowadzenie akcji ratunkowych.

Dlatego też, istotne jest otrzymanie niepodtrzymujących procesu palenia żywic poliestrowych i epoksydowych, które charakteryzują się równocześnie odpowiednim poziomem uniepalnienia i ograniczoną emisją dymu.

Palność nienasyconych żywic poliestrowych (NŻP), podobnie jak innych tworzyw sztucznych, można zmniejszyć poprzez wprowadzenie do żywic związanego chemicznie chlorowca, stąd nadal istotna pozycja halogenowych żywic poliestrowych wśród trudno palnych, nienasyconych żywic poliestrowych. Chlorowce wprowadza się przez jeden ze składników poliestrów lub przez monomer sieciujący. Poliestyry można również uniepalnić przez dodanie specjalnych modyfikatorów, nie wiążących się z podstawowymi składnikami żywicy w procesie polikondensacji czy kopolimeryzacji.

Halogenowe nienasycone żywice poliestrowe

Halogenowe nienasycone żywice poliestrowe produkowane są głównie w oparciu o kwas heksachloroendometylenotetrahydroftalowy (kwas HET), który otrzymano w reakcji bezwodnika maleinowego z heksachlorocyklopentadienem. Poliestry z użyciem tego kwasu mają wciąż znaczenie przemysłowe i w dalszym ciągu są stosowane w żywicach poliestrowych produkowanych przez firmy europejskie i amerykańskie, między innymi przez koncern Ashland Groups HETRON.

Produkcję żywic poliestrowych opartą na kwasie HET uruchomiono również w Polsce na początku lat sześćdziesiątych XX w. Produkt nosił nazwę handlową Polimal 162 i był szeroko stosowany do wyrobu trudno palnych łodzi ratunkowych. Produkcja nowej odmiany NŻP z zastosowaniem kwasu HET, cechująca się lepszą odpornością chemiczną, została wznowiona w Zakładach Chemicznych „Organika-Sarzyna” w 1997 r. Byłam członkiem zespołu wdrażającego tę żywicę.

Firma Hooker Chemical Co. uruchomiła proces chlorowania bezwodnika ftalowego do bezwodnika kwasu tetrachloroftalowego, natomiast firma Michigan Chemical bromowała bezwodnik ftalowy do bezwodnika kwasu tetrabromoftalowego. Związki tetrahalogenoftalowe były podstawą kilku niepalnionych NŻP uruchamianych na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych XX w. W tym samym okresie, podejmowano próby korzystnego wprowadzenia bromu do łańcucha poliestrowego poprzez zastosowanie bromowanych dioli (np. glikolu dibromoneopentylowego) lub bezpośrednio zastosowanie bromu elementarnego. Należy wspomnieć również o zastosowaniu tetrabromobisfenolu A, który stał się podstawą uruchomienia kilku typów NŻP typu Deracane, charakteryzujących się dobrą odpornością na wstrząs termiczny i szczególnie korzystną odpornością na korozję. Innym sposobem wprowadzenia atomów bromu w strukturę żywic, głównie winylestrowych, jest użycie bromowanego środka sieciującego, np. dibromostyrenu.

Należy jednak podkreślić, że halogenowe poliestry nienasycone można otrzymywać nie tylko na drodze polikondensacji kwasów dikarboksyłowych i bezwodników kwasowych (maleinowego, ftalowego) z glikolami, lecz także w wyniku kopolimeryzacji bezwodników kwasowych ze związkami epoksydowymi, np. 1,1,1-trichloro-2-3-epoksypropanem lub epichlorohydryną. W ten sposób uzyskano chlorowaną żywicę poliestrową o obniżonej palności. Dodatkową istotną zaletą opracowanej technologii jest jej bezodpadowość. Jednym z pierwszych produktów przemysłowych otrzymywanych metodą katalitycznej addycji epichlorohydryny do bezwodników kwasów dikarboksyłowych, co szerzej opisałam

w kolejnym rozdziale autoreferatu, był Polimal 160 produkcji Z. Ch. „Organika-Sarzyna”. Jestem współautorką tej nowatorskiej metody otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych i kierowałam zespołem wdrażającym tę technologię do praktyki przemysłowej.

Metody ograniczania palności żywic termoutwardzalnych

Proces spalania polimerów, w tym żywic termoutwardzalnych, to cykliczny proces o charakterze wolnorodnikowym. Może być przerwany, albo przez odcięcie dostępu tlenu do powierzchni tworzywa, albo przez oddziaływanie na przebieg procesu pirolizy, czy też przez zakłócenie rodnikowego mechanizmu spalania produktów rozkładu w strefie gazowej. W praktyce, zmniejszenie palności polimerów realizuje się drogą ich chemicznej modyfikacji przez wprowadzenie związków wchodzących w skład łańcuchów polimerowych, zwanych reaktywnymi środkami antypalnymi lub środków zmniejszających palność typu addytywnego, łączących się z polimerami za pomocą wiązań fizycznych oraz przez kombinacje tych dwóch metod.

Mechanizm działania tych związków zarówno z pierwszej jak i drugiej grupy jest różny, można więc podzielić je następująco:

1. Środki zmniejszające palność, rozkładające się z wydzieleniem gazów niepalnych i ochładzających strefę płomieniową. Stłumienie ognia spowodowane jest rozrzedzeniem palnych produktów pirolizy związkami niepalnymi i obniżeniem temperatury płomienia wskutek ich endotermicznego rozkładu.
2. Związki zawierające rodniki halogenowe, których działanie oparte jest na inhibitowaniu łańcuchowych, wolnorodnikowych reakcji utleniania w fazie gazowej. W dotychczasowej praktyce zastosowanie znajdują głównie związki zawierające brom lub chlor. Skuteczność związków bromowych jest kilkakrotnie wyższa od związków chlorowych.
3. Środki zmniejszające palność, powodujące tworzenie się dużej ilości pozostałości zwęglonej, która działając jako bariera ochronna, utrudnia dostęp tlenu do materiału i hamuje jego pirolizę. Są to związki zawierające głównie fosfor i/lub azot oraz związki boru.
4. Dodatkową grupę środków typu addytywnego stanowią substancje działające synergicznie, które swoją obecnością w układzie wzmagają działanie antypalne związków halogenowych czy fosforowych.

Dysponując powyżej przedstawioną wiedzą na temat procesów i mechanizmów palenia się żywic chemoutwardzalnych, zdecydowałam się zająć **bezhalogenową modyfikacją** tej grupy polimerów. Badania znanych, międzynarodowych ośrodków naukowych, zajmujących się przedmiotowym zagadnieniem i moje własne doświadczenia o charakterze technologicznym wykazały, że optymalną metodą uniepalniania polimerów chemoutwardzalnych jest modyfikacja specjalnie dobranymi **środkami addytywnymi (w tym kilkuskładnikowymi)**, których relatywnie mała zawartość, dobrze zdyspergowana w matrycy polimerowej, między innymi dzięki optymalnym wymiarom ich ziaren, spowoduje wyraźne obniżenie palności finalnych produktów. W tę koncepcję wpisuje się moje zainteresowanie zaprojektowaniem nanostrukturalnych kompozycji żywic chemoutwardzalnych i zastosowanie celowo dobranych nanomodyfikatorów, współdziałających z konwencjonalnymi antypirenami.

Zwróciłam również uwagę na nową koncepcję bezhalogenowego obniżania palności tej grupy polimerów poprzez zastosowanie **układu utwardzającego o celowo zaprojektowanej strukturze chemicznej**.

Te wyżej wymienione dwa główne kierunki badań, prowadzące do ograniczenia palności żywic chemoutwardzalnych metodami bezhalogenowymi, są przedmiotem poniżej prezentowanej mojej pracy i działalności naukowo-badawczej.

Bezhalogenowe metody uniepalniania żywic poliestrowych i epoksydowych

Należy wspomnieć, że wśród bezhalogenowych antypirenów żywic chemoutwardzalnych ważne miejsce zajmuje wodorotlenek glinu (ATH). Ten antypiren, działający na zasadzie endotermicznej dehydratacji, jest modyfikatorem nietoksycznym, fizjologicznie obojętnymi i relatywnie tanim. Ma jednak poważne wady. Aby osiągnąć korzystny poziom ograniczenia palności żywic poliestrowych, konieczne jest stosowanie tego dodatku w dużych ilościach (>60%mas.). Stwarza to poważne kłopoty z uzyskaniem kompozycji o dobrych parametrach przetwórczych z uwagi na zbyt dużą lepkość. Problemu tego nie zlikwidowały próby przygotowania tego dodatku o specjalnej wielkości ziarna, modyfikacje powierzchni napelnacza oraz zastosowanie dodatków typu *coupling-agents*, wprowadzanych w celu zwiększenia adhezji dodatku do polimeru. To zagadnienie było przedmiotem Projektu badawczego 7 T08E 00417 pt. „Niepalne żywice poliestrowe otrzymywane przy zastosowaniu nowych modyfikatorów sprzęgających antypireny z matrycą polimerową”. Projektem tym kierowałam w latach 1999-2002.

Znanym i nadal stosowanym w praktyce przemysłowej efektywnym bezhalogenowym antypirenem jest tritlenek antymonu. Z uwagi na potwierdzony synergiczny efekt działania tego związku z chlorowcami, stosowany jest głównie do halogenowych żywic poliestrowych. Jednak, sugerowane w ostatnich latach, kancerogenne oddziaływanie tego modyfikatora i prawne zalecenia z tego zakresu, znacznie obniżyły zainteresowanie tym sposobem ograniczania palności materiałów polimerowych.

Modyfikacja żywic przy zastosowaniu związków cynowo-cynkowych

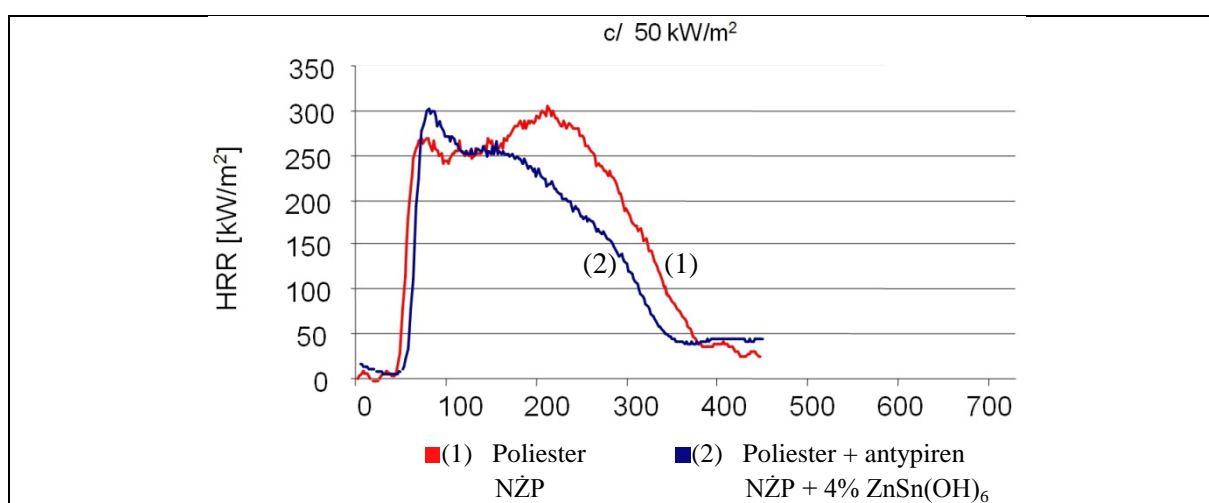
W 2003 r. podjęłam badania nad obniżaniem palności żywic poliestrowych przy zastosowaniu związków cyny i cynku. Do badań zastosowałam tlenki i wodorotlenki tych metali, które stanowiły nową grupę bezhalogenowych antypirenów w odniesieniu do żywic chemoutwardzalnych. Uzyskane w cyklu badań rezultaty uściślają uniepalniającą skuteczność tych związków w porównaniu z dotychczas powszechnie stosowanym antypirenem płomienia i dymu, jakim jest tritlenek antymonu (Sb_2O_3).

Badania przeprowadzone z nowymi związkami, pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

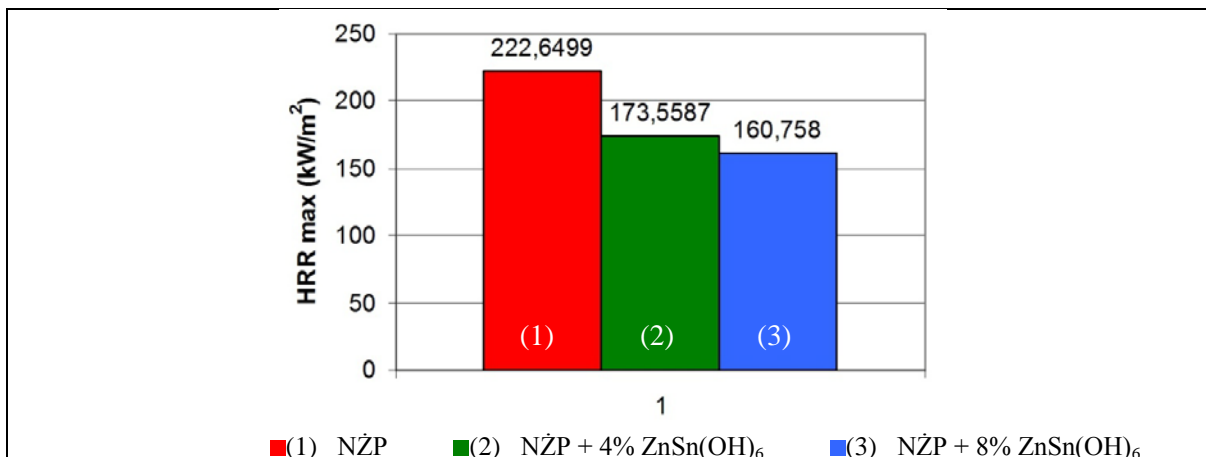
- W odniesieniu do badań degradacji termicznej NŻP, modyfikowanej za pomocą $ZnSn(OH)_6$ stwierdziłam, że przebieg dekompozycji termicznej ma złożony charakter, polegający na wydzielaniu się szeregu produktów małowcząsteczkowych, pochodzących z rozkładu struktur zawierających bezwodnik ftalowy, a następnie w wyższych temperaturach styren, kwas benzoesowy i inne związki aromatyczne. Analiza przebiegu dekompozycji próbek modyfikowanych systemem Sn/Zn wskazuje, że intensywność wydzielania się CO_2 została znacznie obniżona, a w dalszym etapie rozkładu pojawiły się śladowe ilości wody i HBr.
- W wyniku przeprowadzonej analizy kinetycznej procesu rozkładu termicznego stwierdziłam, że NŻP ulega rozkładowi poprzez trzy etapy – pierwszemu odpowiada energia aktywacji ok. 130 kJ/mol, którą można porównać z energią depolimeryzacji spolimeryzowanego polistyrenu. Drugi etap, z energią aktywacji rzędu 150-170 kJ/mol można przypisać dekompozycji sieci poliestrowej, podczas gdy trzeci etap ($E > 200$ kJ/mol) to przypadkowy rozkład makrołańcucha, prowadzący do powstania małowcząsteczkowych produktów rozkładu. Dla próbki modyfikowanej za pomocą $ZnSn(OH)_6$ stwierdziłam, że wprowadzenie dodatku powoduje podwyższenie wartości (pozornej) energii aktywacji dla obszaru $\alpha > 0,8$. Analiza kinetyczna za pomocą regresji nieliniowej wykazała, że dla żywicy poliestrowej niemodyfikowanej, najlepsze

dopasowanie statystyczne (F-test), odpowiadało modelowi Avramiego-Jerofiejewa (wzrost zarodków), natomiast w odniesieniu do kompozycji poliestrowych, modyfikowanych $ZnSn(OH)_6$ najlepsze dopasowanie dotyczyło autokatalizowanej reakcji n-tego rzędu.

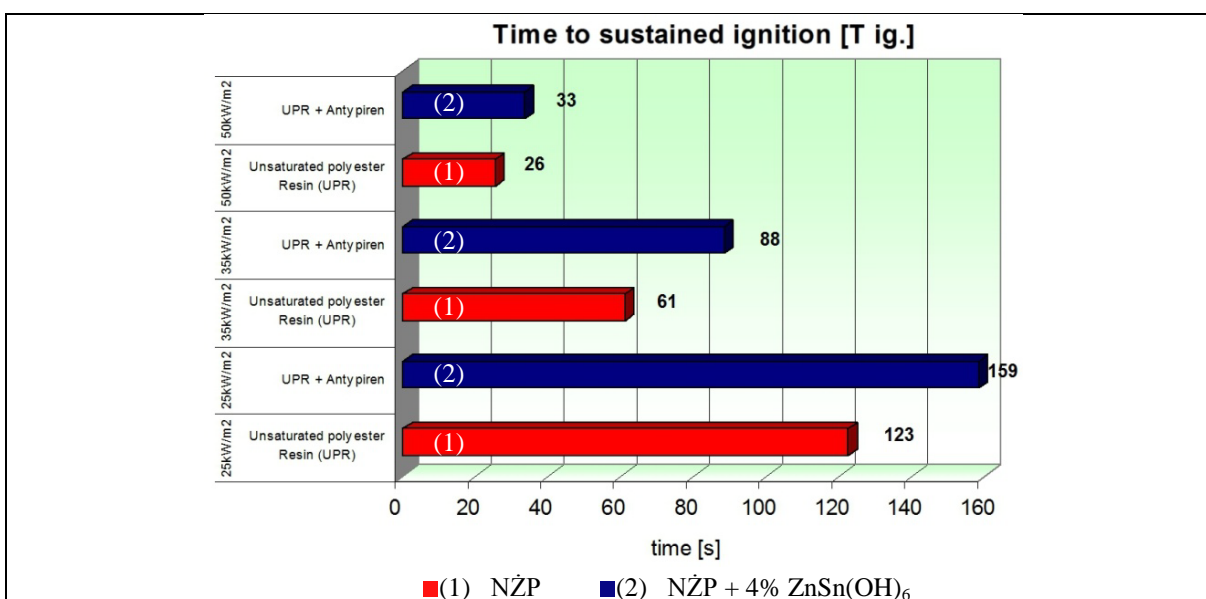
- Wpływ stabilizujący $ZnSn(OH)_6$ można wytłumaczyć tworzeniem sferycznej bariery powierzchniowej, blokującej lub spowalniającej przepływ ciepła ze strefy rozkładu do substratu oraz poprzez reakcje związków cyny z rodnikowymi produktami rozkładu związku wielkocząsteczkowego.
- Za najbardziej efektywne i oddające zachowanie się żywic poliestrowych podczas pożaru uznałam badania palności, wykonane za pomocą kalorymetru stożkowego, wg ISO 5660:2002. Analiza procesu spalania kompozycji poliestrowych, przeprowadzona za pomocą metody kalorymetru stożkowego, stanowiącego nowoczesną, podstawową przemysłową metodę badania palności polimerów, pozwoliła na stwierdzenie, że obecność antypirenu Sn/Zn spowodowała obniżenie szybkości wydzielania się ciepła i całkowitego uwolnionego ciepła, istotne zmniejszenie emitowanego dymu oraz wydłużenie czasu niezbędnego do zapłonu kompozycji.
- Rezultaty te ilustrują poniżej prezentowane krzywe i wykresy, na których przedstawiłam wybrane wyniki analizy procesów spalania kompozytów poliestrowych modyfikowanych antypirenem Sn/Zn w zestawieniu z analogicznie przygotowanymi próbkami poliestrów niemodyfikowanych. Badania były prowadzone przy ekspozycji ciepła $25-50 \text{ kW/m}^2$.



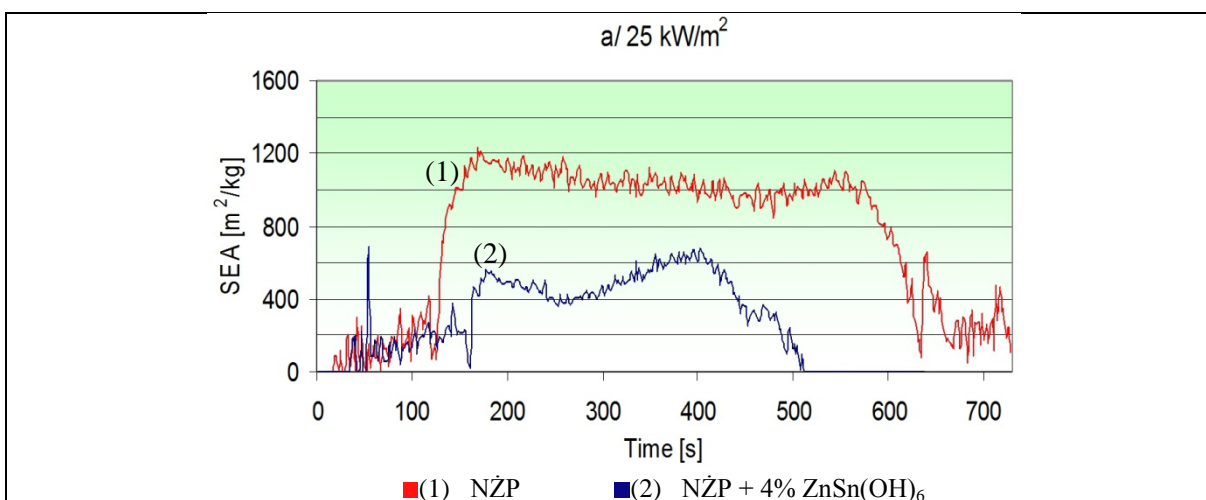
Rys. 1 Szybkość wydzielania ciepła (HRR) przy ekspozycji 50 kW/m^2 .



Rys. 2 Maksymalna szybkość wydzielania ciepła (HRRmax).



Rys. 3 Czas do trwałego zapłonu (T_{zap.}) przy różnej ekspozycji ciepła 25-50 kW/m².



Rys. 4 Przebieg masowej ekstynkcji dymów (SEA) przy promieniowaniu 25 kW/m².

Analiza badań termooanalitycznych i procesu spalania legła u podstaw zaproponowania mechanizmu stabilizowania termicznego NŻP przez $ZnSn(OH)_6$:

NŻP \rightarrow bezwodnik fitalowy, styren, związki aromatyczne + $R-CH_2-Br$

gdzie: R – łańcuch węglowodorowy

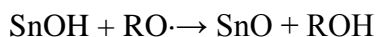
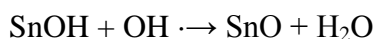
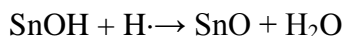
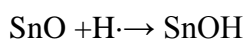
$R-CH_2-Br + [ZnSn(OH)_6 \rightarrow ZnSnO_6 + H_2O] \rightarrow Zn_2SnO_6 + SnBr_\chi + \text{węglowodory}$

gdzie: $\chi = 2$ lub 4

$SnBr_2 + H_2O \rightarrow (SnO, SnO_2) + HBr$

Powstający bromowodór działa jako „wyłapywacz” rodników.

Można również przyjąć, że powstałe w wyniku rozpadu wiązań estrowych NŻP rodniki $H\cdot, OH\cdot, RO\cdot$ mogą uczestniczyć w reakcjach z SnO i $SnOH$:



Opisane wyżej reakcje tworzą tzw. cykl katalityczny.

Powyższe spostrzeżenia potwierdzają sugestie odnośnie efektywnego działania $ZnSn(OH)_6$ jako antypirenu stabilizującego nienasycone żywice poliestrowe w warunkach zagrożenia pożarowego.

Ważne z naukowego oraz aplikacyjnego punktu widzenia aspekty otrzymywania i badań właściwości tak stabilizowanych termicznie nienasyconych żywic poliestrowych, przedstawiłam w następujących publikacjach polskich i zagranicznych:

- 1) Kicko-Walczak E., Grzywa E., *Unsaturated polyester resins with reduced flammability*, Polymer Degradation and Stability, 1998, **27**, 1, 198.
- 2) Kicko-Walczak E., *New ecological polyester resins with reduced flammability and smoke evolution capacity*, Journal of Applied Polymer Science, 1999, **74**, 379-382.
- 3) Kicko-Walczak E., *Study on flame retardant unsaturated polyester resins – an overview of past and new developments*, Polimery, 1999, **44** (11-12), 724-729.
- 4) Kicko-Walczak E., *New ecological polyester resins with reduced smoke evolution capacity*, Polymer Degradation and Stability, 1999, **64**, 439-442.
- 5) Kicko-Walczak E., *New polyester resins with reduced flammability and smoke evaporation*, Fire and Materials, 1999, **22**, 1-4.

- 6) Kicko-Walczak E., *Badania nad mechanizmem rozkładu termicznego nienasyconych żywic poliestrowych o obniżonej palności*, Polimery, 2003, **48**, 5, 351-358.
- 7) Kicko-Walczak E., *Kinetics of thermal decomposition of unsaturated polyester resins with reduced flammability*, Journal of Applied Polymer Science, 2003, **88**, (13), 2851-2857.
- 8) Kicko-Walczak E., *New generation of fire-retardant polyester resins*, Macromolecular Symposia 2003, **199** (1), 343-350.
- 9) Kicko-Walczak E., *Flame-retarded halogenated unsaturated polyester resins: thermal decomposition study*, Journal of Polymer Engineering, 2003, **23** (3), 149-161.
- 10) Kicko-Walczak E., *Studia nad proekologiczną modyfikacją nienasyconych żywic poliestrowych. Zmniejszenie emisji styrenu i obniżenie palności*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2003, zeszyt **70**, 1-139.
- 11) Kicko-Walczak E., *Opracowanie technologii wytwarzania nowych ekologicznych nienasyconych żywic poliestrowych. Zmniejszenie emisji styrenu i obniżenie palności*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2004, zeszyt **73**, 1-142.
- 12) Kicko-Walczak E., *Studies on the mechanism of thermal decomposition of unsaturated polyester resins with reduced flammability*, Polymers and Polymer Composites 2004, **12**, (2), 127-134.

Rezultaty tych prac były również przedmiotem szeregu referatów i komunikatów, ogłoszonych na renomowanych, krajowych i zagranicznych konferencjach (zał. nr 7).

Technologia wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych z udziałem tej grupy antypirenow FR jest ochroniona patentami RP (zał. nr 6).

Uniepalnianie nienasyconych żywic poliestrowych z zastosowaniem związków boru

Logicznym uzupełnieniem powyższego zakresu badań nad ograniczeniem palności żywic poliestrowych była podjęta przeze mnie nowa koncepcja zastosowania związków boru i soli borowych jako modyfikatorów FR. Założyłam, że zamiast znanych, do tego celu, tlenków antymonu współdziałających z halogenem wbudowanym w łańcuch poliestrowy, można zastosować jedną z odmian boranu cynku, mianowicie $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$. Okazał się on efektywnym antypirenem dla większości halogenowych NŻP, zwłaszcza dla tych, w których atomy chloru lub bromu były związane z alifatycznymi lub cykloalifatycznymi, a nie aromatycznymi fragmentami cząsteczki. Rezultaty tych badań

skłoniły mnie do sprawdzenia efektów modyfikacji wybranych NŻP za pomocą nowych bezhalogenowych i dodatkowo fizjologicznie obojętnych antypirenów w postaci związków boru. Do tych badań zastosowałam: kwas borowy, bezwodny, o specjalnej strukturze fizycznej i chemicznej, boran cynku, boran wapnia, pentaboran amonu, tritlenek boru, fosforan boru i boran melaminy. Nowe antypireny borowe okazały się bardziej efektywne od stosowanego dotychczas boranu cynku. Najkorzystniejsze wyniki uzyskałam przy użyciu boranu melaminy. Z pozostałych dodatków FR należy wyróżnić pentaboran amonu i układ: kwas borowy/polifosforan amonu. Ponieważ wszystkie, najskuteczniejsze modyfikatory zawierają w cząsteczce atomy zarówno boru jak i azotu, mogłam zakładać, synergiczne działanie tych pierwiastków.

Analiza procesu pirolizy kompozycji poliestrowych, modyfikowanych związkami boru potwierdziła – sugerowane w literaturze – generowanie się w wysokiej temperaturze kwasu borowego i tworzenie się spienionej warstwy ochronnej na powierzchni kompozycji, która ogranicza lub nawet przerywa proces palenia się produktu. W przypadku zastosowania boranu melaminy, stwierdziłam ponadto działanie obniżające dymienie, a także żarzenie zwęgliny po zaniku spalania płomieniowego. Zauważyłam, że modyfikator ten poprawiał „zamknięcie” powierzchni spalanej próbki poprzez utworzenie zwartej powłoki protekcyjnej. Rezultaty tych badań zaprezentowałam w publikacjach krajowej i zagranicznej. Były one również przedmiotem prezentacji na konferencji RAPRA Research Centre (zał. nr 7). Technologia wytwarzania NŻP o ograniczonej palności z udziałem związków boru stała się podstawą merytoryczną patentu RP ze zgłoszenia pat. P-381 646.

- 1) Kicko-Walczak E., *Nowe bezhalogenowe antypireny - uniepalnianie nienasyconych żywic poliestrowych z zastosowaniem związków boru*, Polimery 2008, **53** (2), 126-132.
- 2) Kicko-Walczak E., *Recent advances in the use borates and modified borates as fire retardant additives in polymer applications*, Polymers Research Journal 2009, **2**, No 4, 455.

Uniepalnianie chemoutwardzalnych żywic poliestrowych i epoksydowych metodą modyfikacji fosforowo-azotowej

Synergizm działania zastosowanych antypirenów

Organiczne i nieorganiczne związki fosforu, również sam fosfor (czerwony), są znane jako skuteczne środki opóźniające palenie polimerów i materiałów polimerowych. Mechanizm działania antypirenu fosforowego i związana z tym jego efektywność jako

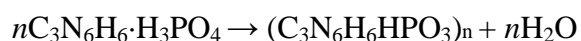
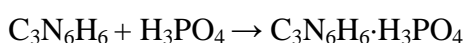
modyfikatora FR, zależy w dużym stopniu od rodzaju związku i budowy chemicznej polimeru, a także warunków spalania. Podczas spalania polimerów antypireny fosforowe wykazują działanie w fazie skondensowanej lub gazowej, a niekiedy w obu tych fazach. W fazie skondensowanej wpływają na proces termodestrukcji polimeru, natomiast w fazie gazowej pełnią rolę zmiataczy rodników. Rozkładowi termicznemu w fazie skondensowanej towarzyszy powstawanie kwasu fosforowego i kwasu polifosforowego. Kwasy te mają zdolność tworzenia na powierzchni polimeru szklistej warstwy będącej protektorem przed dostępem tlenu i ciepła, co stanowi utrudnienie w transporcie masy i ciepła między fazą stałą i gazową palącego się materiału polimerowego.

Organiczne związki fosforu można wbudować do łańcucha poliestru nienasyconego, a związki nienasycone, zawierające fosfor, można stosować jako monomery sieciujące. Zawarte w żywicy poliestrowej związki fosforu zmieniają przebieg reakcji pirolizy, zachodzącej w fazie skondensowanej i powodują korzystne zmniejszenie ilości palnych produktów pirolizy. Należy zauważyć, że istnieje dość obszerna literatura na temat NŻP zawierających w łańcuchu poliestrowym związki fosforowe, jednak tylko niektóre z tych rozwiązań mają szansę na wykorzystanie w praktyce przemysłowej. Jedną z istotnych przyczyn tej sytuacji jest negatywny wpływ tak skonstruowanych produktów na ich odporność hydrolityczną. Ważnym argumentem jest również ekonomiczna strona takich propozycji.

W literaturze ostatniego dziesięciolecia proponuje się stosować związki fosforu wspólnie z azotowymi środkami uniepalniającymi. Inhibowanie spalania polimerów przez układ azot/fosfor jest zjawiskiem złożonym, ale efektywnym. Zależy od rodzaju związku azotowego i towarzyszącemu mu związkowi fosforowemu, budowy chemicznej i struktury fizycznej tworzywa oraz stężenia inhibitorów. Efekt działania układu N/P zależy ponadto w dużej mierze od rodzaju grupy zawierającej wiązanie N-H. Wydajność inhibitowania przez różne związki z grupami aminowymi jest więc znacznie zróżnicowana. Azot dodatkowo zapobiega wypłukiwaniu środka fosforowego z matrycy polimerowej.

Uwzględniając przedmiotową wiedzę literaturową i wcześniejsze własne doświadczenia z tego zakresu, postanowiłam zbadać możliwość efektywnego uniepalniania nienasyconych żywic poliestrowych i żywic epoksydowych metodą bezhalogenowej modyfikacji (głównie modyfikacji fizycznej) poprzez zastosowanie pochodnych fosforowych wspólnie ze związkami azotu oraz w kombinacji z wytypowanymi innymi antypirenami, w tym związkami o specjalnie dobranych wymiarach ziarna.

Zdecydowałam się zbadać i ocenić działanie poli(fosforanu melaminy) - PPM, jak również mieszanin połączeń melaminy ze związkami fosforowymi, w przypadku zastosowania ich do żywic poliestrowych, nie zawierających związków chloru oraz żywic epoksydowych. W przeważającej części badań stosowałam poli(fosforan melaminy) produkcji krajowej (według technologii IChN w Gliwicach), otrzymywany w wyniku – niżej przedstawionych – dwóch głównych reakcji chemicznych, obejmujących otrzymywanie ortofosforanu melaminy oraz jego kondensację do polifosforanu melaminy, przy ściśle określonym stopniu kondensacji produktu końcowego, umożliwiającym maksymalną zawartość fosforu i azotu w jego strukturze:



Stosowany w badaniach PPM charakteryzował się zawartością fosforanów wynoszącą 32-33% P_2O_5 i 41-42% N oraz średnim rozmiarem ziarna 2-3 μm . Postęp reakcji polikondensacji mierzono technikami DSC, DTG-TG, FTIR i XRD. Zbadano przemianę termiczną w zakresie temperatur 20-600°C przy szybkości nagrzewania 20°C/min. Stwierdzono wyraźny wzrost stopnia przemiany wyjściowego ortofosforanu melaminy w formę polifosforanu z wydłużeniem czasu kalcynacji i zauważono równoczesny wzrost stabilności termicznej modyfikatora, co jest istotne przy modyfikacji uniepalniającej polimery. Za optymalny czas kalcynacji przyjęto 60 min. w temperaturze 330°C.

Podjęwając ten zakres badań zakładałam, że mechanizm działania soli melaminy – w tym PPM – jest odmienny od samej melaminy; podwyższona temperatura powoduje rozkład soli z wydzieleniem lotnej melaminy, działającej podobnie jak ona sama w fazie gazowej, natomiast w fazie stałej zachodzą złożone procesy kondensacji soli, stymulujące wytworzenie odpornych termicznie produktów, które stanowią barierę dla rozprzestrzeniającego się płomienia. Prowadzi to do utworzenia klasycznych układów pęczniejących (*ang. intumescent*).

Natomiast fosforowe środki uniepalniające mogą działać w fazie gazowej, zarówno przez oddziaływanie fizyczne jak i chemiczne. Uznałam, że lotny związek fosforu, mający charakter węglowodoru, powinien działać jako środek inhibitujący palenie lub przynajmniej jako czynnik rozcieńczający uwolniony składnik palny, natomiast nielotny związek fosforowy powinien wspomagać proces zwęglania i chronić powstające zwęgliny przed utlenieniem. Założyłam, że uda się wykazać istnienie mechanizmu synergicznego typu „fosfor-fosfor”

metodą zblokowania obok siebie kilku rodzajów związków fosforowych, wzajemnie wzmacniających się. W badaniach poszukiwałam także – wspomnianego wyżej – synergizmu typu „fosfor-azot” na drodze łączenia melaminy z fosforem.

Sposób otrzymywania kompozycji poliestrowych i epoksydowych

Ze względów techniczno-przemysłowych wszystkie antypireny postanowiłam wprowadzać do gotowych żywic poliestrowych lub epoksydowych przed dodaniem układów utwardzających. Postępowanie takie stwarzało możliwość stosowania w praktyce modyfikacji różnych typów żywic, zarówno u producentów jak i przetwórców żywic. Mieszanie dodatków wykonywałam kilkietapowo. Po wstępnym mieszanii przy użyciu mieszadła wolnoobrotowego, kontynuowałam proces w mieszalniku ultradźwiękowym, zaopatrzonym w mieszadło turbinowe (ok. 4500 obr./min.). Uzyskane kompozycje dodatkowo były ucierane w szybkoobrotowym homogenizatorze, zwłaszcza gdy w konstrukcji kompozycji użyte były nanozwiązki. Gwarantowało to uzyskanie stabilnej i homogennej kompozycji żywic z antypirenami po ok. 30-40 min. mieszania.

Badanie procesu rozkładu termicznego kompozycji poliestrowych i epoksydowych – nowe metody badania procesu spalania

Metoda wskaźnika tlenowego

Jako wstępnej miary palności względnej w praktyce przemysłowej używa się nadal wskaźnika tlenowego (OI), który odzwierciedla głównie stopień palności lotnych produktów rozpadu polimeru. Wskaźnik tlenowy, określany również jako graniczne zapotrzebowanie tlenowe, jest to procentowe stężenie tlenu w mieszaninie azotowo-tlenowej, przy którym występuje równowaga warunków palenia, tzn. ilość ciepła wytwarzanego podczas palenia równoważy ilość ciepła traconego na rzecz otoczenia. Inaczej mówiąc, ilość palnych produktów rozkładu odpowiada ilości produktów uczestniczących w reakcjach strefy płomienia. Fizycznie, wskaźnik tlenowy określa najmniejsze stężenie tlenu konieczne do podtrzymania pełnego palenia danej próbki materiału.

Charakterystykę palności materiałów polimerowych i zaszeregowanie ich do odpowiedniej klasy ognioodporności w praktyce przemysłowej określa się ponadto przy zastosowaniu znormalizowanego, głównie pionowego testu UL-94.

W badaniach procesu spalania polimerów pomocne są: analiza termogravimetryczna (TG), w tym termogravimetryczna analiza sprzężona (TG-FTIR i TG-MS), techniki DSC, DTG-TG, DTA oraz badania termowizyjne.

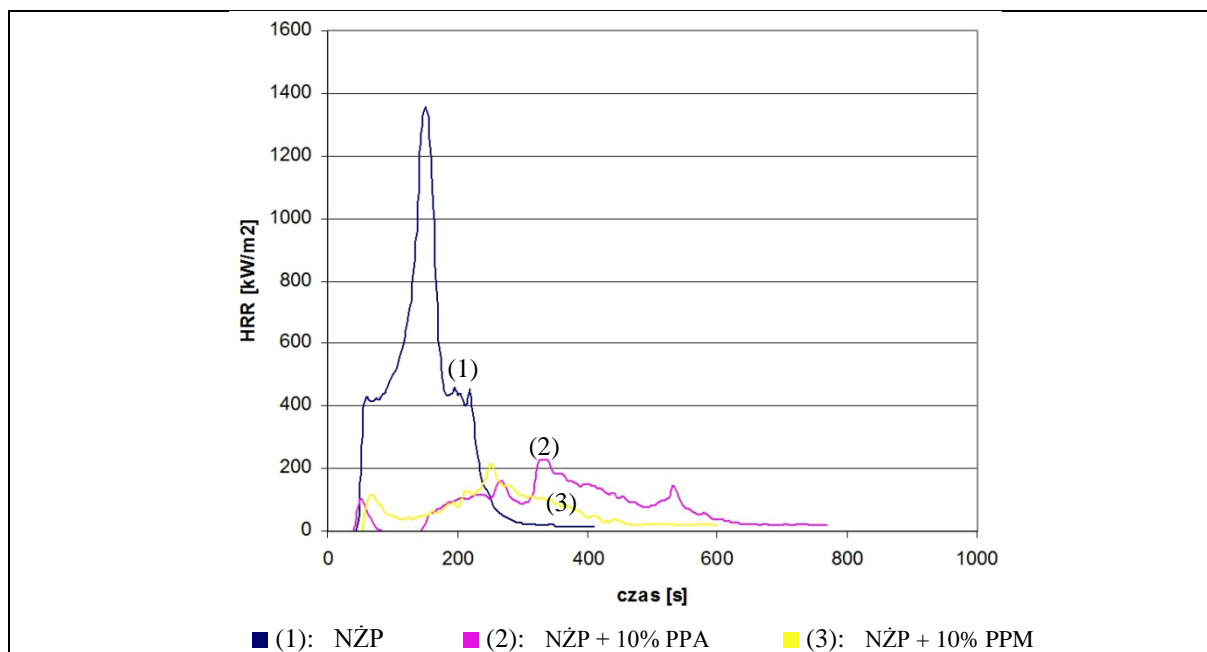
Stosowałam wymienione techniki i metody analityczne w toku prowadzonych i niżej przedstawionych badań polimerów chemoutwardzalnych.

Badanie metodą kalorymetru stożkowego

Literatura przedmiotu z ostatnich lat sugeruje, że nową, obiektywną i wszechstronną korelację wyników badań palności materiałów, z ich zachowaniem się w warunkach pożaru, można uzyskać na podstawie badań przy zastosowaniu kalorymetru stożkowego. Badania prowadzone tą metodą pozwalają na określenie szybkości strumienia ciepła, wydzielanego przez palący się polimer w funkcji czasu spalania, szybkości ubytku masy, efektywnego ciepła spalania, szybkości wydzielania dymów, czasu do zapalenia, umożliwiają także pomiar ilości wydzielającego się CO₂ i CO.

W prezentowanych pracach, prowadziłam badania przy użyciu kalorymetru stożkowego brytyjskiej firmy FTT Dual Analysis Cone Calorimeter. Przy wykorzystaniu analizy komputerowej, wyznaczyłam szereg właściwości palnościowych materiałów, zgodnie z ISO 5660:2002, stosując zewnętrzny strumień ciepła o gęstości – przeważnie – 50 kW/m² i szybkości przepływu powietrza 24 l/s. Typ inicjacji reakcji spalania – zapłon, przy poziomej orientacji próbek w stosunku do radiatora.

Zasadniczym efektem tej części mojej pracy, która w roku jej realizacji (1998 r.) była nowatorską na rynku polskim, stanowiły testy kalorymetryczne, przedstawiające krzywe HRR badanych i porównywanych materiałów polimerowych. Wielkość uwalnianego ciepła, opisana jako moc na jednostkę eksponowanej powierzchni [kW/m²], umożliwiła mi obiektywną ocenę stopnia uniepalnienia badanych żywic lub laminatów wykonanych z tych żywic.



Rys. 5 Krzywe szybkości wydzielania ciepła (HRR) dla badanych kompozycji (laminaty PWS).

Jak obrazuje rysunek, opisujący przebieg krzywych, charakteryzujących szybkości wydzielania ciepła, krzywa HRR polimeru niemodyfikowanego ilustruje duży wzrost szybkości wydzielania ciepła podczas spalania, sięgający 1400 kW/m^2 , przy wyraźnie obniżonej tej wartości dla laminatów polimerów modyfikowanych antypirenami fosforowo-azotowymi i dodatkowo, zaobserwowanym zjawisku mniejszej dynamiki procesu spalania materiałów „zabezpieczonych ogniowo”.

Szczegółowe wyniki badań palnościowych z użyciem kalorymetru stożkowego zaprezentowałam w poniższych publikacjach:

- 1) Kicko-Walczak E., *Cone calorimetric studies on the mechanism of action of new fire-retardants used for polyester resins*, *Polimery*, 2000, **45** (11-12), 808-813.
- 2) Kicko-Walczak E., *Evaluation of the fire-retardant properties of new modifiers in unsaturated polyester resins using the cone calorimetric method*, *Macromolecular Symposia* 2003, **202** (1), 221-234.

Bezhalogenowe modyfikacje żywic

W toku prowadzonych prac badawczych wykazałam efektywne działanie różnych rodzajów połączeń melaminowo-fosforowych i azotowo-borowych. Zastosowanie 10-15% wag. poli(fosforanu melaminy) lub 15% wag. poli(fosforanu amonu) lub 20% wag. boranu melaminy umożliwiło znaczące obniżenie poziomu palności wytypowanych gatunków NŻP, określonego wzrostem wartości wskaźnika tlenowego OI o ok. 20% (wg ASTM D2 863-87)

oraz analizą termogravimetryczną próbek badanych w przedziale temperatur 25-800 °C. Korzystny wpływ tej modyfikacji zaobserwowałam, porównując przebieg krzywych zmian ilości wydzielanego ciepła na jednostkę powierzchni próbki w funkcji czasu procesu spalania określone parametrami HRR, przy użyciu metody kalorymetru stożkowego. Ta nowa metoda, pozwalająca na analizę procesu spalania, umożliwiła mi także określenie największej szybkości wydzielania ciepła (HRRmax), średniej ilości wydzielonego ciepła (HRRśr.), efektywnego ciepła spalania (HOCśr.) i dostarczyła informacji nt. szybkości ubytku masy (MLR). Na podstawie rezultatów tych badań, najbardziej efektywne działanie antypalne przypisałam związkom azotowo-fosforowym w strukturach chemicznych polifosforanu melaminy, gdzie zdolność tworzenia się pęczniejącej warstwy zwęglonej była szczególnie, wyraźnie zauważalna. Zjawisko to potwierdziłam w innych badaniach, głównie poprzez analizę termogravimetryczną, w tym metodą termogravimetrii sprzężonej ze spektrometrią mas (TG-MS) i sprzężonej ze spektroskopią w podczerwieni (TG-FTIR).

Należy dodać, że właściwości wytrzymałościowe kompozytów na ogół nie odbiegały od odpowiadającym im właściwości mechanicznych produktów niemodyfikowanych, co jest istotne z punktu widzenia praktyki przemysłowej.

Te korzystne rezultaty przeprowadzonych prac, które pozwoliły mi na uzyskanie nowej grupy żywic poliestrowych o istotnie obniżonym poziomie palności, przyczyniły się do kontynuowania tego kierunku badań w odniesieniu do żywic epoksydowych. Przeprowadziłam badania modyfikacji dianowo-epichlorohydrynowych i nowolakowych żywic epoksydowych bezhalogenowymi antypirenami płomienia, głównie związkami fosforowo-azotowymi. Jako modyfikatory FR zastosowałam: poli(fosforan amonowy), poli(fosforan melaminy), tlenek 9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfofenantrenu, fosforan trichloroetylu, fosforan trietylowy, koncentrat czerwonego fosforu w żywicy epoksydowej, polimeryczny ester glikolu etylenowego i kwasu fosforowego oraz mieszaninę di- oraz tri-fosforanów cyklicznych związków organicznych o zawartości fosforu co najmniej 20% mas. Otrzymałam kompozycje epoksydowe o obniżonym poziomie palności, co zostało potwierdzone podwyższonymi wartościami wskaźników tlenowych (IO = 23-26%) w stosunku do (IO = 20%) dla żywic niemodyfikowanych i korzystnym przebiegiem procesu spalania, zbadanego za pomocą kalorymetru stożkowego oraz analizy termogravimetrycznej. Na uwagę zasługują wyniki uzyskane dla kompozycji otrzymanej z udziałem poli(fosforanu amonowego), które charakteryzowały się wyraźnie (o ok. 52%) obniżoną ilością uwalnianego ciepła, mierzoną na jednostkę powierzchni – parametr HHR – w porównaniu do analogicznego parametru dla żywicy bez modyfikatora FR.

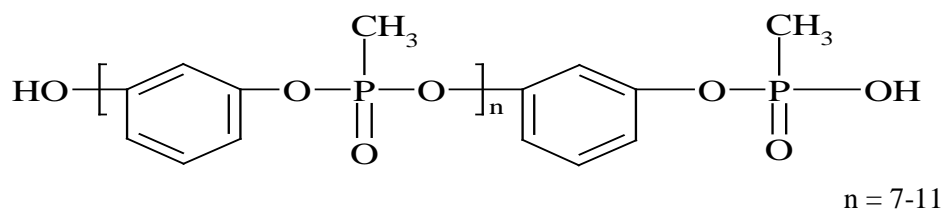
Niezależnie od potwierdzonych korzyści w uniepalnianiu żywic chemoutwardzalnych metodą bezhalogenowej modyfikacji, przy zastosowaniu układów F-N i F-B, stwierdziłam pozytywny wpływ kompilacji skutecznych modyfikatorów, głównie poli(fosforanu amonu) i poli(fosforanu melaminy) użytych wspólnie z innymi specjalnie dobranymi związkami. Pozwalało to niekiedy na obniżenie stężenia układu uniepalniającego dla uzyskania podobnego stopnia ograniczenia palności produktów.

Nowa metoda uniepalniania żywic epoksydowych przez zastosowanie polimerowego układu utwardzającego

Jak przedstawiłam wcześniej, fosforowe związki uniepalniające, często stosowane wspólnie ze związkami azotowymi, są skutecznymi bezhalogenowymi inhibitorami płomienia również w odniesieniu do żywic epoksydowych. Stosuje się monomery uniepalniające (fenylofosforany), włączone w łańcuch epoksydowy, specjalnie skonstruowane, np. organofosforowe związki jako substraty do syntezy żywic epoksydowych, czy też wysokoskondensowane, liniowe polifosforany amonu lub orto-, piro-, meta- fosforany melaminy, które pełnią rolę składników powłok ochronnych "pęczniejących".

Nowa metoda ograniczania palności żywic epoksydowych to zastosowanie specjalnie skonstruowanych związków fosforowo-azotowych, które mogą być użyte do sieciowania żywic. W ten sposób, zostają one włączone w strukturę chemiczną żywicy podczas jej utwardzania i równocześnie pełnią rolę antypirenów z uwagi na swą budowę chemiczną.

W 2004 r. podjęłam prace dotyczące uniepalniania żywic epoksydowych przez zastosowanie polimerowego, fosforowego układu utwardzającego. Do tego celu wybrałam związek typu poli(metylofosfonian m-fenyleny) (PMP) o średniej masie cząsteczkowej 1400-2000. Związek można przedstawić następująco:



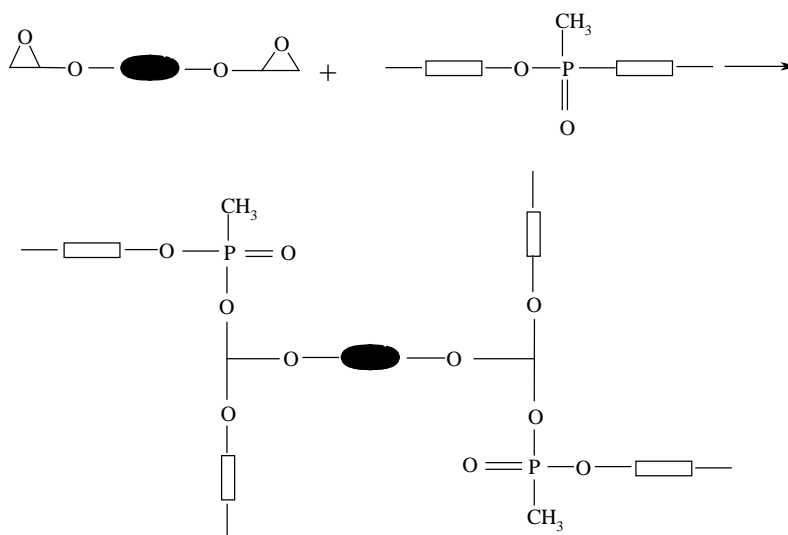
Rys. 6 Poli(metylofosfonian m-fenyly) (PMP).

Nowe utwardzacze tego typu, mają celowo dobraną strukturę chemiczną o relatywnie dużej liczbie grup funkcyjnych, zawierają korzystną liczbę pierścieni aromatycznych i charakteryzują się zawartością fosforu powyżej 17%. Dobrze rozpuszczają się

w rozpuszczalnikach organicznych. Można je stosować razem z innymi środkami sieciującymi. Są aktywne w przedziale temperatur 140-150° C.

Zastosowanie PMP pozwoliło w nowy sposób sieciować żywice epoksydowe tak, by produkty utwardzone charakteryzowały się bardzo dobrą odpornością termiczną, określoną parametrem HDT powyżej 220°C dla laminatu epoksydowo-szklanego oraz zespołem korzystnych, innych cech wytrzymałościowych.

Przeprowadzone badania i analizy produktów (DSC, DTG-TG, FTIR, metoda z użyciem kalorymetru stożkowego) pozwoliły na sugestię, że utwardzanie żywic epoksydowych lub nowolakowych przy użyciu nowego środka sieciującego odbywa się poprzez reaktywne grupy hydroksylowe zawarte w utwardzacz. Działanie PMP można przedstawić w postaci uproszczonego schematu, gdzie pokazano w jaki sposób wbudowuje się utwardzacz do dianolowo-epichlorohydrynowej żywicy epoksydowej:



Rys. 7 Sposób wbudowania utwardzacza PMP do dianolowej żywicy epoksydowej.

Ta kompilacja korzystnych oddziaływań, związanych z odpowiednio dobraną budową związku sieciującego powoduje, że utwardzone żywice epoksydowe charakteryzują się, obok wspomnianej, dobrej odporności termicznej również znacznym ograniczeniem palności. Kompozycje epoksydowe, utwardzane związkiem PMP, charakteryzowały się wskaźnikiem tlenowym IO wynoszącym 28-35% (dla laminatów epoksydowo-szklanych). Szczegółowe wyniki badań przedstawiłam w następującej publikacji:

- 1) Kicko-Walczak E., *Nowa generacja niepalnych żywic epoksydowych z zastosowaniem polimerowego układu utwardzającego*, Przemysł Chemiczny 2008, **87** (7), 762-769.

Kompozyty poliestrowe i epoksydowe z nanomodifikatorami. Korzyści wynikające z takiej konstrukcji kompozytów, a ryzyko stosowania.

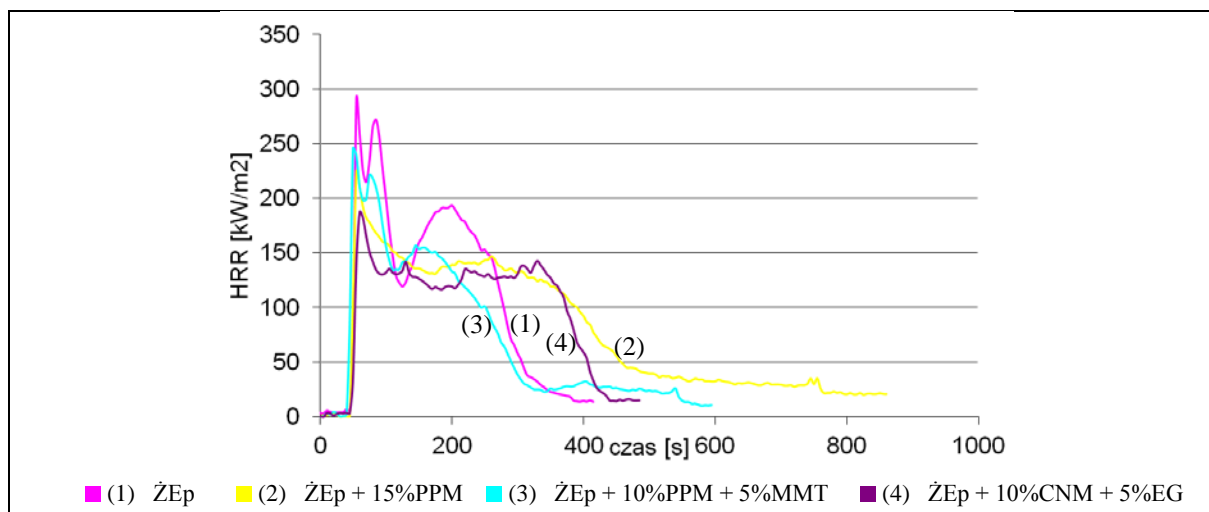
Zmniejszenie palności materiałów, w wyniku wprowadzenia do nich napelnacza, znacząco zależy nie tylko od jego stężenia, ale również od rozmiarów jego cząstek. Małe cząstki, w istotnie większym stopniu niż duże, wpływają na budowę i grubość warstw międzyfazowych i miejscowe unieruchomienie łańcuchów polimeru. Od strony technologiczno-technicznej istotnie ułatwiają uzyskanie homogenicznej kompozycji modyfikowanych materiałów polimerowych.

W latach dziewięćdziesiątych XX w. podjęłam badania nad palnością nanokompozytów polimerowych, w których największe zastosowanie znalazły modyfikatory o strukturze nanometrycznej, składające się głównie z minerałów ilastych, takich jak np. montmorylonit (MMT). Jak już zaznaczono wcześniej, materiały polimerowe, zawierające tradycyjne antypiryny, podczas palenia wydzielają znaczne ilości tlenku węgla i sadzy. W trakcie palenia się nanokompozytu, np. z udziałem krzemianów i krzemionki, pozostają one nienaruszone w wysokiej temperaturze, a destrukcja części organicznej zachodzi głębiej, czego rezultatem jest emitowanie znacznie mniejszej ilości węgla i sadzy. Ponadto, bardzo istotnym argumentem, który spowodował również moje zainteresowanie nanokompozytami w rozwiązywaniu problemu obniżania palności polimerów, jest możliwość znacznego zmniejszenia – w stosunku do tradycyjnych rozwiązań – ilości stosowanych antypirenów dla uzyskania dobrych efektów takiej modyfikacji. Efektem moich koncepcji i prac badawczych z tego zakresu był Projekt badawczy nr 4 TO9B 097 25 pt. "Nanostrukturalne kompozyty poliestrowe o obniżonej palności. Analiza kinetyczna procesu degradacji termicznej kompozytów", którego byłam kierownikiem. Projekt dofinansowany przez MNiSW był realizowany w latach 2004-2006.

W latach 2009-2012 podjęłam badania nad skonstruowaniem kompozytów poliestrowych i epoksydowych z użyciem konwencjonalnych antypirenów wraz z nanozwiązkami. Szukałam takiego rozwiązania, w którym sprawdzony wcześniej i efektywny antypiren współdziałałby synergicznie z nanonapelniaczem i co w konsekwencji powodowałoby wspomniane, znaczne obniżenie stężenia modyfikatorów w kompozycji polimerowej.

Potwierdziłam synergiczne działanie MMT z konwencjonalnymi antypirynami i korzystny wpływ na odporność termiczną oraz charakterystykę spalania polimerów. Badania moje sugerowały istnienie co najmniej dwóch procesów zmniejszających palność badanych

polimerów. W pierwszym nanonapełniacz wpływał na tworzenie się koksu, a w drugim niepalny materiał nieorganiczny oddziaływał na zdyspergowanie MMT i w konsekwencji na właściwości barierowe ograniczające dyfuzję gazów. Zauważyłam, że uzyskany efekt zależy od właściwości reologicznych i powierzchniowych polimeru. Zjawisko synergizmu zaobserwowałam również przy zastosowaniu tradycyjnych antypirenów i ekspandowanego grafitu (EG) lub przez modyfikację wybranych soli melaminy i tej struktury grafitu, która działa głównie w fazie stałej, efektywnie redukując emisję toksycznych dymów.



Rys. 8 Szybkość wydzielania ciepła przez kompozyty przy ekspozycji cieplnej 50kW/m².

Te spostrzeżenia odnoszą się zarówno do żywic poliestrowych jak i do epoksydowych.

Kontynuowane prace z tego zakresu potwierdziły, że te tendencje wspomagają antypireny fosforowo-azotowe i cyjanurowo-azotowe. Wykazałam ponadto, że inhibitowane spalanie żywic poliestrowych i epoksydowych przez wybrane układy F/N lub C(N)/N wraz z nanometrycznymi modyfikatorami MMT-1 (MMT zmodyfikowany powierzchniowo) lub EG, istotnie wzmagają efekt synergiczny zaproponowanych struktur FR. Zdyspergowanie zmodyfikowanego MMT w matrycy poliestrowej, w postaci rozwarstwionych nanokompozytów, zbadano metodą rentgenograficzną. W praktyce technicznej polifosforan melaminy modyfikowano najczęściej dodatkiem 7,5% MMT w formie sodowej i wprowadzano przez naniesienie z zawiesiny wodnej i ponowne suszenie. Przeprowadzono analizę termogravimetryczną mieszaniny przy użyciu analizatora typu TGA/SDTA Metter Toledo Star. Nie zauważyłam istotnego wpływu MMT na stopień kondensacji PPM. Można przyjąć, że wprowadzone do matrycy polimerowej modyfikatory MMT-1 lub EG, stworzyły dodatkową barierę, ograniczającą dyfuzję małowcząstkowych produktów rozkładu termicznego polimerów, a MMT jako kwas Lewisa katalizował procesy prowadzące do

tworzenia warstwy zwęglonej. Ponadto stwierdziłam, że wprowadzenie 4-5% wag. MMT-1, zwiększa odporność cieplną (parametr HDT), udarność, wytrzymałość na zginanie i twardość nanokompozytów poliestrowych.

Przedstawione na rys. 8 krzywe, charakteryzujące szybkość wydzielania ciepła z badanych kompozytów, potwierdzają wspomagającą rolę nanozwiązków w działaniu uniepalniającym konwencjonalnych antypirenów. Krzywe HRR polimerów modyfikowanych wykazują istotną redukcję szybkości wydzielanego ciepła, przy czym największe obniżenie (35-50%) wydzielanego ciepła, ilustrują krzywe dla kompozytów z udziałem soli melaminy i zmodyfikowanego powierzchniowo MMT lub ekspandowanego grafitu (EG).

Od 2012 r. kontynuuję prace związane z nowymi, wieloskładnikowymi i bezhalogenowymi antypirenami, głównie składającymi się z soli melaminy wraz z nanonapełniaczami: zmodyfikowanym montmorylonitem (MMT-1), ekspandowanym grafitem (EG) i **syntetyczną krzemionką**, z wykorzystaniem efektu synergizmu w ich współdziałaniu. Zastosowana krzemionka jest syntetycznym ditlenkiem krzemu, uzyskanym przez zakwaszenie krzemianu sodu za pomocą kwasu siarkowego. W celu poprawienia kompatybilności krzemionki z polimerem zakładam modyfikację procesu otrzymywania krzemionki strącanej, która dotyczy reakcji krzemianu ze środkiem zakwaszającym, przez co uzyskuje się zawiesinę krzemionki strącanej, a następnie prowadzi się rozdzielanie i suszenie tej zawiesiny. Otrzymaną krzemionkę strącaną, w postaci sferycznych perełek, można poddać etapowi rozcierania lub granulacji na mokro. Technologię krzemionki strącanej, zwłaszcza jej struktury o mikrometrycznym i nanometrycznym wymiarze ziaren, opracowano przy współpracy z Instytutem Nawozów Sztucznych, Oddział Chemii Nieorganicznej "IChN" w Gliwicach.

Należy zaznaczyć, że syntetyczną krzemionkę dotychczas stosowano głównie w celu kontroli lepkości żywic poliestrowych oraz dla osiągnięcia pożądanego efektu tiksotropowego. Jednakże zakładając, że dodatek krzemionki znacząco redukuje wydzielanie ciepła i ubytek masy oraz po uwzględnieniu innych korzystnych i specyficznych właściwości związku – postanowiłam podjąć prace uwzględniające obecność **krzemionki syntetycznej strącanej** w kilkuskładnikowym modyfikatorze FR. Musiałam uwzględnić fakt, że zachowanie "klasycznej" krzemionki w matrycy polimerowej jest inne niż typowych retardantów płomienia. Krzemionka strącana zawiera dużo grup silanolowych, które wprawdzie wpływają korzystnie na ich oddziaływanie z polimerem, powodują jednak wzrost hydrofilowości powierzchni i sorbcję wody. Dlatego też, przewidziałam w pracy modyfikację krzemionki związkami pro adhezyjnymi (silanowe, boranowe czy tytanianowe), które powinny poprawić

kompatybilność z matrycą polimerową. Wykorzystałam wiedzę z zakresu technologii związków nieorganicznych i nieorganiczno-organicznych oraz z zakresu analityki poprzez zastosowanie technik: DSC, DTG, TG, DTA, FTIR i analizy mikroskopowej SEM. Badania nad krzemionką syntetyczną, strącaną były prowadzone z wytypowanymi dodatkami hamującymi naturalną zdolność do aglomeracji. Kontrolę interkalacji przeprowadzono metodą XRD i przy zastosowaniu mikroskopii skaningowej; kontrolę chemiczną metodami analityki chemicznej, w tym ICP oraz DSC, DTG. Rozkład wielkości cząsteczek, powierzchni właściwej i rozkładu wielkości porów wyznaczono metodą BET. Ponadto przeprowadzono badania nad sposobem mikronizacji wytypowanych, złożonych retarderów płomienia wraz z doбором optymalnej granulacji produktu i techniką jej uzyskania. Produkty badano przy zastosowaniu badań termogravimetrycznych oraz dynamicznej analizy mechanicznej (DMA) w celu określenia właściwości wieloskładnikowego materiału podczas obciążeń dynamicznych. Należy zaznaczyć, że krzemionka syntetyczna o specjalnie przygotowanym wymiarze ziaren, nigdy dotąd nie była stosowana jako antypiren w odniesieniu do żywic chemoutwardzalnych. Zakładam, że taki tok postępowania pozwoli na dalsze ograniczenie stężenia dotychczas stosowanych modyfikatorów FR, a użyte nanokrzemiany spowodują redukcję szybkości uwalniania ciepła i będą miały znaczący wpływ na strukturę powstającej podczas spalania zwęgliny. Tym bardziej, że w dotychczasowych badaniach stwierdzono, iż dodatek już 3% nanokrzemionki spowodował wzrost temperatury o 15°C, w której to następuje taki sam ubytek masy kompozytu.

Nie bez znaczenia jest fakt, że nanokompozyty polimer-krzem są bardziej przyjazne dla środowiska i człowieka, w odróżnieniu od polimerów uniepalnianych przy udziale halogenów czy związków aromatycznych. Oceniając jednak całą kompozycję polimerową, zmodyfikowaną antypirenami z udziałem nanozwiązków, równocześnie należy mieć na uwadze fakt, że umieralność ludzi podczas pożaru w pewnym stopniu jest konsekwencją wdychania emitowanych do powietrza, właśnie drobnodispersyjnych, cząsteczek stałych, które są produktami termodestrukcji procesów spalania lub wydzielanymi podczas tego procesu produktami (modyfikatorami) mineralnymi. Można zatem założyć, że metalowe czy mineralne nanocząstki wprowadzane do materiałów polimerowych w celu obniżenia ich palności, podobnie jak produkty powstające w wyniku ich spalania, mogą zwiększyć ryzyko zachorowalności a może nawet i śmiertelność osób, które są narażone na ich wdychanie. Dlatego uzasadnione są prace nad metodami umożliwiającymi ocenę ryzyka związanego z uwalnianiem nanocząstek do środowiska. Próbkę środowiskową zawierają zazwyczaj niewielkie ilości nanozwiązków zawartych w matrycy środowiskowej, dlatego ich analiza

wymaga ich izolacji i separacji z zastosowaniem specjalnych metod, np. frakcjonowanie(FFF), technika elektrokinetyczna(CE) czy chromatografia preparatywna i cieczowa(SEC i HPLC). Obecne rozwiązania prawne wymagają oceny ryzyka związanego z wprowadzeniem na rynek produktów nanotechnologii (produkty farmaceutyczne, kosmetyczne, wyroby codziennego użytku), co dodatkowo potwierdza zasadność oceny zawartości nanocząstek w produktach i środowisku ponadstandardowymi technikami analizy jakościowej i ilościowej.

Szersze informacje odnośnie podjętej metodyki obniżenia palności żywic chemoutwardzalnych, przedstawiłam w poniższych publikacjach oraz w postaci referatu na Konferencji „Thermal and Materials Nanoscience and Nanotechnology”, Antalya (Turcja) – 29.05-10.06.2011 r. (zał. nr 7).

- 1) Kicko-Walczak E., Rymarz G.: *Uniepalnienie chemoutwardzalnych materiałów polimerowych metodą modyfikacji bezhalogenowej*, Przemysł Chemiczny 2012, **91** (8), 1552.
- 2) Kicko-Walczak E., Rymarz G.: *Nowe spoiwa poliestrowe o ograniczonej palności do produkcji nowoczesnych systemów rurowych*, Przemysł Chemiczny 2013, **92** (4), .

Pragnę zaznaczyć, że prace związane z zastosowaniem nanozwiązków jako antypirenów płomienia i dymu, w tym antypirenów hybrydowych, są kontynuowane. Będą również uwzględniały procesy modyfikacji konwencjonalnych, bezhalogenowych antypirenów, głównie soli melaminy(PPM, CNM, BM) glinokrzemianami warstwowymi, nanokrzemionką syntetyczną, ekspandowanym grafitem.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.

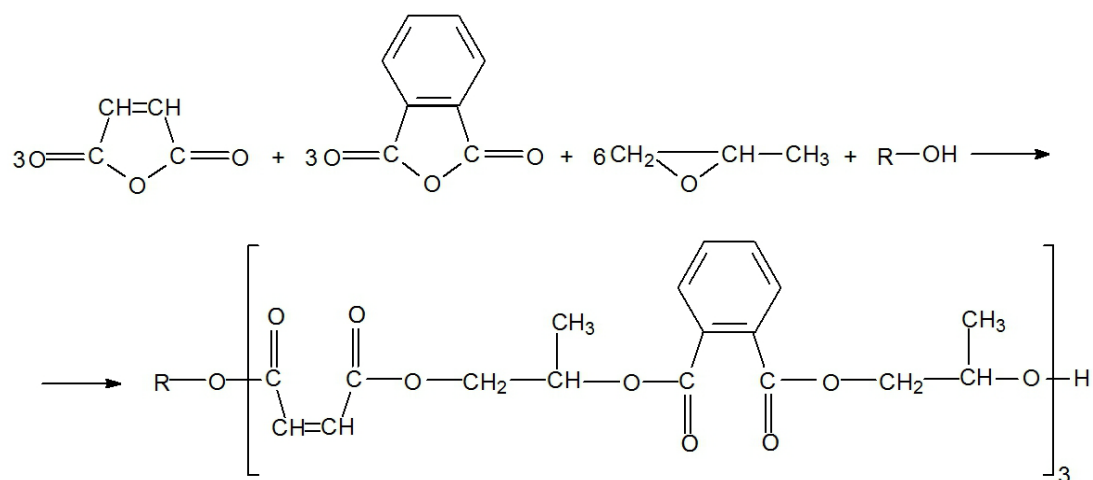
Działalność naukowo-badawcza przed uzyskaniem stopnia doktora

Moje zainteresowania badawcze i działalność badawczo-naukowa, jeszcze przed uzyskaniem stopnia doktora w latach 1971-1985, były związane z szeroko ujętymi badaniami nad możliwościami ekologicznych modyfikacji, zarówno procesów wytwarzania polimerów - głównie termo- lub chemoutwardzalnych, jak również na uszlachetnianiu właściwości tej grupy polimerów i materiałów polimerowych tak, by stały się bardziej przyjazne dla człowieka i charakteryzowały się zredukowanym negatywnym wpływem na środowisko naturalne. Równolegle zaangażowałam się w prace o charakterze rozwojowym, związane z wdrażaniem do produkcji przemysłowej opracowanych technologii oraz zastosowaniem

produktów w wielu nowych dziedzinach gospodarki, głównie w budownictwie, transporcie kolejowym, szkutnictwie, elektrotechnice i elektronice. Ważnym aspektem w realizacji tych prac było pozyskiwanie funduszy na badania poprzez projekty realizowane na zlecenie przemysłu. Zdobywałam coraz szersze doświadczenie w realizacji tych projektów i już w 1984 r. zostałam kierownikiem wspólnego projektu Instytutu Chemii Przemysłowej i Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzyna”, dotyczącego nowej metody otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych.

Kopolimeryzacja jako nowa metoda otrzymywania żywic poliestrowych

Przed uzyskaniem stopnia doktora nauk technicznych, jednym z najważniejszych moich (wraz z Zespołem dr Zofii Kłosowskiej-Wołkowicz) osiągnięć, było opracowanie – nowatorskiej na ówczesne czasy – bezściekowej technologii wytwarzania, nienasyconej żywicy poliestrowej (NŻP) z zastosowaniem związków monoepoksydowych (tlenku propylenu/epichlorohydryny) i bezwodników kwasów dikarboksylowych. Technologia ta, wykorzystująca reakcje kopolimeryzacji w/w składników, stanowiła przełom w odniesieniu do dotychczas stosowanej w kraju i na świecie metody polikondensacji, otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych, związanej z uciążliwymi produktami ubocznymi to jest ściekami poprodukcyjnymi. Nowa technologia otrzymywania NŻP realizowana jest z dodatkiem substancji zawierającej aktywne atomy wodoru jako startera i równocześnie regulatora masy cząsteczkowej poliestru. Proces - w odróżnieniu od konwencjonalnych metod – jest katalizowany i przebiega w istotnie niższej temperaturze (ok. 140°C) niż polikondensacja (ok. 200°C). Poniżej przedstawiam uproszczony schemat reakcji:



Opracowana technologia, w wersji z udziałem epichlorohydryny, została wdrożona na skalę przemysłową w 1981 r. na Wydziale Żywic Poliestrowych Zakładów

Chemicznych "Organika-Sarzyna" w Nowej Sarzynie. Produkt otrzymał nazwę handlową POLIMAL 160, a jego produkcja jest kontynuowana do chwili obecnej w odmianach zmodyfikowanych, charakteryzujących się różnym poziomem palności. Technologia była przedmiotem oryginalnych krajowych i zagranicznych publikacji:

- 1) Kicko-Walczak E., Kłosowska-Wołkowicz Z., Szilke B., *Samogasnące nienasycone żywice poliestrowe z epichlorohydryny*, Polimery, 1975, **20**, 9, 421-424.
- 2) Kicko-Walczak E., Kalny Z., Cybulski A., *Polimery*, 1979, **24**, 20.
- 3) Kicko-Walczak E., Cybulski A., Dobrowolski H., *Przemysł Chemiczny*, 1981, **60**, 261.
- 4) Kicko-Walczak E., Kłosowska-Wołkowicz Z., *Nowa trudno zapalna żywica poliestrowa z epichlorohydryny – Polimal 160*, Polimery, 1982, **27**, nr 1, 18-19.
- 5) Kicko-Walczak E., Kłosowska-Wołkowicz Z., *Nienasyczeniowa polijefirna smola na podstawie epichlorohydryny*, *Plastyczeskije Massy*, 1983, **10**, 53-54.
- 6) Kicko-Walczak E., Kłosowska-Wołkowicz Z., *New generation ecological unsaturated polyester resins*, a) *Polish Engineering*, 1983, **3**, 11, b) *Polish Technical Review*, 1983, **5**, 10.

Rozwiązanie to było również chronione 5 patentami RP. Dotyczy to patentów: PL 83987 (1973), PL 85304 (1973), PL 106163 (1979), PL 106971 (1979), PL 104 121 (1979). Materiały związane z nowatorską metodą wytwarzania NŻP i właściwościami produktu, ze szczególnym zaznaczeniem obniżonego poziomu palności w odniesieniu do tradycyjnie otrzymywanych żywic oraz kierunki zastosowania zostały zaprezentowane w postaci referatów i komunikatów na kilkunastu konferencjach naukowych w kraju i zagranicą. Szczegółowy spis tych dokonań zawiera załącznik nr 7 autoreferatu. Przedmiotowa praca naukowo-wdrożeniowa została uhonorowana prestiżowymi nagrodami w postaci nagrody Mistrz Techniki Warszawa 1981 (nagroda II st., I-st. nie przyznano), I Nagrody Ministra Przemysłu Chemicznego i Lekkiego 1981 r. za najlepszą wdrożoną w kraju pracę chemiczną, Złotym Medalem na Światowej Wystawie Racjonalizatorów w „Płowdiv Expo” –1983 r.

Żywice poliestrowe o podwyższonej odporności chemicznej

Doświadczenie eksperymentalne i praktyczno-przemysłowe uzyskane w trakcie realizacji opisanej tematyki oraz stałe poszerzanie wiedzy z tematyki chemii polimerów chemoutwardzalnych, umożliwiło mi prowadzenie badań nad innymi nowymi odmianami nienasyconych żywic poliestrowych oraz wybranymi żywicami epoksydowymi.

W opisywanym okresie mojej pracy kierowałam lub współpracowałam przy opracowaniu technologii wytwarzania żywic poliestrowych o zwiększonej elastyczności i chemoodporności, przy zachowaniu pozostałych, dobrych parametrów wytrzymałościowych. Do syntez został wykorzystany propoksylowany dian oraz kwas metakrylowy. W efekcie otrzymane zostały epoksyestry, łączące w sobie korzystne cechy epoksydów i poliestrów. Powstałe w ten sposób produkty charakteryzowały się zwiększoną odpornością chemiczną, zwłaszcza na działanie wodnych roztworów większości soli nieorganicznych, zróżnicowaną odpornością na kwasy organiczne i zespołem podwyższonych parametrów wytrzymałościowych. Do tej grupy żywic epoksyakrylowych lub winyloestrowych wpisują się produkty katalitycznej estryfikacji dianowych żywic epoksydowych kwasami akrylowymi. Technologia przedmiotowej, ochronionej patentem PL 131510 (1984), żywicy poliestrowej została uruchomiona w 1984 r. w Zakładach Chemicznych „Organika-Sarzyna” pod nazwą handlową POLIMAL 138. Praca badawcza i wdrożeniowa odnosząca się do tej żywicy poliestrowej była przedmiotem następujących publikacji i kilku wystąpień na konferencjach lub sympozjach, które są ujęte w załączniku nr 7 autoreferatu.

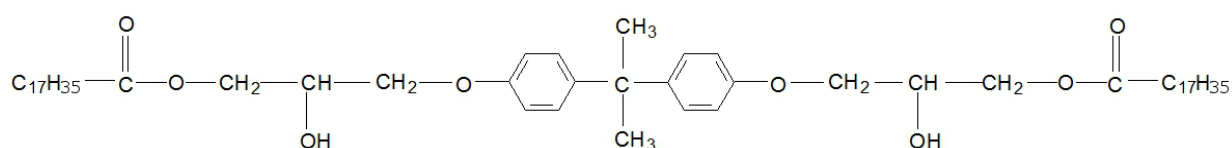
- 1) Kicko-Walczak E., Penczek P., Smółwik E., *Metakrilaty epoksydnych smoł z nienasyzczonymi słownofirnymi bokowymi cepiami*, *Plasticheskiye Massy*, 1977, **6**, 11-13.
- 2) Kicko-Walczak E., Penczek P., Kłosowska-Wołkowicz Z., Urbańska J., *Über den zusammenhang von verschiedenen eigenschaften flexibilisierter chemikalienbeständiger polyesterharze*, *Plaste und Kautschuk*, 1978, **25**, 17-19.
- 3) Kicko-Walczak E., Penczek P., *Über den zusammenhang von verschiedenen eigenschaften flexibilisierter chemikalienbeständiger polyesterharze*, *Kunststoffe Zeitschrift Österreichischen*, 1981, **12**, 106.

Żywice poliestrowe o zmniejszonej emisji styrenu

Rozpoznanie i znajomość wymagań ekologicznych jakim powinny sprostać nienasycone żywice poliestrowe, zwłaszcza podczas ich przetwarzania, głównie na laminaty poliestrowo-szklane, umożliwiły mi i równocześnie spowodowały moje zainteresowanie opracowaniem technologii tak zmodyfikowanych żywic poliestrowych, by charakteryzowały się maksymalnie zredukowaną emisją styrenu w procesach przetwórczych prowadzonych w halach produkcyjnych.

Poliestry nienasycone są oligometrycznymi polimerami, otrzymywanymi – na ogół – w reakcji polikondensacji nienasyconych kwasów dikarboksylowych z glikolami. Można je również otrzymać – jak opisano wcześniej – w wyniku kopolimeryzacji rodnikowej tlenków olefin z bezwodnikami kwasów dikarboksylowych oraz np. estrów allilowych kwasów wielokarboksylowych. Sieciowanie tak otrzymywanych nienasyconych żywic poliestrowych następuje w wyniku kopolimeryzacji monomeru z nienasyconym poliestrem. Jako monomery sieciujące, przy produkcji większości nienasyconych żywic poliestrowych stosuje się monomery winylowe, w tym głównie styren. Jest to substancja lotna i toksyczna, co powoduje szereg problemów podczas przetwarzania nienasyconych żywic poliestrowych (NŻP). Dlatego też, ważnym jest, aby styren zawarty w żywicach poliestrowych pozostawał w utwardzonym produkcie. Stąd, zbadanie możliwości otrzymywania NŻP, odpowiednio zmodyfikowanych, tak by charakteryzowały się zmniejszonym parowaniem styrenu, wydawało się celowe z kilku powodów. Większość z istniejących, znanych rozwiązań dotyczących zmniejszenia emisji styrenu z żywic poliestrowych nie mogło być dłużej stosowane w warunkach przetwórstwa przemysłowego, gdyż technologie te nie spełniały ustalonych wymagań odnośnie najwyższego, dopuszczalnego stężenia (NDS) par styrenu w pomieszczeniach produkcyjnych. Zakłady przetwarzające w kraju nienasycone żywice poliestrowe często znacznie przekraczały limit NDS dla styrenu, który w Polsce wynosi 12 ppm. W związku z wstąpieniem Polski do Unii Europejskiej zachodziła konieczność modyfikacji technologii produkcji NŻP w celu spełnienia wymagań odnośnie ochrony zdrowia człowieka i środowiska naturalnego.

Po przeanalizowaniu wytypowanych kilku metod pozwalających na zmniejszenie emisji styrenu uznałam, że istotne ograniczenie parowania styrenu z równoczesnym zachowaniem dobrej adhezji międzywarstwowej laminatów poliestrowo-szkłanych można będzie osiągnąć przez wprowadzenie do żywic poliestrowych specjalnie dobranych hydroksyestrów, zawierających w swej strukturze reszty wyższych kwasów tłuszczowych oraz grupy funkcyjne, które poprzez utworzenie wiązań wodorowych między kolejno nakładanymi warstwami laminatów, zapewnią uzyskanie dobrych parametrów wytrzymałościowych finalnych produktów. Poniżej prezentuję wzór wytypowanego modyfikatora:



Moje przekonanie o wyborze takiej struktury chemicznej modyfikatora było podsygniowane wynikami eksperymentów i własnymi doświadczeniami technologicznymi, których rezultaty przedstawiłam w pracach:

- 1) Kicko-Walczak E., Penczek P., *Zmniejszenie parowania styrenu z nienasyconych żywic poliestrowych*, Polimery, 1984, **29**, 4-5, 187-192.
- 2) Kicko-Walczak E., Penczek P., *Zwischenschicht-haftfestigkeit von UP-harz-laminaten mit die styrolemission reduzierenden zusatzen*, Kunststoffe, 1984, **74**, 8, 464-467.

Szeroko ujęte badania nad modyfikacją nienasyconych żywic poliestrowych dodatkami zmniejszającymi parowanie styrenu podczas ich przetwórstwa, wraz z oceną wpływu tej modyfikacji na inne istotne parametry produktów i sugerowany sposób działania dodatków modyfikujących, stanowiły przedmiot mojej rozprawy doktorskiej.

Działalność naukowo-badawcza po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych (dotyczy działalności oprócz osiągnięć wskazanych do oceny)

Moja działalność naukowa, zainteresowania i pasja poznawcza po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, koncentrowała się na wykorzystaniu zdobytej wcześniej wiedzy z tego właśnie zakresu, powiązanej z głębokim przekonaniem o uzasadnionej potrzebie projektowania i otrzymywania materiałów polimerowych o właściwościach – w szerokim znaczeniu tego słowa – ekologicznych. Zadałam sobie pytanie: „Quo vadis” chemio XXI wieku? i trawestując maksymę medyków „Primum non nocere” – Po pierwsze nie szkodzić, a dopiero później pomagać i służyć, uznałam, że powinnam kontynuować ten kierunek pracy naukowej.

Modyfikacja nienasyconych żywic poliestrowych związkami zmniejszającymi wyparowanie styrenu – ekologiczne żywice poliestrowe o zredukowanej emisji styrenu

Tematyka rozprawy doktorskiej okazała się na tyle nowatorska i spójna z wymogami nowoczesnego, ekologicznego przetwórstwa żywic poliestrowych, że opracowana technologia znalazła natychmiastowe zainteresowanie przemysłu krajowego i co istotniejsze (bo trudniejsze) – pozytywne odpowiedzi kilkunastu renomowanych firm zagranicznych na oferty zakupu licencji na przedmiotową technologię.

Z uwagi na istotną zmianę dotyczącą rygorystycznych wymagań odnoszących się do budowy modyfikatorów obniżających emisję styrenu (Styrene Emission Suppresant – SES) i ich wpływu na właściwości produktów finalnych – zdecydowałam o weryfikacji technologii

ujętej w rozprawie doktorskiej. Zmiana w opracowanej technologii i zarazem podstawowa trudność polegała na wyeliminowaniu obecności parafiny w strukturze modyfikatora SES z zachowaniem jego bardzo dobrej efektywności działania.

O szkodliwości oddziaływania parafiny, którą wcześniej powszechnie stosowano jako dodatek lub składnik modyfikatorów SES przekonywało szereg doniesień literaturowych oraz potwierdziły moje własne badania.

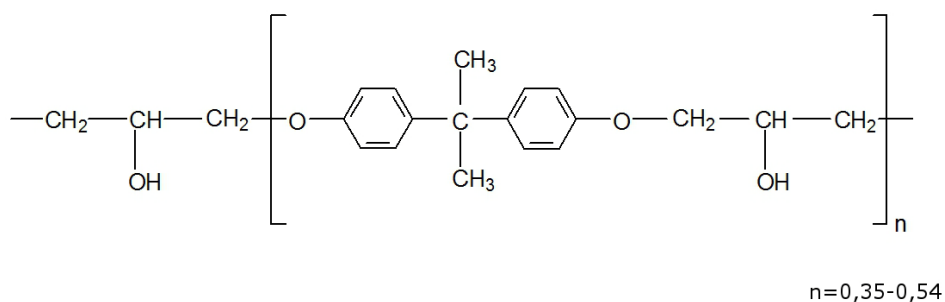
Nowe, bezparafinowe modyfikatory SES postanowiłam otrzymać drogą katalitycznej addycji kwasu tłuszczowego (głównie kwasu stearynowego) i kalafonii do aromatycznych związków epoksydowych, a następnie przez reakcję z estrami lub amidami wyższych kwasów tłuszczowych. Rolę katalizatora procesu pełniła trietanolamina (TEA). Reakcję prowadziłam w temperaturze 130-135°C w ciągu ok. 3,5h aż do uzyskania liczby kwasowej (LK) poniżej 7 mg KOH/g. W kolejnym etapie procesu, po schłodzeniu do 100-105°C mieszaniny reakcyjnej, dodawałam wyliczony udział wagowy estrów wyższych kwasów tłuszczowych lub amidów wyższych kwasów tłuszczowych. Produkt reakcji po dokładnym wymieszaniu, schładzałam do temperatury ok. 70°C. W tej postaci był przekazywany – w warunkach skali technicznej – na starowane tace aluminiowe.

Proces addycji był prowadzony przy zachowaniu odpowiednich stosunków wagowych użytych substratów, określonych zawartością grup B i B' w mieszaninie związków i wynoszącą od 0,3:1,0 do 0,7:1,0. W praktyce technicznej otrzymywałam w przewadze ilościowej produkty o poniżej przedstawionym wzorze ogólnym:

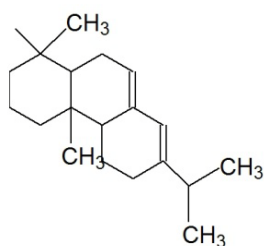


gdzie:

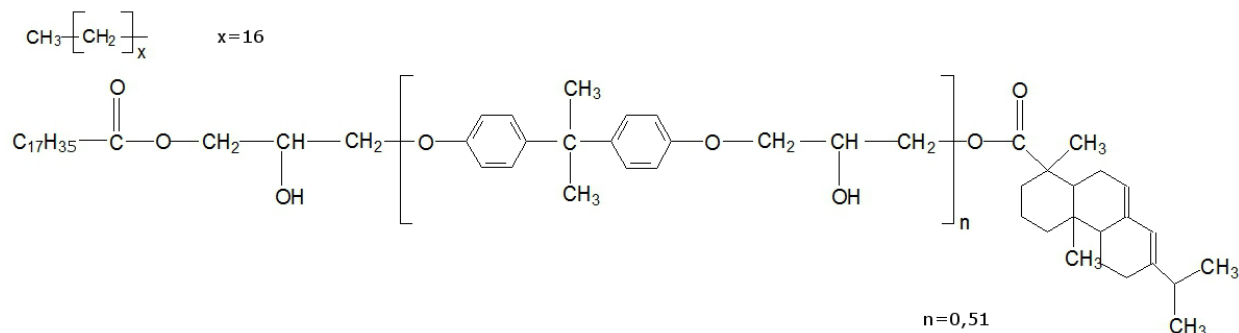
A:



B':



B:



Badania pozwoliły na kompleksowe ujęcie i określenie zależności między budową i składem chemicznym zastosowanych modyfikatorów, a właściwościami produktów – nienasyconych żywic poliestrowych i laminatów poliestrowo-szklanych wykonanych z ich udziałem. W wyniku zrealizowanego cyklu badań w skali laboratoryjnej i technicznej stwierdziłam, że:

- ❖ Struktura opracowanych hydroksyestrów i kompozycji jako modyfikatorów SES okazała się zgodna z przyjętymi założeniami. Związki zawierające w swej budowie oprócz fragmentów składających się z długich łańcuchów alifatycznych w postaci reszt wyższych kwasów tłuszczowych, zawierające grupy funkcyjne –O–, –OC(O)O (adhezoforowe: alkoholowe, estrowe, eterowe), zdolne do tworzenia wiązań wodorowych (–OH), spowodują istotne ograniczenie emisji styrenu oraz zapewnią zachowanie korzystnych właściwości wytrzymałościowych produktów bez konieczności stosowania parafiny.

Zaprojektowany związek sprzyjał tworzeniu błony barierowej dla styrenu oraz pełnił rolę „promotora adhezji” kolejno nakładanych warstw laminatu.

- ❖ W toku prowadzonych badań określiłam optymalne udziały molowe poszczególnych składników w kompozycji stanowiącej modyfikator SES oraz wskazałam korzystną ilość stosowanego modyfikatora wynoszącą 0,6-1,0% wag. (licząc na masę NŻP), umożliwiającą redukcję emisji styrenu nawet o 98%.
- ❖ Efektywność opracowanych modyfikatorów SES oceniłam w skali laboratoryjnej przez rejestrację ubytku masy w ustalonych warunkach mikroklimatu. Badania te potwierdziłam w warunkach skali przemysłowej poprzez pomiar ilości emitowanego styrenu w powietrzu, stosując metodę kolorymetryczną oraz metodę spektrofotometrii w ultrafiolecie, która umożliwiała rejestrację stężenia par styrenu w powietrzu w ciągu całego cyklu produkcyjnego. Stwierdziłam pewne obniżenie efektywności działania modyfikatorów w przetwórstwie przemysłowym – co należy przypisać dodatkowym wpływom środowiska hali produkcyjnej, utrudniającym działanie modyfikatorów.
- ❖ Sprawdziłam wpływ dodatków na podstawowe właściwości nieutwardzonych żywic poliestrowych oraz na właściwości mechaniczne laminatów poliestrowo-szklanych. Stwierdziłam, że obecność modyfikatorów nie zmienia w istotny sposób właściwości wytrzymałościowych produktów, w tym adhezji międzywarstwowej laminatów – co potwierdziłam stosując dwie niezależne metody dynamiczne.
- ❖ Ponadto określiłam umiejscowienie modyfikatora w matrycy polimerowej, co umożliwiło zaproponowanie mechanizmu działania modyfikatorów. Zbadałam strukturę powierzchni kompozycji przy zastosowaniu metody spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS) i analizy radiometrycznej. Na podstawie pomiarów wykonanych metodą TOF-SIMS i prowadząc syntezę modyfikatora znaczonego węglem ^{14}C , pozwalającą na pomiary radioaktywności wybranych miejsc, wykazałam obecność dodatku na powierzchni usieciowanej żywicy, co spowodowało utworzenie bariery ochronnej skutecznie utrudniającej emisję styrenu z rozwiniętej powierzchni laminatów. Stwierdziłam również, że część dodatku jest rozłożona w całej warstwie żywicy, stąd brak ujemnego wpływu na adhezję kolejnych warstw nakładanego laminatu poliestrowo-szklanego. Wyniki tych badań pozwoliły na sugestię odnośnie mechanizmu działania zaprojektowanego modyfikatora i utwierdziły w przekonaniu, że – w przeciwieństwie do parafiny – tak zaproponowany modyfikator SES nie będzie powodował delaminacji produktów końcowych. Stanowiło to istotny postęp technologiczny w stosunku do dodatków parafinowych.

- ❖ Zaproponowane rozwiązanie oceniłam w zestawieniu z podobnymi propozycjami zagranicznych firm poliestrowych. W tej analizie – analogicznie zbadanych – żywic zagranicznych typu Low Styrene Emission (LSE) i żywic krajowych, omawiana technologia wypadła bardzo korzystnie. Spełniła ostre wymagania zarówno odnośnie struktury chemicznej modyfikatora SES, jak również, wymagania dotyczące efektywności w ograniczeniu wyparowania styrenu podczas przetwórstwa żywic poliestrowych, bez osłabienia ich właściwości wytrzymałościowych.

Wyniki tych badań i wnioski wypływające z ich rezultatów przedstawiłam w kilku kolejnych publikacjach i dwu monografiach z tego zakresu:

- 1) Kicko-Walczak E., Kłosowska-Wołkowicz Z., Penczek P., Kamińska W., *Nienasycone żywice poliestrowe – postęp w badaniach i technologii*, Polimery, 1990, **35**, 1-2, 1-4.
- 2) Kicko-Walczak E., *New LSE ecological generation unsaturated polyester resins*, Reinforced Plastics, 1998, **42**, 73.
- 3) Kicko-Walczak E., *Nowe ekologiczne nienasycone żywice poliestrowe generacji LSE*, Przemysł Chemiczny, 1998, **77** (3), 110.
- 4) Kicko-Walczak E., Grzywa E., *New ecological polyester resins with styrene evaporation suppressant*, Macromol. Symp., 1998, **1**, 265-273.
- 5) Kicko-Walczak E., *Studia nad proekologiczną modyfikacją nienasyconych żywic poliestrowych. Zmniejszenie emisji styrenu i obniżenie palności*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2003, zeszyt **70**, 1-139.
- 6) Kicko-Walczak E., *Opracowanie technologii wytwarzania nowych ekologicznych nienasyconych żywic poliestrowych. Zmniejszenie emisji styrenu i obniżenie palności*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2004, zeszyt **73**, 1-142.

Zagadnienie to zaprezentowałam również w postaci referatów lub komunikatów na kilku krajowych i renomowanych, zagranicznych konferencjach (zał. nr 7). Technologia otrzymywania modyfikatora i szeregu ekologicznych żywic wytwarzanych z jego udziałem jest przedmiotem kilku polskich i zagranicznych patentów (zał. nr 6).

W 1985 r. została sprzedana „Licencja na technologię otrzymywania modyfikatora SES i sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych z udziałem modyfikatora SES” wraz z odnośnymi patentami, niemieckiej firmie BYK-Chemie. Kontrakt między firmą BYK-Chemie, a Instytutem Chemii Przemysłowej obowiązywał do wygaśnięcia ostatniego patentu i trwał 15 lat, tj. do 2000 r.

Nowa generacja żywic poliestrowych typu LSE z udziałem modyfikatora efektywnie redukującego emisję styrenu w warunkach skali przemysłowej została wdrożona w 1995 r. na Wydziale Żywic Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzyna” w Nowej Sarzynie.

Badania w zakresie otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych o właściwościach spójnych z wymogami rynku krajowego, w tym głównie szkodnictwa i przemysłu stocznioowego

W latach 1986-2000 podjęłam – wraz z Zespołem, którym kierowałam – badania nad otrzymaniem żywic poliestrowych spełniających nowe, restrykcyjne wymagania Polskich i Międzynarodowych Towarzystw Klasyfikacyjnych, dopuszczające te produkty do zastosowań w przemyśle stoczniowym. Praca była odpowiedzią na ofertę złożoną ze strony rynku krajowego i została sfinansowana przez przemysł stoczniowy oraz producentów łodzi i jachtów.

Do tego typu zastosowań wybrałam grupę żywic poliestrowych otrzymywanych z udziałem kwasu izoftalowego i jego pochodnych (w miejsce powszechnie stosowanego kwasu czy bezwodnika ftalowego) oraz poprzez dobór glikoli o specjalnej strukturze chemicznej. Wybór był podyktowany zarówno wcześniejszą wiedzą i moim doświadczeniem eksperymentalnym z tego zakresu jak i analizą literaturową potwierdzającą, że zwiększonej odporności chemicznej żywic poliestrowych sprzyja użycie modyfikujących kwasów nasyconych, których pierścienie leżą na osi poliestru. Zgodnie z założeniami żywice izoftalowe wykazały lepszą odporność na działanie chemikaliów i długotrwałe działanie zimnej i gorącej wody przy równoczesnym zachowaniu dobrej odporności na zmiany właściwości mechanicznych i pęcznienie, co właśnie predestynuje je do zastosowań w przemyśle szkodniczym i stoczniowym. Do badań technicznych, a na ich podstawie do skali przemysłowej wytypowałam katalizowaną (mieszaniłą tlenku dibutylocyny i octanu sodu) metodę dwustopniową, w której w pierwszym jej etapie otrzymuje się ester z glikolu i kwasu izoftalowego, następnie wprowadza się bezwodnik maleinowy i rozpoczyna polikondensację. Takie prowadzenie procesu umożliwiło rozmieszczenie w łańcuchu poliestru reszt kwasów nasyconego i nienasyconego w sposób regularny i naprzemiennie. Potwierdziły to analizy badań spektroskopowych (IR oraz $^1\text{H NMR}$). Tak otrzymane produkty, zwłaszcza po zastosowaniu glikolu noepentylowego w miejsce glikolu 1,2-propylenowego, po usieciowaniu wykazały istotną przewagę odnoszącą się do właściwości wytrzymałościowych w stosunku

do żywic ortoftalowych oraz lepszą odporność na chemikalia, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze.

Zbliżoną do żywic izoftalowych wytrzymałością chemiczną i temperaturą zeszklenia charakteryzują się żywice poliestrowe tereftalowe. Najdogodniejszym i uzasadnionym ekonomicznie surowcem do ich otrzymywania jest poli(tereftalan etylenu) (PET), głównie pochodzący z odpadów powstających w procesach wytwarzania folii, włókien, butelek poliestrowych a także z folii fotograficznych. Tymi procesami technologicznymi zajmowałam się – z przerwami- w latach 1979-1992. Procesy wytwarzania żywic poliestrowych tereftalowych prowadzone były dwustopniowo: najpierw w obecności katalizatora (octan manganu lub cynku) przeprowadzano glikolizę PET, a następnie prowadzono polikondensację z bezwodnikiem maleinowym.

Nienasycone tereftalowe i izoftalowe żywice poliestrowe znalazły zastosowanie w praktyce przemysłowej. Kierowałam lub byłam członkiem zespołów wdrażających te technologie. Na ich podstawie opracowałam (wraz z Zespołem) ekologiczne żelkoty poliestrowe oraz tłoczywa typu SMC i BMC. Zostały one wdrożone w Zakładach Chemicznych „Organika-Sarzyna”, odpowiednio: w latach 1979-1989 i w 1992 r.

Zagadnienia związane z procesami otrzymywania, właściwościami produktów i kierunków ich zastosowań, głównie żywic izoftalowych były przedmiotem moich następujących publikacji i kilku prezentacji na konferencjach oraz zostały ochronione polskimi patentami RP (zał. nr 6).

- 1) Kicko-Walczak E., *Ekologiczna izoftalowa NŻP dla przemysłu okrętowego*, Polimery, 1989, **34**, 406.
- 2) Kicko-Walczak E., *Nienasycona żywica poliestrowa o zwiększonej odporności chemicznej i cieplnej oraz polepszonej wytrzymałości mechanicznej*, Polimery, 1990, **35**, 24-26.
- 3) Kicko-Walczak E., Wojdak W., *Ekologiczny izoftalowy żelkot poliestrowy*, Polimery, 1994, **39**, nr 9, 546-549.

Dorobek działalności naukowo-badawczej, technologicznej oraz wdrożeniowej

Efektem mojej dotychczasowej działalności obejmującej lata 1975-2012 jest **62 prac opublikowanych w polskich i zagranicznych czasopismach naukowych, w tym 51 opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora nauk technicznych**. W zdecydowanej większości tych publikacji jestem pierwszym ich autorem a 47% prac to moje samodzielne, jednoautorskie publikacje. Jestem też autorką 3 rozdziałów

opublikowanych w amerykańskich monografiach (2006, 2007 i 2010 r.) oraz autorką 2 polskich monografii (zał. nr 4).

Publikacje recenzowane, stanowiące mój dorobek naukowo-badawczy, to **28 publikacji w czasopismach umieszczonych na Liście Filadelfijskiej**, w tym **po uzyskaniu stopnia doktora 27 publikacji w czasopismach z Listy Filadelfijskiej**. Wartość łącznego współczynnika oddziaływania dla moich publikacji, obliczona w oparciu o bazę danych *Journal Citation Reports* dla danego roku publikacji – Impact Factor – IF wynosi **14,492**, w tym po uzyskaniu stopnia doktora IF wynosi **14,354**.

W latach 1975-2013 moje prace były **cytowane 102 razy (z wykluczeniem autocytowań)**.

Wartość **Indeksu Hirscha** opublikowanych przeze mnie prac (do 2012r.), według bazy *Web of Science*, na platformie *Web of Knowledge*, wynosi **5**. Powyższe poszukiwania przeprowadzono w Oddziale Informacji Naukowej Biblioteki Głównej Politechniki Warszawskiej i w Oddziale Informacji Technicznej Politechniki Wrocławskiej.

Wyniki uzyskane w ramach prowadzonych badań w skali laboratoryjnej, technicznej i przemysłowej prezentowałam na **80 krajowych i zagranicznych konferencjach/sympojach** naukowych wygłaszając **73 referatów lub komunikatów (po uzyskaniu stopnia doktora 61 referatów)**, w tym 6 referatów na zaproszenie (zał. nr 7).

Jestem autorką lub współautorką 65 patentów i zgłoszeń patentowych, w tym głównie patentów RP oraz 8 patentów zagranicznych. Po uzyskaniu stopnia doktora jestem autorką/współautorką 46 patentów i 3 zgłoszeń patentowych. Spośród uzyskanych patentów 4 z nich są patentami zrealizowanymi/realizowanymi w systemie międzynarodowym PCT (zał. nr 6).

W latach 1981-2006 opracowane przeze mnie i wdrożone na skalę przemysłową technologie zostały nagrodzone w **15 prestiżowych konkursach**, uzyskując przeważnie czołowe nagrody i odnośne zaszczytne tytuły. Natomiast opracowane przeze mnie wynalazki zostały nagrodzone **8 medalami (złotymi)** na międzynarodowych targach wynalazczości i innowacji w Europie, Stanach Zjednoczonych i Azji (zał. nr 10).

Istotna część opracowanych przeze mnie technologii (ochroniona patentami) została wdrożona do produkcji przemysłowej. Kierowałam lub czynnie uczestniczyłam w zespołach wdrożeniowych dotyczących **22 technologii, które zostały wprowadzone do praktyki przemysłowej**. **Po uzyskaniu stopnia doktora wdrożyłam 20 technologii**, które w większości wykorzystywane są nadal i przyczyniają się do poszerzenia palety produkcyjnej krajowych wyrobów ekologicznych w oparciu o żywice poliestrowe i epoksydowe (zał. nr 9).

W latach 1995-2002 byłam **autorką/współautorką 4 technologii, które wraz z patentami zostały sprzedane firmom zagranicznym** (Niemcy, Włochy, USA i Rosja). We Włoszech (firma Societa' Italiana Resine) kierowałam zespołem wdrażającym technologie poliestrowe tereftalowe, wypełniając odnośne ustalenia i wymogi kontraktu zawartego między Instytutem Chemii Przemysłowej, a firmą SIR z siedzibą w Mediolanie.

Pozyskiwanie środków finansowych na realizację prac – kierowanie grantami i projektami

W trakcie pracy aktywnie uczestniczyłam w pozyskiwaniu funduszy na działalność badawczą i umożliwiających zakup nowoczesnej aparatury badawczej.

Począwszy od 1994 do 2012 r. byłam **wnioskodawcą i kierownikiem (głównym wykonawcą) 9 grantów**, projektów badawczych, projektów rozwojowych, projektów celowych i projektu programu „Patent-Plus”. Ponadto uczestniczyłam **w realizacji 4 projektów badawczych w roli wykonawcy**, prowadząc istotną część merytoryczną tych projektów (zał. nr 8).

Obecnie jestem kierownikiem projektu w ramach programu „Patent-Plus – wsparcie patentowania wynalazków” pt. „Opracowanie ochrony patentowej w UP RP i procedurze międzynarodowej PCT oraz wsparcie komercjalizacji dla wynalazków: sposób otrzymywania polimerów chemoutwardzalnych o ograniczonej palności z zastosowaniem bezhalogenowej modyfikacji fosforowo-azotowej”.

Byłam wnioskodawcą i kierowałam kilkadziesiątoma projektami badawczo-technologicznymi, realizowanymi z funduszy statutowych Instytutów, głównie IChP oraz IIMPiB, o tematyce spójnej z strategicznymi kierunkami naukowo-badawczo-wdrożeniowymi obu placówek naukowych. Istotna ich część stała się podstawą pozytywnie zaopiniowanych wniosków do KBN, MNiSW, NCBiR o pozyskanie grantów, projektów badawczych celowych i rozwojowych.

Ważnym aspektem w tym obszarze mojej działalności była również realizacja projektów i umów licencyjnych na zlecenie przemysłu. Fundusze te pozwalały na wykonanie wielu prac zarówno w skali laboratoryjnej, jak i technicznej tak by następnie mogły stanowić dojrzałe oferty dla skali przemysłowej. **Kierowałam 14 projektami, w 8 pełniłam rolę i obowiązki członka zespołu wdrażającego**, realizowanymi na zlecenie:

- Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzyna”,
- Zakładów Farb i Lakierów „Nobiles” we Włocławku,
- Zakładów Farb i Lakierów w Cieszynie,

- Zakładów Farb i Lakierów w Dębicy,
- Zakładów Azotowych w Puławach,
- Zakładów Chemicznych „ALWERNIA-Ciech” S.A.,
- HOBAS System Polska Sp. z o.o.,
- Stoczni Marynarki Wojennej w Gdyni,
- Stoczni Jachtowej w Chojnicach i
- Stoczni Jachtowej w Ostródzie (zał. nr 9).

Krajowe i Międzynarodowe nagrody za działalność badawczą i wdrożeniową

W 1981 r. otrzymałam nagrodę „Mistrz Techniki - Warszawa 1981” (II st.) za opracowanie i wdrożenie przemysłowe nowatorskiej, bezściekowej metody otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych metodą katalitycznej kopolimeryzacji. Za to samo przedsięwzięcie uhonorowano mnie w 1981 r. I Nagrodą Ministra Przemysłu Chemicznego i Lekkiego za najlepszą pracę wdrożoną w przemyśle chemicznym. W 1982 r. przyznano mi ponownie nagrodę „Mistrz Techniki - Warszawa 1981” za opracowanie i wdrożenie nowej generacji ekologicznych żywic poliestrowych typu LSE. W tym samym roku otrzymałam I Nagrodę Koła SITPChem za najlepszą pracę wdrożeniową. W latach 1978-1984 przyznano mi Odznaki: Brązową, Srebrną, Złotą i Zasłużonego Racjonalizatora Produkcji. W roku 1995 uhonorowano mnie tytułem „Złotego Inżyniera Roku”. W 1996 r. wygrałam Konkurs Ministra Ochrony Środowiska, a w 1997 r. Polska Izba Przemysłu Chemicznego przyznała mi Nagrodę II st. za najlepszą Pracę z zakresu Chemii i Technologii Chemicznej zastosowaną w latach 1994-1996. W 1997 r. zdobyłam I nagrodę w Wielkim Konkursie Wynalazczym, organizowanym przez Ministerstwo Ochrony Środowiska, KBN i Stowarzyszenie SPWiR, a w 1998 r. przyznano mi Nagrodę II ST w Ogólnopolskim Konkursie Poprawy Warunków Pracy, organizowanym przez Ministerstwo Pracy i Polityki Socjalnej. Otrzymałam również Puchar i Dyplom Uznania Ministra Nauki (2002 r.) oraz dyplom Uznania Ministra Nauki i Przewodniczącego KBN (2003 r.).

Specjalna nagrodą za moją pracę i osiągnięcia była Indywidualna Nagroda Fundacji Pana dr. K. Porczyńskiego. Kapituła tej Fundacji uznała „Opracowanie technologii nowej generacji ekologicznych żywic poliestrowych, wdrożenie przemysłowe i sprzedaż licencji za granicę” za najbardziej twórcze osiągnięcie i przyznała mi tę prestiżową nagrodę w 1989 r. Konkurs miał zasięg międzynarodowy.

Moje prace prezentowane na forum międzynarodowym spotkały się z uznaniem w postaci przyznania mi **8 Złotych Medalii (w tym 3 z wyróżnieniem)** na Światowych

Wystawach Racjonalizacji i Innowacyjności w: Płowdiv Expo 1993, Pekin 1996, Casablanca 1997, Bruksela Eureka 1997, Pittsburgh 1999, Tynec 2000, Bruksela Eureka 2001 wraz z nagrodą Grand Prix Chorwacji oraz Pucharem Ministerstwa Nauki Rumunii, Moskwa 2001 wraz z Pucharem Ministra Przemysłu RP, Certyfikatu Bulgarian – American Chamber of Commerce and Industry, Seul 2002 wraz Nagrodą Specjalną The Korean Association for Shool Invention (zał. nr 10).

Za osiągnięcia naukowe i zawodowe Prezydent RP nadał mi w 1997 r. Złoty Krzyż Zasługi.

Działalność dydaktyczna oraz praca ekspercka

Moja działalność dydaktyczna jako pracownika branżowego Instytutu Chemii Przemysłowej i Instytutu Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników polegała na merytoryczno-technologicznej opiece nad praktykantami, głównie z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (wraz z Filią Politechniki Warszawskiej w Płocku). Po otrzymaniu stopnia doktora powierzono mi opiekę nad 7 praktykantami krajowymi oraz (w 1999 i 2000 r.) nadzorowałam pracę merytoryczną 2 praktykantów z Uniwersytetu w Lyonie i Madrycie.

Ponadto, pełniłam nieformalną rolę promotora pomocniczego 2 prac z zakresu tematycznego poliestrów o budowie „grzebieniowej” i nienasyconych żywic poliestrowych o ograniczonej palności prac magisterskich absolwentów Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (Oddział w Radomiu). Promotorem tych prac był Prof. dr inż. Piotr Penczek.

W 2002 r. prowadziłam wykład szkoleniowy dotyczący nowej, bezhalogenowej metody uniepalniania polimerów i materiałów polimerowych pt. „An overview of halogen-free flame retardant in unsaturated polyester resins” w Międzynarodowym Centrum Naukowo –Szkoleniowym: The Danish Polymer Centre (DPC) w Lyngby (dzielnica Kopenhagi). Wykład był rezultatem zaproszenia otrzymanego z Międzynarodowego Centrum DCP.

Po otrzymaniu stopnia doktora rozwija się moja działalność jako eksperta. Od 2008 r. jestem ekspertem Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) oraz ekspertem Programów Innowacyjna Gospodarka. Od tego czasu wykonałam 5 ekspertyz projektów rozwojowych i badawczo-rozwojowych. Ponadto byłam recenzentem kiludzieściu publikacji przedstawionych w czasopismach zagranicznych, (nazwy czasopism wyszczególniłam w rozdziale dot. współpracy zagranicznej) oraz w kilku czasopismach polskich, głównie w Przemysle Chemicznym i w Polimerach.

Ponadto recenzowałam cztery monografie Wydawnictwa Naukowo-Technicznego (WNT).

Od 1990 r. jestem członkiem zwyczajnym Stowarzyszenia Polskich Wynalazców i Racjonalizatorów, a od 1995 r. członkiem Rady Programowej Inżynierów Europejskich EUR ING. W 2000 r. zostałam członkiem zwyczajnym Akademii Inżynierskiej w Polsce.

Współpraca międzynarodowa

Przed uzyskaniem stopnia doktora nauk technicznych, współpracowałam z rosyjskim Instytutem Tworzyw Sztucznych (NIIPM) z siedzibą w Moskwie. Współpraca dotyczyła nowej, bezściekowej metody otrzymywania NŻP metodą katalitycznej poliaddycji tlenu propylenu z bezwodnikami kwasów dikarboksylowych. Rezultatem tej współpracy, realizowanej w ramach umów międzynarodowych RWPG, było opracowanie technologii wytwarzania ekologicznych żywic poliestrowych nowatorską metodą ciągłą „w rurze”, w miejsce konwencjonalnych metod polikondensacyjnych.

W 1987 r. na zaproszenie Chemicznego Komitetu Naukowego Rządu Włoskiego odbyłam staż (30.05-15.07.1987) w Międzynarodowym Centrum Chemii i Fizyki Teoretycznej w Ferrarze. Staż ten – obejmujący naukę chemii polimerów i zagadnień na styku nauka – przemysł (biznes) kontynuowałam w Instytucie Naukowo-Badawczym (NCPM) w Neapolu (15.11-30.11.1987).

W 1990 r. (15.06-30.06.1990) ukończyłam Studium dla Menadżerów Przemysłu Chemicznego i Farmaceutycznego w Kopenhadze, organizowane przez Bank Światowy w Waszyngtonie, uzyskując Certyfikat Menadżera Przemysłu Chemicznego.

Efektem obu stażów było obok istotnego poszerzenia i pogłębienia mojej wiedzy – nawiązanie nowych kontaktów przez pracowników Instytutu, których rezultatem były wspólne prace naukowo-technologiczne.

W latach 1989-1995 intensywnie współpracowałam z niemiecką firmą BYK-Chemie w zakresie nowej metody otrzymywania ekologicznych żywic poliestrowych generacji LSE, charakteryzujących się ograniczoną emisją styrenu podczas przetwórstwa NŻP. Zwieńczeniem tej współpracy była sprzedaż „Licencji na otrzymywanie żywic poliestrowych LSE z zastosowaniem modyfikatora STOPVOL”. Licencję kupiła w/w firma wraz z odnośnymi patentami, na czas wygaśnięcia ostatniego patentu, tj. do 2000 r. Przedmiotowa technologia – w oparciu o polską dokumentację – została uruchomiona w skali przemysłowej na rynku niemieckim.

W latach 1987-1989 aktywnie uczestniczyłam we współpracy z włoską firmą Societa' Italiana Resine (SIR) z siedzibą w Mediolanie. Współpraca dotyczyła czterech typów NŻP otrzymywanych z udziałem odpadowego poli(tereftalanu etylenu). W 1988 r. kierowałam nadzorem autorskim procesów produkcyjnych, realizowanych w fabryce firmy SIR w Macherio (pod Mediolanem). Efektem współpracy było podpisanie kontraktu przez Instytut Chemii z firmą SIR na sprzedaż 3 technologii wytwarzania żywic tereftalowych.

Wcześniejsza współpraca z Instytutem NIIPM w Moskwie zaowocowała w 1992 r. sprzedażą technologii dotyczącą katalitycznej metody otrzymywania żywic poliestrowych transparentnych. Uczestniczyłam w tych pracach w roli członka zespołu wdrażającego.

W 1995 r. opracowałam i wspólnie z Zespołem przygotowałam dokumentację dla amerykańskiej firmy Stanley Skora New Mat. Inc., dotyczącą nowej, dwustopniowej, energooszczędnej metody wytwarzania żywic poliestrowych. W tym samym roku zrealizowano sprzedaż tej dokumentacji.

W latach 1973-2013 uczestniczyłam w **55 zagranicznych, prestiżowych konferencjach naukowych w Europie oraz w USA, Brazylii, Chinach, Korei Płd., Egipcie, Maroku** (zał. nr 7). Na **53** Sympozjach (po uzyskaniu stopnia doktora nt.) wygłosiłam **recenzowane referaty lub komunikaty**, sześć z nich to referaty na zaproszenie Komitetów Naukowych tych konferencji lub ich Naukowych Organizatorów. Na czterech z wymienionych konferencji byłam Przewodniczącą Sekcji Branżowej.

W 1995 r. Międzynarodowa Komisja Kwalifikacyjna przyznała mi w Paryżu **Międzynarodową Specjalizację „EUR ING”**. Do chwili obecnej jestem Członkiem Zwyczajnym Organizacji Inżynierów Europejskich i Członkiem Rady Programowej tej organizacji. Od 2002r jestem Członkiem Międzynarodowego Stowarzyszenia Modification, Degradation and Stabilization (MoDeSt).

Życiorys naukowy i moja sylwetka zawodowa znalazła się w amerykańskiej edycji Who's is Who, poświęconej najciekawszym sylwetkom światowych naukowców i inżynierów (lata 2002/2003).

W latach 1998-2010 recenzowałam 9 publikacji dla czasopism:

- Journal of Polymers and Environment,
- International Polymer Processing
- Journal of Polymer Engineering,
- Fire and Materials,

oraz 3 monografie wydawnictw: HANSER Publications i Nova Science Publications.

Ewa Urdlo - Valerola