

Załącznik 2.

Autoreferat

przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych

dr inż. Przemysław Rybiński

Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach. Katedra Ochrony i
Kształtowania Środowiska
Kielce 2014

SPIS TREŚCI

Zał. 2	Autoreferat przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych	1
I.	ŻYCIORYS NAUKOWY	3
1.	Dane osobowe	3
2.	Posiadane dyplomy	3
3.	Zatrudnienie	3
II.	DOROBK I OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE	4
1.	Przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora	4
2.	Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora	4
III.	WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO	5
1.	Tytuł osiągnięcia naukowego	5
2.	Wykaz monotematycznych publikacji, patentów, zgłoszeń patentowych	5
3.	Omówienie celu naukowego pracy oraz uzyskanych wyników badań	12
IV.	OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-DYDAKTYCZNYCH	35
1.	Autorstwo i współautorstwo prac naukowych	35
2.	Wykaz cytowań prac naukowych	35
3.	Prezentacja wykładów i komunikatów naukowych	35
4.	Recenzje w międzynarodowych i krajowych czasopismach naukowych	35
5.	Informacje dotyczące osiągnięć dydaktycznych.	35
V.	SYNTETYCZNE DANE DOTYCZĄCE DOROBKU NAUKOWEGO.	36
Zał. 3	Wykaz osiągnięć naukowo-badawczych	37
I.	WYKAZ OPUBLIKOWANYCH PRAC NAUKOWYCH	38
II.	PATENTY I ZGŁOSZENIA PATENTOWE	43
III.	WYKAZ CYTOWAŃ PRAC NAUKOWYCH	43
IV.	MONOGRAFIE	60
V.	UDZIAŁ W PROJEKTACH BADAWCZYCH	60
VI.	RECENZOWANIE PUBLIKACJI W CZASOPISMACH MIĘDZYNARODOWYCH I KRAJOWYCH	60
VII.	NAGRODY ZA DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWĄ	60
Zał. 4	Informacje o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej, upowszechnianiu osiągnięć naukowych i działalności popularyzującej naukę	61
I.	UDZIAŁ W MIĘDZYNARODOWYCH I KRAJOWYCH KONFERENCJACH NAUKOWYCH.	62
II.	CZŁONKOSTWO W ORGANIZACJACH I TOWARZYSTWACH NAUKOWYCH.	64
III.	OSIĄGNIĘCIA DYDAKTYCZNE I W ZAKRESIE POPULARYZACJI NAUKI	64
1.	Prowadzone zajęcia dydaktyczne	65
2.	Autorstwo programów zajęć dydaktycznych	66
3.	Udział w kształceniu na kierunku zamawianym "Ochrona Środowiska"	67
4.	Tworzenie laboratoriów badawczych	67
IV.	WSPÓŁPRACA NAUKOWA	67
V.	REDAKTOR CZASOPISM NAUKOWYCH	67
VI.	OPIEKA NAUKOWA NAD STUDENTAMI	68
1.	Koordynator programu Erasmus	68
2.	Udział w komisjach rekrutacyjnych	68
3.	Promotorstwo prac inżynierskich i licencjackich	68
4.	Opieka nad dyplomantami oraz magistrantami	73
5.	Udział w komisjach egzaminacyjnych	73
VII.	OPIEKA NAUKOWA NAD DOKTORANTAMI W CHARAKTERZE PROMOTORA POMOCNICZEGO	73
VIII.	STATYSTYKA. SUMARYCZNE ZESTAWIENIE DOROBKU NAUKOWEGO I DYDAKTYCZNEGO	74
Zał. 5	Wykaz patentów i zgłoszeń patentowych	75

I. ŻYCIORYS NAUKOWY

1. Dane osobowe: Przemysław Rybiński

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

Wykształcenie:

LIPIEC 2005.

Stopień naukowy: DOKTOR Nauk Technicznych w zakresie TECHNOLOGII CHEMICZNEJ. POLITECHNIKA ŁÓDZKA. WYDZIAŁ CHEMICZNY. Rozprawa doktorska: "STABILNOŚĆ TERMICZNA I PALNOŚĆ KAUCZUKÓW BUTADIENOWO-AKRYLONITRYLOWYCH". Promotor: prof. dr hab. inż. Grażyna Janowska. Recenzenci w przewodzie doktorskim: Prof. dr hab. Stefan Boryniec, Prof. dr hab. Władysław Rzymiski.

PRACA DOKTORSKA ZOSTAŁA WYRÓŻNIONA PRZEZ RADĘ WYDZIAŁU CHEMICZNEGO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ.

CZERWIEC 2003/2004

Uzyskanie kwalifikacji pedagogicznych w rozumieniu artykułu 9 ust.1. Ustawa "Karta Nauczyciela" z dn. 26.01.1982 r. Dz. U. z 1997 r. Nr 56 poz. 357. Studium doskonalenia pedagogicznego Politechniki Łódzkiej.

PAŹDZIERNIK 2000

Tytuł: MAGISTER INŻYNIER. POLITECHNIKA ŁÓDZKA. WYDZIAŁ CHEMICZNY. Temat pracy magisterskiej: "PRZYGOTOWANIE I ZASTOSOWANIE KATALITYCZNYCH UKŁADÓW HETEROGENICZNYCH W REAKCJI SELEKTYWNEGO UWODORNIECIA ALDEHYDU KROTONOWEGO". Promotor pracy prof. dr hab. Zofia Michalska

3. Zatrudnienie.

2005-2007.

Wyższa Szkoła Humanistyczno-Ekonomiczna we Włocławku. WYDZIAŁ: OCHRONA ŚRODOWISKA. Stanowisko: Adiunkt.

2005-2009.

POLSKA GRUPA DYSTRYBUCYJNA PGD POLIMERCENTRUM. Stanowisko: Doradca technologiczny.

2007-obecnie.

UNIWERSYTET JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH. WYDZIAŁ
METEMATYCZNO-PRZYRODNICZY.

KATEDRA OCHRONY I KSZTAŁTOWANIA ŚRODOWISKA. Stanowisko: Adiunkt.

II. DOROBEK I OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE.

1. Przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora.

Po obronie pracy magisterskiej rozpocząłem studia doktoranckie na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Moje zainteresowania naukowe dotyczyły przetwórstwa oraz właściwości, zwłaszcza termicznych kauczuków nitrylowych oraz ich wulkanizatów. W trakcie studiów doktoranckich podejmowałem również współpracę z przemysłem. Między innymi współpracowałem z firmą Cooper-Standard Automotive Polska Sp. zo.o., w zakresie składu mieszanek elastomerowych, ich homogeniczności oraz procesu sieciowania radiacyjnego. W trakcie studiów doktoranckich odbyłem również staż w Instytucie Włókien Chemicznych w Łodzi, gdzie uczestniczyłem w pracach nad otrzymywaniem włókien naturalnych oraz syntetycznych.

2. Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora.

Po zakończeniu studiów doktoranckich, rozpocząłem pracę w firmie PolimerCentrum na stanowisku doradcy technologicznego. Moim zadaniem była pomoc w przetwórstwie poliolefin produkowanych przez Basell Orlen Polyolefins, zwłaszcza nowych gatunków polipropylenu (Moplenów, zarówno homopolimerów, jak również kopolimerów randomicznych i blokowych) a także polietylenów uni- i bimodalnych. W ciągu trzech lat współpracowałem z wieloma firmami zajmującymi się produkcją wyrobów z tworzyw sztucznych.

Po uzyskaniu tytułu naukowego doktora podjąłem jednocześnie pracę na stanowisku Adiunkta w Wyższej Szkole Humanistyczno-Ekonomicznej we Włocławku, gdzie współpracowałem z profesorem Stanisławem Biniakiem (Katedra Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy UMK w Toruniu), w zakresie modyfikacji sadz jako napełniaczy mieszanek elastomerowych. Od grudnia 2007 roku rozpocząłem pracę na Uniwersytecie Jana Kochanowskiego w Kielcach.

Podczas całego okresu pracy po uzyskaniu tytułu naukowego doktora, starałem się intensywnie i systematycznie prowadzić badania naukowe oraz publikować je w czasopiśmie naukowych, a także prezentować na konferencjach naukowych zarówno ogólnopolskich jak i międzynarodowych, każdorazowo spotykając się z bardzo dużym zainteresowaniem. Świadczyły o tym ciekawe dyskusje na temat prezentacji podczas spotkań naukowych, nawiązana współpraca oraz liczne cytacje prac naukowych (Załącznik 3). Swoje wyniki opublikowałem w 52 różnego typu pracach naukowych. Czternaście z nich ukazało się drukiem przed uzyskaniem stopnia doktora, w tym sześć publikacji jest z listy JCR. Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora opublikowałem 38 artykułów naukowych, z czego 25 są to artykuły z listy JCR, natomiast pozostałe zostały opublikowane w recenzowanych czasopiśmie lub materiałach konferencyjnych.

Bardzo ważnym założeniem podczas wykonywania pracy naukowej było łączenie tematyki podjętych badań z możliwością ich aplikacji w przemyśle. Potwierdzeniem takiego działania

jest moje współautorstwo w 2 patentach i 3 zgłoszeniach patentowych. Wszystkie dotyczą realizowanej przeze mnie tematyki badawczej dotyczącej kompozytów elastomerowych (Załącznik 3, 5), a także współpraca naukowa z firmą XL-TAPE INTERNATIONAL w zakresie modyfikacji klejów elastomerowych (PSA), stosowanych do produkcji taśm samoprzylepnych.

Moje doświadczenie naukowe znalazło również uznanie w międzynarodowym środowisku naukowym, o czym świadczy szereg zaproszeń do wykonania recenzji publikacji w takich czasopismach jak: Journal of Polymer Engineering, Iranian Polymer Journal, Polymer Degradation and Stability, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Journal of Hazardous Materials, Polymer Bulletin, Rocznik Świętokrzyski (Załącznik 3).

W trakcie całego okresu zatrudnienia na stanowisku adiunkta, zostałem parokrotnie poddany ocenie okresowej nauczyciela akademickiego WSHE, a później UJK uzyskują każdorazowo bardzo dobre oceny. Podczas 8 lat pracy wypromowałem 53 dyplomantów oraz byłem opiekunem 4 prac magisterskich, jak również pełniłem rolę promotora pomocniczego w jednej rozprawie doktorskiej (Załącznik 4).

Po uzyskaniu stopnia doktora moje osiągnięcia naukowe zostały nagrodzone indywidualną nagrodą Rektora UJK.

III. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA wynikającego z art. 16 ust.2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 03.65.595 ze zm.):

1. Tytuł osiągnięcia naukowego.

"STABILNOŚĆ TERMICZNA I PALNOŚĆ ELASTOMERÓW ORAZ MATERIAŁÓW ELASTOMEROWYCH."

Osiągnięciem naukowym, zgłoszonym jako podstawa do przeprowadzenia przewodu habilitacyjnego, jest spis monotematycznych publikacji, patentów oraz zgłoszeń patentowych. Wyniki badań, przedstawione w poniżej wymienionych artykułach naukowych, zostały szczegółowo omówione w monografii zatytułowanej " STABILNOŚĆ TERMICZNA I PALNOŚĆ ELASTOMERÓW ORAZ MATERIAŁÓW ELASTOMEROWYCH."

2. Wykaz monotematycznych publikacji, patentów, zgłoszeń patentowych stanowiących podstawę do przeprowadzenia przewodu habilitacyjnego.

L.P	Publikacja	Udział %	IF ^{a)}	IF ^{b)}	MNiSW ^{c)}
H.1	Janowska G., Kucharska- Jastrzębek A., Rybiński P. Wesolek D., Wójcik I. Flammability of diene rubbers. J. Therm. Anal. Calorim. 2010 ; 102: 1043-1049.	70%	1,752	1,982	20
H.2	Rybiński P. , Janowska G., Kucharska- Jastrzębek A., Pająk A., Wójcik I., Wesolek D., Krzysztof B. Flammability of vulcanizates of diene rubbers: J. Therm. Anal. Calorim. 2012; 107: 1219-1224.	60%	1,982	1,982	20
H.3	Rybiński P. , Janowska G. Influence of spatial	80%	1,982	1,982	20

	network on thermal properties and fire hazard of diene rubbers. J. Therm. Anal. Calorim. 2014 DOI 10.1007/s10973-014-3673-y				
H.4	Rybiński P. , Janowska G., Plis A. Thermal properties and flammability of ethylene-vinyl acetate rubbers (EVM) and their cross-linked blends with nitrile rubber (NBR). Thermochim. Acta. 2013; 568: 104-114.	80%	2,046	2,046	25
H.5	Rybiński P. , Janowska G., Dobrzyńska R., Kucharska-Jastrzębek A. Effect of halogenless flame-retardants on the thermal properties, flammability and fire hazard of cross-linked EVM/NBR rubber blends. J. Therm. Anal. Calorim. 2014; 115:771-782.	80%	1,982	1,982	20
H.6	Janowska G., Kucharska Jastrzębek A., Rybiński P. Thermal stability, flammability and fire hazard of butadiene-acrylonitrile rubber nanocomposites. J. Therm. Anal. Calorim. 2011; 103: 1039-1046.	60%	1,604	1,982	20
H.7	Rybiński P. , Janowska G., Józwiak M., Pająk A. Thermal stability and flammability of butadiene-styrene rubber nanocomposites: J. Therm. Anal. Calorim. 2012; 109: 561-571.	80%	1,982	1,982	20
H.8	Rybiński P. , Janowska G. Influence of the synergistic effect of halloysite nanotubes and halogen-free flame- retardants on the properties of nitrile rubber composites. Thermochim. Acta. 2013; 557: 24-30.	80%	2,046	2,046	25
H.9	Rybiński P. , Janowska G. Thermal stability and flammability of nanocomposites made of diene rubbers and modified halloysite nanotubes. J. Therm. Anal. Calorim. 2013; 113: 31-41.	80%	1,982	1,982	20
H.10	Rybiński P. , Janowska G., Kucharska-Jastrzębek A. Influence of surface modification on thermal stability and flammability of cross-linked rubbers. J. Therm. Anal. Calorim. 2010; 100: 1037-1044.	80%	1.752	1,982	20
H.11	Rybiński P. , Janowska G., Józwiak M., Pająk A. Thermal properties and flammability of nanocomposites based on diene rubbers and naturally occurring and activated halloysite nanotubes: J. Therm. Anal. Calorim. 2012; 107: 1243-1249.	80%	1.982	1,982	20
H.12	Rybiński P. , Janowska G. Palność oraz inne właściwości materiałów i nanomateriałów polimerowych. Cz. I. Nanokompozyty elastomerowe z montmorylonitem lub halloizytem. Polimery 2013; 5: 327-341.	70%	0,567	0,567	15
H.13	Rybiński P. , Janowska G., Pająk A. Influence of attapulgite modified by silane on thermal properties and flammability composites of diene rubbers. Modern Polymeric Materials for Environmental	80%	—	—	—

	Applications 2013; 5: 193-204.				
H.14	Rybiński P. , Janowska G. Thermal properties and flammability of nanocomposites based on nitrile rubbers and activated halloysite nanotubes and carbon nanofibers. Thermochim. Acta. 2012; 549: 6-12.	80%	2,046	2,046	25
H.15	Rybiński P. , Janowska G., Józwiak M.A., Józwiak M. Thermal stability and flammability of styrene-butadiene rubber (SBR) composites. Effect of attapulgite, silica, carbon nanofiber, and the synergism of their action on the properties SBR composites. J. Therm. Anal. Calorim. 2013; 113: 43-52.	80%	1.982	1,982	20
H.16	Rybiński P. , Janowska G. Palność oraz inne właściwości materiałów i nanomateriałów polimerowych. Cz. II. nanokompozyty elastomer/attapulgit, nanokrzemionka, nanowłókna, nanorurki węglowe. Polimery 2013; 58 (7-8): 533-542.	70%	0,567	0,567	15
H.17	Pająk A, Rybiński P. , Janowska G., Kucharska-Jastrzębek A. Part I. Phtalocyanine pigments. J. Therm. Anal. Calorim. DOI 10.1007/s10973-014-3739-x	50%	1,982	1,982	20
H.18	Rybiński P. , Kucharska-Jastrzębek A., Janowska G. Thermal properties of diene elastomers. Polym. Sci. Series A Praca przyjęta do druku 17.12.13	50%	0,699	0,699	20
Autorstwo monografii					
H19	Rybiński P. Stabilność termiczna i palność elastomerów oraz materiałów elastomerowych. Zeszyty naukowe Politechniki Łódzkiej Nr 1182. ISSN 0137-4834. Łódź 2014.	100%			20
Patenty i zgłoszenia patentowe					
H.20	Janowska G., Rybiński P. , Kucharska-Jastrzębek A. Sposób wytwarzania materiału elastomerowego o ograniczonej palności i samowygaszającego się podczas spalania w powietrzu, 2012, Numer patentu P-391147.	35%			20
H.21	Rybiński P. , Janowska G., Kucharska-Jastrzębek A., Pająk A. Sposób wytwarzania materiału elastomerowego niepalnego w powietrzu, olejoodpornego, o dobrych właściwościach przetwórczych i użytkowych. Numer zgłoszenia patentowego P-403514 (2013).	70%			10
H.22	Rybiński P. , Janowska G., Pająk A. Sposób wytwarzania materiału polimerowego o ograniczonej palności. Numer zgłoszenia patentowego P-404675 (2013).	70%			10
H.23	Rybiński P. , Janowska G., Kucharska-Jastrzębek.A Sposób wytwarzania materiału elastomerowego o	80%			10

	ograniczonej palności. Numer zgłoszenia patentowego P-404677 (2013).				
	Suma		28,266	29,104	395

^{a)} Impact factor zgodny z rokiem opublikowania artykułu, ^{b)} Impact factor obowiązujący w obecnym roku, ^{c)} punktacja zgodna z ujednoliconym wykazem czasopism naukowych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (17.12.2013).

^{x)} Praca zostanie opublikowana na przełomie lipca/sierpnia 2014, nie jest więc włączona do sumarycznego dorobku bibliograficznego (SUMA IF oraz punktacja MNiSW).

WE WSZYSTKICH PUBLIKACJACH ZGŁOSZONYCH DO POSTĘPOWANIA HABILITACYJNEGO PEŁNIŁEM FUNKCJĘ AUTORA KORESPONDENCYJNEGO.

H.1. Janowska G., Kucharska- Jastrzębek A., **Rybiński P.** Wesolek D., Wójcik I. Flammability of diene rubbers. J. Therm. Anal. Calorim. **2010**; 102: 1043-1049.

Mój wkład w powstanie pracy polegał opracowaniu koncepcji pracy, na współudziale w wykonaniu części eksperymentalnej oraz na współudziale w opisie i interpretacji wyników badań. Mój udział polegał również na napisaniu manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem i odpowiedzi na recenzje. Mój udział oceniam na 70%.

H.2. **Rybiński P.**, Janowska G., Kucharska- Jastrzębek A., Pajak A., Wójcik I., Wesolek D., Krzysztof B. Flammability of vulcanizates of diene rubbers: J. Therm. Anal. Calorim. 2012; 107: 1219-1224.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, współudziale w wykonaniu większości eksperymentów oraz opisie i interpretacji wyników badań. Mój udział polegał również na napisaniu manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem i odpowiedzi na recenzje. Mój udział oceniam na 60%.

H.3. **Rybiński P.**, Janowska G. Influence of spatial network on thermal properties and fire hazard of diene rubbers. J. Therm. Anal. Calorim. DOI: 10.1007/s10973-014-3673-y

Mój wkład w powstanie pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu całej części eksperymentalnej oraz opisie i interpretacji wyników badań. Mój udział polegał również na napisaniu manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem i odpowiedzi na recenzje. Mój udział oceniam na 80%.

H.4. **Rybiński P.**, Janowska G., Plis A. Thermal properties and flammability of ethylene-vinyl acetate rubbers (EVM) and their cross-linked blends with nitrile rubber (NBR). Thermochim. Acta. 2013; 568: 104-114.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu większości badań eksperymentalnych oraz opisie i interpretacji wyników badań. Mój udział polegał również na napisaniu manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem i odpowiedzi na recenzje. Mój udział oceniam na 80%.

H.5. **Rybiński P.**, Janowska G., Dobrzyńska R., Kucharska-Jastrzębek A. Effect of halogenless flame-retardants on the thermal properties, flammability and fire hazard of cross-linked EVM/NBR rubber blends. J. Therm. Anal. Calorim. 2014; 115:771-782.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu części eksperymentalnej, poza oznaczeniem wskaźników toksykometrycznych oraz opisie i interpretacji wyników badań. Mój udział polegał również na napisaniu manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem i odpowiedzi na recenzje. Mój udział oceniam na 80%.

H.6. Janowska G., Kucharska Jastrzębek A., **Rybiński P.** Thermal stability, flammability and fire hazard of butadiene-acrylonitrile rubber nanocomposites. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011; 103: 1039-1046.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na opisie i interpretacji wyników badań. Mój udział polegał również na napisaniu manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem i odpowiedzi na recenzje. Mój udział oceniam na 60%.

H.7. **Rybiński P.**, Janowska G., Józwiak M., Pająk A. Thermal stability and flammability of butadiene-styrene rubber nanocomposites: *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012; 109: 561-571.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu części eksperymentalnej oraz opisie i interpretacji wyników badań. Mój udział polegał również na napisaniu manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem i odpowiedzi na recenzje. Mój udział oceniam na 80%.

H.8. **Rybiński P.**, Janowska G. Influence of the synergistic effect of halloysite nanotubes and halogen-free flame-retardants on the properties of nitrile rubber composites. *Thermochim. Acta.* 2013; 557: 24-30.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na opracowaniu koncepcji artykułu, wykonaniu części eksperymentalnej oraz opisie i interpretacji wyników badań. Mój udział polegał również na napisaniu manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem i odpowiedzi na recenzje. Mój udział oceniam na 80%.

H.9. **Rybiński P.**, Janowska G. Thermal stability and flammability of nanocomposites made of diene rubbers and modified halloysite nanotubes. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013; 113: 31-41.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na opracowaniu koncepcji manuskryptu, wykonaniu części eksperymentalnej oraz opisie i interpretacji wyników badań. Mój udział polegał również na napisaniu manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem i odpowiedzi na recenzje. Mój udział oceniam na 80%.

H.10. **Rybiński P.**, Janowska G., Kucharska-Jastrzębek A. Influence of surface modification on thermal stability and flammability of cross-linked rubbers. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**; 100: 1037-1044.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na wykonaniu większości eksperymentów oraz opisie i interpretacji wyników badań. Mój udział polegał również na napisaniu manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem i odpowiedzi na recenzje. Mój udział oceniam na 80%.

H.11. **Rybiński P.**, Janowska G., Józwiak M., Pająk A. Thermal properties and flammability of nanocomposites based on diene rubbers and naturally occurring and activated halloysite nanotubes: J. Therm. Anal. Calorim. 2012; 107: 1243-1249.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na opracowaniu koncepcji artykułu, wykonaniu większości eksperymentów oraz opisie i interpretacji wyników badań. Mój udział polegał również na napisaniu manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem i odpowiedzi na recenzje. Mój udział oceniam na 80%.

H.12. **Rybiński P.**, Janowska G. Palność oraz inne właściwości materiałów i nanomateriałów polimerowych. Cz. I. Nanokompozyty elastomerowe z montmorylonitem lub halloizytem. Polimery 2013; 5: 327-341.

Mój wkład w powstaniu pracy polegał na współudziale w napisaniu manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem i odpowiedzi na recenzje. Mój udział oceniam na 70%.

H.13. **Rybiński P.**, Janowska G., Pająk A. Influence of attapulgite modified by silane on thermal properties and flammability composites of diene rubbers. Modern Polymeric Materials for Environmental Applications 2013; 5: 193-204.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, współudziale w wykonaniu większości eksperymentów oraz opisie i interpretacji wyników badań. Mój udział polegał również na napisaniu manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem i odpowiedzi na recenzje. Mój udział oceniam na 80%.

H.14. **Rybiński P.**, Janowska G. Thermal properties and flammability of nanocomposites based on nitrile rubbers and activated halloysite nanotubes and carbon nanofibers. Thermochim. Acta. 2012; 549: 6-12.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu części eksperymentalnej oraz opisie i interpretacji wyników badań. Mój udział polegał również na napisaniu manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem i odpowiedzi na recenzje. Mój udział oceniam na 80%.

H.15. **Rybiński P.**, Janowska G., Józwiak M., Józwiak M. Thermal stability and flammability of styrene-butadiene rubber (SBR) composites. Effect of attapulgite, silica, carbon nanofiber, and the synergism of their action on the properties SBR composites. J. Therm. Anal. Calorim. 2013; 113: 43-52.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu większości eksperymentów oraz opisie i interpretacji wyników badań. Mój udział polegał również na napisaniu manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem i odpowiedzi na recenzje. Mój udział oceniam na 80%.

H.16. **Rybiński P.**, Janowska G. Palność oraz inne właściwości materiałów i nanomateriałów polimerowych. Cz. II. nanokompozyty elastmer/attapulgit, nanokrzemionka, nanowłókna, nanorurki węglowe. Polimery 2013; 58 (7-8): 533-542.

Mój wkład w powstaniu pracy polegał na współudziale w napisaniu manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem i odpowiedzi na recenzje. Mój udział oceniam na 70%.

H.17. Pająk A, **Rybiński P.**, Janowska G., Kucharska-Jastrzębek A. Part I. Phtalocyanine pigments. Therm. Anal. Calorim. DOI 10.1007/s10973-014-3739-x

Mój wkład w powstaniu pracy polegał na wykonaniu badań palności, współudziale w interpretacji wyników oraz napisaniu artykułu, oraz opracowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów. Mój udział oceniam na 50%.

H.18. **Rybiński P.**, Kucharska-Jastrzębek A., Janowska G. Thermal properties of diene elastomers. Polym. Sci. Series A. (praca przyjęta do druku) 17.12.13. Orientacyjny czas publikacji lipiec-sierpień 2014 roku.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji pracy, w wykonaniu części eksperymentalnej oraz opisie i interpretacji wyników badań. Mój udział polegał również na napisaniu manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem i odpowiedzi na recenzje. Mój udział oceniam na 50%.

H.20. Janowska G., **Rybiński P.**, Kucharska-Jastrzębek A. Sposób wytwarzania materiału elastomerowego o ograniczonej palności i samowygaszającego się podczas spalania w powietrzu, 2012, Numer patentu P-391147.

Mój wkład w powstanie patentu polegał na wykonaniu większości oznaczeń niezbędnych do opracowania zgłoszenia patentowego, jak również na interpretacji uzyskanych wyników badań. Mój udział oceniam na 35%.

H.21. **Rybiński P.**, Janowska G., Kucharska-Jastrzębek A., Pająk A. Sposób wytwarzania materiału elastomerowego niepalnego w powietrzu, olejoodpornego, o dobrych właściwościach przetwórczych i użytkowych. Numer zgłoszenia patentowego P-403514 (2013).

Mój wkład w powstanie zgłoszenia patentowego polegał na współtworzeniu idei wynalazku, wykonaniu wszystkich oznaczeń oraz interpretacji uzyskanych wyników badań, jak również na napisaniu zgłoszenia patentowego. Mój udział oceniam na 70%.

H.22. **Rybiński P.**, Janowska G., Pająk A. Sposób wytwarzania materiału polimerowego o ograniczonej palności. Numer zgłoszenia patentowego P-404675 (2013).

Mój wkład w powstanie zgłoszenia patentowego polegał na współtworzeniu idei wynalazku, wykonaniu wszystkich oznaczeń oraz interpretacji uzyskanych wyników badań, jak również na napisaniu zgłoszenia patentowego. Mój udział oceniam na 70%.

H.23. **Rybiński P.**, Janowska G., Kucharska-Jastrzębek A. Sposób wytwarzania materiału elastomerowego o ograniczonej palności. Numer zgłoszenia patentowego P-404677 (2013).

Mój wkład w powstanie zgłoszenia patentowego polegał na współtworzeniu idei wynalazku, wykonaniu wszystkich oznaczeń oraz interpretacji uzyskanych wyników badań, jak również na napisaniu zgłoszenia patentowego. Mój udział oceniam na 80%.

3. Omówienie celu naukowego pracy oraz uzyskanych wyników badań.

ISTNIEJĄCY STAN WIEDZY W ZAKRESIE TEMATU PRACY HABILITACYJNEJ.

Stabilność termiczna elastomeru, zwana często termostabilnością, jest to zdolność utrzymania przez elastomer swoich charakterystycznych właściwości w pewnym zakresie temperatury. Odporność termiczna, nazywana również termoodpornością, jest określoną wartością temperatury, powyżej której rozpoczyna się destrukcja elastomeru [1-3].

Głównym czynnikiem decydującym o stabilności termicznej elastomerów jest energia wiązań walencyjnych w łańcuchu makrocząsteczki. W typowych elastomerach karbołańcuchowych energia pojedynczego wiązania C-C wynosi od 244 kJ/mol (w kopolimerach butadienu ze styrenem, kauczukach butadienowo-styrenowych) do 324 kJ/mol (w kopolimerach butadienu z akrylonitrylem, kauczukach nitrylowych). Zmniejszenie stabilności termicznej może być spowodowane występowaniem "słabych wiązań" w szkielecie makrocząsteczki [4, 5]. Mogą one być wbudowane do łańcucha polimeru w postaci defektów konformacyjnych lub konfiguracyjnych. Należą do nich również wiązania między grupami metylenowymi w położeniu β względem wiązań podwójnych. Sprzężenie między atomami węgla 1-4 powoduje obniżenie ich energii o około 50-67 kJ/mol w porównaniu z wiązaniami C-C w poliolefinach, dlatego wiązania słabe pękają w pierwszej kolejności [6, 7].

Obecnie wiadomo, iż stabilność termiczna elastomerów nienasyconych w większym stopniu zależy od inhibitowania reakcji wolnorodnikowych, niż od pęknięcia wiązań C-C znajdujących się w położeniu allilowym w stosunku do wiązania podwójnego [1].

Jednym z parametrów wyznaczających górną granicę stabilności termicznej elastomeru jest temperatura jego degradacji termicznej.

Degradacja termiczna oznacza rozerwanie pewnej liczby wiązań walencyjnych w szkielecie makrocząsteczki lub sieci przestrzennej elastomeru pod wpływem podwyższonej temperatury. Z reguły polega ona na homolitycznym rozszczepieniu wiązań, ma więc charakter rodnikowy [8, 9, 18]. Degradację termiczną powoduje przede wszystkim rosnąca pod wpływem ogrzewania amplituda ruchów oscylacyjnych ogniw łańcucha. Z punktu widzenia stabilności termicznej ruchy rotacyjne i translacyjne makrocząsteczek mają zdecydowanie mniejsze znaczenie. Ruchy rotacyjne, wokół wiązań liniowo zbudowanych makrocząsteczek, pomimo ich znacznie większej amplitudy w porównaniu z ruchami oscylacyjnymi, nie powinny prowadzić do fragmentaryzacji łańcucha, powodują one bowiem jedynie zmianę jego konformacji, natomiast wartości kątów oraz długości wiązań walencyjnych pozostają nie zmienione [2, 4].

Występujące w elastomerze nieusieciowanym ruchy translacyjne, w wyniku których następuje wzajemne przemieszczanie się środków ciężkości makrocząsteczek, przyczyniają się do zmniejszenia gradientu temperatur w ogrzewanej próbce i wyrównania naprężeń. Ujemny wpływ tych ruchów może wiązać się ze wzrostem napięć w węzłach spleciań oraz z wyprowadzeniem utworzonych makrorodników z "klatki", którą stanowi pole sił wynikające ze sztywności danego łańcucha i oddziaływań łańcuchów sąsiednich. Ze względu na dużą ruchliwość makrorodników efekty klatkowe w przypadku elastomerów nieusieciowanych nie odgrywają dużej roli.

Rozerwanie łańcucha następuje w przypadku osiągnięcia, wskutek wzrostu temperatury, krytycznej oscylacji przez jakiekolwiek wiązanie w jego szkielecie. W związku z tym makrocząsteczka nie rozpada się jednocześnie na drobne fragmenty lecz stopniowo ulega degradacji. Prawdopodobieństwo osiągnięcia przez dane ogniwo krytycznej amplitudy fluktuacji jest proporcjonalne do liczby ogniw tworzących łańcuch. Destrukcja łańcuchów elastomeru następuje wówczas, gdy energia oscylacji większości ogniw osiągnie wartość energii łączących je wiązań.

Poprawie termostabilności elastomerów sprzyja ich usieciowanie [1, 2, 10]. Ograniczenie amplitudy termicznych fluktuacji łańcuchów makrocząsteczek, poprzez wytworzenie wiązań poprzecznych, zmniejsza prawdopodobieństwo ich pęknięcia oraz reakcji następczych.

Należy jednak zaznaczyć, iż zawarte w elastomerze związki pomocnicze takie jak: substancje sieciujące czy przyspieszacze, nawet w ilościach śladowych, mogą obniżać jego stabilność termiczną. Ulegają one bowiem łatwo rozpadowi termicznemu, wskutek czego tworzą się rodniki o dużej aktywności, zdolne do inicjowania różnych reakcji makrocząsteczek i węzłów sieci, przede wszystkim ich degradacji termooksydacyjnej.

Wpływ substancji sieciujących, stabilizatorów oraz przeciwutleniaczy na stabilność termiczną elastomerów jest bardzo złożony, a prace poświęcone temu zagadnieniu są stosunkowo nieliczne [10, 11].

Stabilność termiczna elastomerów wywiera istotny wpływ na ich palność. Podczas spalania elastomerów oraz kompozycji elastomerowych można wyróżnić następujące mechanizmy: Homogeniczny, spalanie zachodzi w fazie gazowej nad powierzchnią materiału palnego w postaci płomienia. W ten sposób pali się większość materiałów, zdolnych po ogrzaniu, do wydzielenia dużej ilości lotnych, palnych produktów rozkładu termicznego, powstałych na drodze parowania, sublimacji lub pirolizy. W ten sposób palą się elastomery, drewno czy produkty przetwórstwa ropy naftowej.

Heterogeniczny, spalanie w postaci tlenia, zachodzi na granicy rozdziału faz, tj. na powierzchni palnego ciała stałego, którego widocznym skutkiem może być powstanie żaru. Obserwuje się pojawienie światła wywołanego ciepłem, ale bez widocznego płomienia. W ten sposób pali się większość usieciowanych kompozycji elastomerowych np. opony, węgiel drzewny, antracyt czy sadza [12-15].

Spalanie elastomerów jest więc procesem złożonym, zależnym zarówno od reakcji chemicznych, jak i procesów fizycznych zachodzących w próbce, warstwie granicznej i płomieniu. W spalaniu tegoż rodzaju materiałów można wyróżnić następujące etapy: rozkład termiczny, zapłon, powstanie płomienia (spalanie według mechanizmu homofazowego), spalanie właściwe.

Procesy rozkładu termicznego, poprzedzające zapłon, przebiegające w fazie skondensowanej palącego się elastomeru, obejmują liczne reakcje chemiczne, między którymi często występują wzajemne sprzężenia. Ilość energii zaabsorbowanej przez elastomer zależy od wielkości strumienia cieplnego, rodzaju powierzchni ogrzewanego materiału oraz stopnia jej rozwinięcia, przewodnictwa cieplnego, a także współczynnika absorpcji ciepła. Do zapłonu gazowych produktów pirolizy dochodzi wówczas, gdy temperatura powierzchni elastomeru osiągnie wartość, w której następuje uruchomienie procesów gazyfikacji oraz gradient temperatury w warstwie przy powierzchni elastomeru jest mniejszy od pewnej wartości krytycznej, która zależy od kinetyki reakcji chemicznych w płomieniu oraz od intensywności procesów dyfuzji utleniacza do powierzchni elastomeru podczas jego spalania [16].

Mechanizm spalania elastomerów zwykle rozpatrywany jest zarówno z punktu widzenia reakcji zachodzących w płomieniu jak również tworzenia warstwy granicznej o zróżnicowanych właściwościach izolujących [17-24].

Warstwę graniczną mogą stanowić trudno lotne produkty destrukcji, co ma miejsce w przypadku poliizoprenu lub poliolefin. Często zdarza się, że jest ona porowata, częściowo zbudowana ze stałych produktów rozkładu elastomeru, głównie węgla. Pory są wówczas wypełnione inkluzjami ciekłych produktów rozkładu. Tego rodzaju struktury powstają między innymi podczas spalania kauczuku chloroprenowego, butadienowego, styrenowego czy nitylowego. Grubość warstwy granicznej zależy od stabilności termicznej i warunków spalania elastomeru, zwykle jest ona zawarta w przedziale od 0,5 do kilku mm. Temperatura warstwy granicznej mieści się w granicach od 320-570 °C [1, 25]. Im wyższy jest zakres

temperatury spalania i większa pozostałość po rozkładzie elastomeru, tym większe prawdopodobieństwo powstania porowatej warstwy granicznej o właściwościach izolacyjnych, utrudniającej wymianę masy i energii pomiędzy próbką a płomieniem.

O budowie warstwy granicznej, od której zależy przepływ masy i energii pomiędzy stałą i gazową fazą spalania, decydują przede wszystkim właściwości termiczne elastomeru ale również dodatki, którymi są np. pigmenty ftalocyjaninowe oraz napełniacze i nanonapełniacze. Wskutek odpowiednio dobranego składu kompozytu polimerowego można wywierać znaczący wpływ na budowę tej warstwy.

Pigmenty ftalocyjaninowe zbudowane są z czterech pierścieni indolowych połączonych mostkami azometinowymi. Połączone poprzez mostki pierścienie indolowe tworzą układ sprzężonych wiązań podwójnych zawierających 18 zdelokalizowanych elektronów π . Pierścienie indolowe budują zamkniętą, aromatyczną płaszczyznę, stanowiącą jądro związku. Płaski pierścień często ulega jednak deformacji, w wyniku chelatowania jonu metalu, który zastępuje atomy wodoru w grupach imidowych [35].

Najważniejszymi cechami charakteryzującymi ftalocyjaniny są ich unikalne właściwości spektroskopowe oraz, co jest niezwykle istotne, wysoka odporność termiczna. Jak wykazały wyniki moich badań rozkład termiczny ftalocyjanin rozpoczyna się w temperaturze powyżej 400 °C.

Napełniacze mineralne, szczególnie uwodnione, częstokroć spełniają rolę związków zmniejszających palność elastomerów. Obecność tych związków, szczególnie pochodzenia organicznego, może zmniejszać stabilność termiczną usieciowanych kompozycji elastomerowych. Bardzo często powodują one jednak wzrost przewodnictwa cieplnego układu, w wyniku czego maleje prawdopodobieństwo osiągnięcia krytycznej temperatury rozkładu elastomeru. Niektóre napełniacze mineralne wydzielają parę wodną lub dwutlenek węgla, które rozcieńczają palne produkty gazowe przedostające się do płomienia, ograniczają dyfuzję tlenu do strefy spalania oraz powodują zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego materiału elastomerowego, co korzystnie wpływa na obniżenie jego palności [26-28].

Istotny wpływ na budowę warstwy granicznej, wywierają także sadze, szczególnie o silnie rozwiniętej powierzchni [19, 29, 30].

Sadza dodana do elastomeru powoduje, że wokół jej cząstek tworzy się kauczuk związany. Elastomer wokół cząstek napełniacza wykazuje zmniejszoną ruchliwość segmentalną łańcuchów, a tym samym zmniejszoną amplitudę drgań termicznych, co ogranicza procesy degradacji. Sadza jest również zmiataczem rodnikowym, na jej powierzchni znajdują się bowiem niesparowane elektrony. Jej obecność inhibituje więc reakcje rodnikowe, zwiększając jednocześnie prawdopodobieństwo rekombinacji makrorodników pierwotnych poprzez przedłużenie ich czasu przebywania w klatce. Znajdujące się w warstwie granicznej cząsteczki węgla pełnią dodatkowo rolę sorbentów lotnych produktów rozkładu elastomeru.

Znaczący wzrost stabilności termicznej, a co się z tym wiąże również ograniczenie palności elastomerów można uzyskać w wyniku zastosowania nanonapełniaczy [27, 28, 31-33].

Jednorodna dyspersja nanocząstek w matrycy elastomeru powoduje powstanie dużej powierzchni międzyfazowej odniesionej do jednostki objętości nanokompozytu, definiowanej jako stosunek objętości nanocząstek, o określonej powierzchni właściwej, do objętości fazy ciągłej. Duża wewnętrzna powierzchnia międzyfazowa, jak również nanoskopowe rozmiary cząstek (duży współczynnik kształtu nanonapełniaczy) w sposób zasadniczy odróżniają nanokompozyty od tradycyjnych kompozytów elastomerowych.

Cechą charakterystyczną nanokompozytów jest: mały stopień napełnienia (0.1÷2 % obj.), jednorodne oddziaływania pomiędzy cząstkami napełniacza w matrycy elastomeru (ich wzajemne położenie i orientacja), wysoka gęstość upakowania cząstek napełniacza odniesiona do jednostki objętości polimeru (10^6 - 10^8 nanocząstek/ml), duża powierzchnia

oddziaływań międzyfazowych (10^3 - 10^4 m²/ml) oraz niewielkie odległości między nanoelementami (10-50 nm przy napełnieniu 1-8% obj.) [34].

Wprowadzenie nanododatku do matrycy elastomeru, powoduje powstanie zdecydowanie silniejszych wzajemnych oddziaływań napełniacz-napełniacz w porównaniu do konwencjonalnych kompozytów. Powyżej krytycznego napełnienia, rozszerzające się wzajemne oddziaływania napełniacz-napełniacz prowadzą do powstania wewnętrznej trójwymiarowej sieci przestrzennej napełniacza, która jest odpowiedzialna za wzrost lepkości ciekłych destruktywów powstających podczas rozkładu termicznego elastomerów. Właściwości reologiczne powstałych ciekłych produktów rozkładu termicznego, w większości są zbliżone do żelu, co powoduje, iż szybkość ich dyfuzji do strefy płomienia radykalnie maleje w porównaniu do destruktywów elastomerów nienapełnionych, jak również na drodze procesów zestalania tworzą one warstwę ochronną na powierzchni elastomeru.

ZNACZENIE PODJĘTYCH BADAŃ WCHODZĄCYCH W ZAKRES PRACY HABILITACYJNEJ.

Elastomery i wytwarzane z nich materiały są powszechnie wykorzystywane prawie we wszystkich dziedzinach życia. Pomimo pojawienia się licznych restrykcji ekologicznych oraz pomimo powstających znacznych ilości, często trudnych do zagospodarowania odpadów produkcyjnych i użytkowych, produkcja i światowe zużycie elastomerów i wytwarzanych z nich materiałów systematycznie wzrasta. W związku z tym ciągle aktualnym i bardzo ważnym zagadnieniem, zarówno z poznawczego, jak i praktycznego punktu widzenia, są badania wpływu budowy chemicznej makrocząsteczki, budowy sieci przestrzennej i gęstości usieciowania oraz składu kompozycji elastomerowych, najczęściej wieloskładnikowych, na właściwości wytworzonych z nich materiałów. W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie materiałami polimerowymi o specjalnych właściwościach, odpornych na działanie zarówno znacznie obniżonej, jak i znacznie podwyższonej temperatury, trudnozapalnych, a przy tym charakteryzujących się odpowiednią wytrzymałością mechaniczną. Szczególnego znaczenia nabiera problem ograniczenia palności lub uniepalnienia wyrobów polimerowych ze względu na poważne zagrożenie zdrowia i życia oraz zanieczyszczenie środowiska naturalnego spowodowane emisją dużych ilości wydzielającego się dymu, a także produktów (szczególnie toksycznych) rozkładu termicznego i spalania podczas pożarów.

Mieszalność termodynamiczna polimerów, o której w znacznej mierze decyduje wartość ich parametrów rozpuszczalności, występuje dość rzadko. Należy jednak podkreślić, że mieszaniny polimerowe stanowią jedną z podstawowych możliwości ich fizycznej modyfikacji, w wyniku której możliwe jest otrzymanie nowych materiałów polimerowych o interesujących, niekiedy specyficznych właściwościach, charakteryzujących się również dobrymi właściwościami mechanicznymi. Bardzo często wynika to z procesów kosieciowania, a więc interpolimerowego powiązania makrocząsteczek tworzących mieszaninę polimerów we wspólnej sieci przestrzennej [36].

W ostatnich latach obserwuje się szybki rozwój w wytwarzaniu nowej grupy materiałów polimerowych, a mianowicie nanokompozytów polimerowych. Zmniejszenie rozmiaru cząstek substancji wprowadzanych do matrycy polimerowej z mikrometrów do nanometrów stwarza możliwość otrzymania kompozytów o lepszych, a niejednokrotnie zupełnie nowych właściwościach. Powszechnie stosowanym nanonapełniaczem są krzemiany warstwowe modyfikowane związkami organicznymi i nieorganicznymi, natomiast nanorurki haloizytu, węglowe, a zwłaszcza glinokrzemiany włókniste (attapulgit) są marginalnie wykorzystywane do modyfikacji kompozytów elastomerowych.

Ftalocyjaniny metaliczne nie tylko polepszają walory estetyczne finalnych wyrobów elastomerowych, ale również w sposób istotny poprawiają właściwości termiczne, mechaniczne oraz ograniczają palność zawierających je wulkanizatów.

Nie bez znaczenia są również próby zastąpienia tlenku cynku, używanego jako aktywatora procesów sieciowania elastomerów ftalocyjaniną cynkową. Tlenek cynku, w przeciwieństwie do cynku w postaci kompleksu, stanowi zagrożenie dla organizmów wodnych, dlatego z punktu widzenia ochrony środowiska korzystnym byłoby ograniczenie jego zużycia lub wyeliminowanie ze składu mieszanek elastomerowych.

OMÓWIENIE UZYSKANYCH WYNIKÓW.

Przedstawione wyniki badań dotyczą stabilności termicznej i palności elastomerów i materiałów elastomerowych.

Jako kauczuki dienowe wykorzystywałem kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (NBR) Perbunan 2255V firmy Lanxess Deutschland GMBH, zawierający 22% związanego akrylonitrylu oraz kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR) KER 1500 firmy Synthos S.A., zawierający 23,5 % związanego styrenu.

Wyniki wykonanych przeze mnie badań termicznych wykazały, że kauczuk nitrylowy charakteryzuje się zdecydowanie większą stabilnością termiczną, wyrażoną wskaźnikami T_5 , T_{50} czy T_R , w stosunku do kauczuku butadienowo-styrenowego. Mniejsza stabilność termiczna kauczuku SBR w stosunku do NBR, wynika z obecności dużych objętościowo podstawników fenylowych w jego makrocząsteczkach, które wskutek efektów mezomerycznych, sterycznych, a przede wszystkim indukcyjnych, zmniejszają energię wiązań walencyjnych w łańcuchu głównym tegoż kauczuku [H3, H18-19].

Obecność polarnego podstawnika w kopolimerze NBR powoduje znaczący wzrost wartości energii kohezji, w przybliżeniu o 100 MJ/m^3 , pomiędzy łańcuchami tegoż elastomeru, w stosunku do kopolimeru SBR. Skutkuje to zarówno znaczącym wzrostem pozostałości po rozkładzie termicznym NBR Pw, oraz mniejszą szybkością jego rozkładu termicznego dm/dt , w porównaniu do kopolimeru SBR [H18].

Kauczuki dienowe, będące obiektem moich badań usieciowałem konwencjonalnie przy wykorzystaniu siarki lub nadtlenku organicznego oraz niekonwencjonalnie przy wykorzystaniu jodoformu.

Prace dotyczące wykorzystania związków jodu do sieciowania kauczków dienowych są obecne w literaturze przedmiotu [87]. Nie mniej jednak należy wyraźnie zaznaczyć, iż przedstawienie zależności pomiędzy zastosowanymi w procesie sieciowania kauczków związkami jodu, a właściwościami termicznymi i zagrożeniem pożarowym uzyskanych wulkanizatów, jest elementem nowości naukowej. Wpływ sieciowania niekonwencjonalnego przy wykorzystaniu jodoformu na właściwości termiczne oraz palność kauczków dienowych jest przedmiotem zgłoszenia patentowego [H22].

Mechanizm sieciowania elastomerów jodoformem może być zarówno jonowy, jak i rodnikowy, i podobnie jak w przypadku nadtlenku organicznego, prowadzi do utworzenia węzłów sieci C-C, czemu towarzyszy izomeryzacja cis-trans oraz modyfikacja makrocząsteczek kauczuku jodoformem lub produktami jego rozkładu, na co wskazują zbliżone wartości energii aktywacji destrukcji wulkanizatów jodoformowych zarówno kauczuku NBR jak i SBR, w atmosferze powietrza i gazu obojętnego. Wzrost wzajemnych oddziaływań makrocząsteczek wynikających z ich modyfikacji związkami jodu, zwłaszcza kopolimeru SBR, przejawia się również znacznym podwyższeniem temperatury przejścia w stan szklisty w porównaniu z kauczukiem usieciowanym konwencjonalnie [H3, H18].

Usieciowanie badanych kauczków niezależnie od zastosowanego zespołu sieciującego wyraźnie zwiększa ich stabilność termiczną wyrażoną wartością energii aktywacji destrukcji

Ea. Jest to spowodowane wzrostem efektu klatkowego w mechanizmie stabilizacji makrorodników, co szczególnie wyraźnie zaznacza się w przypadku procesów chemicznych zachodzących w atmosferze powietrza [H3, H19].

Kauczuki usieciowane nadtlentem organicznym charakteryzują się wyższymi wartościami Ea, w porównaniu z wulkanizatami siarkowymi tych elastomerów. Wskutek usieciowania kauczuku nadtlentem tworzą się wiązania poprzeczne C-C o energii w granicach 268-336 kJ/mol, natomiast wykorzystanie siarkowego zespołu sieciującego powoduje powstanie siarczkowych węzłów sieci, których energia wynosi 139-256 kJ/mol. Różnica w stabilności termicznej, określona parametrem Ea, jest więc przejawem mniejszej energii węzłów siarczkowych [H3, H19].

W przypadku większości polimerów, w tym również elastomerów, wartość energii aktywacji destrukcji w atmosferze powietrza jest mniejsza niż w atmosferze gazu obojętnego [H4]. Tlen sprzyja bowiem procesom termooksydacyjnym, które są przyczyną pęknięcia wiązań chemicznych w łańcuchach makrocząsteczek.

W badaniach swoich udowodniłem, iż w przypadku elastomerów usieciowanych, wartość parametru Ea, w atmosferze powietrza jest wyższa niż w azocie. Należy jednak wyraźnie zaznaczyć, iż procesy degradacji i destrukcji termicznej elastomerów ulegających sieciowaniu termicznemu, według mechanizmu polimeryzacji merów butadienowych są niezwykle złożone, a co za tym idzie dokładne wyjaśnienie ich przebiegu wymaga dalszych badań [H3].

Podczas spalania większości elastomerów powstają ciekłe produkty ich rozkładu termicznego, które stanowią dodatkowy czynnik przenoszenia ciepła oraz zwiększają kontakt z tlenem [36]. Charakterystyczną cechą badanych przeze mnie kopolimerów dienowych jest ich skłonność do procesów sieciowania termicznego, co powoduje znaczne ograniczenie ilości powstających ciekłych produktów podczas ich spalania. Ponadto kauczuki SBR, a zwłaszcza NBR z powodu silnych oddziaływań międzycząsteczkowych, wyrażonych wartością gęstości energii kohezji CED, są podatne do tworzenia stałych produktów rozkładu termicznego, co sprzyja procesom zwęglania [H1].

Znaczące zmniejszenie palności badanych kauczuków następuje w wyniku ich usieciowania.

W badaniach swoich wykazałem, że mniejsza palność wulkanizatów siarkowych w stosunku do usieciowanych nadtlentem dikumylu, wynika z procesów utleniania wiązań siarczkowych do kwasów sulfenowych i tiosulfoksyłowych, a następnie do SO₂ i w niewielkim stopniu do SO₃ w warstwie granicznej palącego się elastomeru usieciowanego siarką. Kwasy te mogą spełniać funkcję katalizatorów jonowego rozpadu nadtlentków, natomiast przedostające się do płomienia tlenki siarki mogą inhibować łańcuchowe reakcje utlenienia [H2, 36].

Na podstawie uzyskanych wyników badań udowodniłem zależność pomiędzy gęstością sieci przestrzennej a palnością badanych elastomerów [H3, H19].

Wykazałem, iż wpływ gęstości usieciowania na wartość parametru HRR_{MAX} zaznacza się szczególnie wyraźnie w przypadku wulkanizatów siarkowych kauczuku SBR. Degradacja wulkanizatów siarkowych następuje głównie wskutek pęknięcia słabych wiązań siarczkowych. Pękaniu wiązań siarczkowych nie sprzyja odszczepienie monomeru. Makrorodniki terminowane na siarce stabilizują się głównie wskutek cyklizacji, modyfikacji i wtórnych reakcji sieciowania. Do płomienia przedostaje się wówczas mniejsza ilość palnych produktów gazowych niż w przypadku wulkanizatów nadtlentkowych [H3].

Na podstawie uzyskanych wyników badań mogę stwierdzić, iż zagrożenie pożarowe wulkanizatu nadtlentkowego i jodoformowego kauczuku NBR jest porównywalne, natomiast zagrożenie pożarowe wulkanizatu jodoformowego kauczuku SBR jest znacznie mniejsze niż jego wulkanizatu nadtlentkowego [H3]. Muszę również podkreślić, że sieciowanie przy wykorzystaniu jodoformu, pozwala na otrzymanie wulkanizatów samogasnących w

powietrzu. Usieciowany jodoformem kauczuk nitrylowy, gaśnie po 52 sekundach od momentu usunięcia płomienia palnika gazowego.

W badaniach swoich oprócz elastomerów dienowych, wykorzystywałem również kauczuki specjalistyczne, poli(etylenowinylooctanowe) (EVM), o nazwie handlowej Levapren, zawierające 45 (L450) lub 80 % (L800) związanego octanu winylu [H4, H5, H19].

W przeciwieństwie do termoplastycznych, semikrystalicznych tworzyw EVA (zawartość merów winylooctanowych poniżej 40%), które są dobrze opisane w literaturze przedmiotu [37-42], brak jest szczegółowych doniesień dotyczących stabilności termicznej [43, 44] oraz palności kauczuków EVM [45], a zwłaszcza ich mieszanin z kauczukiem NBR. Biorąc pod uwagę, iż materiały wytwarzane z kauczuków specjalistycznych EVM, są coraz częściej wykorzystywane prawie we wszystkich dziedzinach życia, kompleksowe badania dotyczące stabilności termicznej i palności nieusieciowanych elastomerów EVM, ich wulkanizatów oraz ich usieciowanych mieszanin z NBR, stanowią ważny problem badawczy.

Wyniki moich badań wykazały, iż rozkład termiczny badanych levaprenów, w atmosferze powietrza zachodzi w trzech etapach. Pierwszy z nich związany jest z procesami eliminacji (deacetylacji) kwasu octowego, a tym samym z powstawaniem nienasyconych polienów. Drugi etap rozkładu termicznego związany jest z procesami termooksydacyjnymi związków nienasyconych, w wyniku których powstają alifatyczne i aromatyczne destrukty gazowe oraz silnie zcyklizowana warstwa węglowa. Trzeci etap związany jest ze spalaniem pozostałości po rozkładzie termicznym [H4].

Wyniki analizy termicznej uzyskane zarówno w atmosferze powietrza jak i gazu obojętnego wskazują, iż wzrost zawartości merów winylo- octanowych w makrocząsteczkach badanych kauczuków praktycznie nie wywiera wpływu na ich stabilność termiczną wyrażoną wskaźnikami 5 i 50% ubytku masy, a także temperaturą maksymalnej szybkości rozkładu [H4].

Zawartość merów winylooctanowych wpływa natomiast w sposób zasadniczy na wartość temperatur zeszklenia badanych polimerów. Wyższa wartość T_g , amorficznego Levaprenu L800 w stosunku do sem-krystalicznego Levaprenu L450 wynika, z silnych oddziaływań międzycząsteczkowych, zachodzących wskutek większej zawartości polarnych podstawników octanowych w makrocząsteczkach L800.

Na podstawie uzyskanych wyników badań mogę stwierdzić, że usieciowanie badanych kauczuków przy wykorzystaniu nadtlenu organicznego, nie wpływa w sposób zasadniczy na ich stabilność termiczną wyrażoną wskaźnikami T_5 i T_{50} , jak również temperaturą maksymalnej szybkości rozkładu termicznego T_{RMAX} . Należy jednak zauważyć, iż pod wpływem usieciowania kauczuku L450, zaznacza się wyraźnie udział reakcji karbonizacji (parametr P_{700}), mający kluczowy wpływ na wytworzenie izolującej warstwy granicznej, utrudniającej przepływ masy i energii pomiędzy płomieniem a próbką podczas jej spalania. O intensyfikacji reakcji zwęglania podczas rozkładu usieciowanego kauczuku L450 świadczy również znaczący wzrost wartości parametru E_a , wyznaczonego dla pierwszego etapu rozkładu termicznego tegoż wulkanizatu, w atmosferze gazu obojętnego, w stosunku do kauczuku nieusieciowanego [H4].

Wykonane przeze mnie badania wykazały, że palność kauczuków EVM zależy od zawartości merów winylooctanowych w ich makrocząsteczkach. W wyniku procesów deacetylacji powstają ciężkie pary kwasu octowego które następnie rozcieńczają palne, często toksyczne produkty ich rozkładu termicznego. Wraz ze wzrostem zawartości merów winylo- octanowych w makrocząsteczkach badanych kauczuków EVM, intensyfikacji ulegają również procesy karbonizacji oraz cyklizacji [H4].

Badania moje dotyczyły również usieciowanych mieszanin kauczuku EVM oraz NBR nie napełnionych lub zawierających odpowiedni bezhalogenowy antypiren. Należy wyraźnie zaznaczyć, iż wykonane, nowatorskie badania doprowadziły do otrzymania materiałów samogasnących w powietrzu lub niepalnych, o ograniczonej toksyczności gazowych produktów ich rozkładu termicznego. Chcę wyraźnie podkreślić, iż materiały te o dużej odporności na działanie olejów, można w prosty sposób otrzymać, w przeciwieństwie do materiałów otrzymywanych tylko z usieciowanego EVM, metodą uplastyczniania na walcach. Sposób otrzymania tych materiałów przy wykorzystaniu kauczuku EVM, NBR oraz odpowiedniego związku zmniejszającego palność jest przedmiotem zgłoszenia patentowego [H5, H21].

Uzyskane przeze mnie wyniki badań wskazują, iż zawartość kauczuku nitylowego, w usieciowanych mieszaninach wyraźnie wpływa na ich stabilność termiczną. Wzrost zawartości wielkocząsteczkowego składnika kompozytu o większej odporności na działanie podwyższonej temperatury, a więc kauczuku NBR, powoduje wzrost temperatury początku rozkładu termicznego oraz znaczące zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego usieciowanych mieszanin. Największą stabilnością termiczną wyrażoną wskaźnikami T_5 , T_{RMAX} oraz dm/dt , charakteryzują się mieszaniny zawierające 70 cz. wag. kauczuku NBR (Największa zawartość kauczuku NBR w badanych usieciowanych mieszaninach EVM/NBR)[H5].

Na podstawie rezultatów badań uzyskanych metodą DSC stwierdziłem, iż mieszaniny elastomerów L450/NBR oraz L800/NBR usieciowane nadtlaniem organicznym charakteryzują się jedną wartością temperatury zeszklenia. Świadczy to o dobrej współmieszalności badanych elastomerów będącej efektem reakcji inter- elastomerowych.

Wyniki moich badań wskazują, iż wprowadzenie klasycznych, bezhalogenowych antypirenów, a mianowicie cyjanuranu melaminy lub wodorotlenku magnezu do badanych mieszanin, w sposób zasadniczy zmienia ich stabilność termiczną. Niezależnie od rodzaju Levaprenu znacząco zwiększa się temperatura początku rozkładu termicznego badanych kompozytów. Również temperatura maksymalnej szybkości rozkładu $T_{RMAX II}$, świadcząca o intensywności procesów destrukcji, ulega przesunięciu w zakres wyższych temperatur [H5]. Obecność związków zmniejszających palność w badanych kompozytach wpływa również na wartość energii aktywacji destrukcji (II etap rozkładu termicznego). Zarówno w obecności cyjanuranu melaminy, a zwłaszcza wodorotlenku magnezu następuje wyraźny wzrost wartości parametru E_a , co dowodzi, iż zastosowane związki zmniejszające palność pełnią w mieszaninie rolę "ekranów", chroniących elastomer przed działaniem podwyższonej temperatury [H5, H19].

Wprowadzenie do mieszanin kauczuków L450/NBR30 lub L800/NBR30 bezhalogenowych antypirenów pozwala na uzyskanie materiałów samogasnących lub niepalnych.

Według mnie ograniczenie zagrożenia pożarowego mieszanin elastomerowych na drodze zastosowania bezhalogenowych antypirenów, może być wynikiem działania tych związków zarówno w fazie gazowej jak i stałej. Antypiretyczne działanie cyjanuranu melaminy związane jest z jej endotermicznym rozkładem (efekt chłodzenia próbki), wydzieleniem niepalnego amoniaku oraz tworzeniem produktów kondensacji takich jak: melam, melem, melom, których obecność w warstwie granicznej, tworzącej się podczas spalania mieszaniny elastomerowej, utrudnia transport masy i energii pomiędzy fazą stałą i gazową [46, 47]. Para wodna uwolniona podczas rozkładu wodorotlenku magnezu zmniejsza bilans energetyczny spalane go materiału, rozcieńcza lotne produkty destrukcji kompozytu, zmniejszając stężenie gazów palnych. Powstały wyniku rozkładu $Mg(OH)_2$, tlenek magnezu sprzyja procesom karbonizacji na powierzchni spalane go materiału [48].

Należy zauważyć, iż obecność kauczuku NBR w usieciowanych mieszaninach EVM, z jednej strony zwiększa ich stabilność termiczną oraz ułatwia ich przetwarzanie na walcach, z drugiej zaś, zwiększa toksyczność gazowych produktów ich rozkładu termicznego, o czym świadczy wartość wskaźnika toksykometrycznego W_{LC50SM} , jak również emisja kancerogennych WWA [H4, H5].

Do projektowania materiałów elastomerowych o znacznej stabilności termicznej i odporności na działanie ognia coraz częściej wykorzystuje się napełniacze o rozmiarach nanoskopowych. Głównym atutem nanonapełniaczy, w odróżnieniu od klasycznych antypirenów, jest możliwość otrzymania materiałów o dobrych właściwościach użytkowych i przetwórczych przy niewielkim stopniu napełnienia.

Wprowadzone do matrycy elastomeru nanocząstki generują zdecydowanie silniejsze oddziaływanie napełniacz-napełniacz w porównaniu do konwencjonalnych napełniaczy. Powyżej krytycznego napełnienia, rozszerzające się wzajemne oddziaływanie typu napełniacz-napełniacz prowadzi do powstania wewnętrznej trójwymiarowej sieci przestrzennej, która jest odpowiedzialna za wzrost lepkości ciekłych destruktywów powstających podczas rozkładu termicznego większości polimerów. Właściwości reologiczne ciekłych produktów rozkładu termicznego w większości są zbliżone do żelu, co powoduje, iż szybkość ich dyfuzji do strefy płomienia radykalnie maleje w porównaniu do destruktywów polimerów nienapełnionych. Na drodze procesów zestalania tworzą one również warstwę ochronną na powierzchni polimeru [28].

Ograniczenie ruchliwości segmentalnej makrocząsteczek, w wyniku wzajemnych oddziaływań polimer-napełniacz sprzyja wzrostowi stabilności termicznej oraz zmniejszeniu palności nanokompozytu.

W związku z powyższym w swojej pracy postanowiłem wykonać systematyczne badania zmodyfikowanego organicznie montmorylonitu, ale także haloizytu, attapulgitu, nanowłókna węglowego oraz wzajemnych oddziaływań pomiędzy tymi napełniaczami na właściwości termiczne i palność powszechnie wykorzystywanych w przemyśle gumowym kauczuków NBR i SBR [H6-H9, H11-H12, H16].

W badaniach swoich wykorzystałem montmorylonity produkcji krajowej, "NanoBenty" oraz Nanofile firmy Süd-Chemie. Zastosowane nanoglinki zostały zmodyfikowane organicznymi solami amonowymi, które jak wykazały wyniki moich badań charakteryzują się małą stabilnością termiczną [H6, H7].

W badaniach swoich wykazałem, iż degradacja termiczna związków organicznych zastosowanych do modyfikacji użytych montmorylonitów zachodzi na drodze eliminacji Hofmana, bądź reakcji substytucji nukleofilowej S_N2 [49-51]. W zależności od budowy łańcucha węglowego przyłączonego do atomu azotu, w zastosowanych organicznych solach amonowych, proces ten rejestrowany jest na krzywych TG badanych nanododatków w zakresie temperatur $\Delta T=180-300$ °C [H7, H12].

W początkowym etapie rozkładu termicznego badanych montmorylonitów, powstają i ulegają desorpcji z powierzchni badanych glinokrzemianów małowcząsteczkowe związki aminowe i olefinowe, pochodzące z rozkładu modyfikatora amonowo-organicznego, które jednocześnie inicjują proces odszczepienia kwasowego atomu wodoru z powierzchni montmorylonitu, do której następnie przyłącza się kation amonowy. Obecność kwasowego protonu H^+ , wpływa na reakcje chemiczne tj. głównie reakcje degradacji, ale także cyklizacji nanokompozytu w podwyższonych temperaturach [52, 53, H7].

Wyniki moich badań wykazały, że zastosowane NanoBenty niezależnie od budowy sieci przestrzennej kauczuku NBR, nie zmieniają jego stabilności termicznej określonej wskaźnikiem T_{50} . Muszę jednak podkreślić, że pod wpływem NanoBentów zwiększa się wskaźnik stabilności termicznej T_5 badanych kompozytów, a szczególnie kompozytów

siarkowych [H6]. Zastosowane Nanofile nie wywierają pozytywnego wpływu na stabilność termiczną, określoną wskaźnikiem T_5 , zarówno kauczuku nitrylowego jak i SBR. Prawdopodobnie w ten sposób zaznacza się obecność kwasowego atomu wodoru, odłączonego od powierzchni OLS (ang. organic layer silicate), który inicjuje reakcje degradacji termicznej elastomeru zawartego w nanokompozytach zawierających odpowiedni Nanofil [H6, H7, H12].

Wpływ zastosowanych nanonapełniaczy na szybkość rozkładu termicznego dm/dt , jest zróżnicowany. NanoBenty niezależnie od sposobu usieciowania kauczuku NBR, wyraźnie zmniejszają wartość parametru dm/dt , badanych kompozytów, natomiast zastosowane Nanofile zmniejszają szybkość rozkładu termicznego wulkanizatów siarkowych oraz wyraźnie ją zwiększają w przypadku wulkanizatów nadtlentkowych kauczuku NBR.

Uzyskane wyniki badań wykazały, iż zastosowane nanododatki zwiększają wartość pozostałości po rozkładzie termicznym badanych nanokompozytów, a tym samym wpływają korzystnie na zdolność kauczuków dienowych do ulegania procesom cyklizacji i zwęglania [H6, H7].

Na podstawie analiz rentgenograficznych mogę stwierdzić, iż zarówno budowa makrocząsteczki, jak również skład mieszanek kauczuków dienowych wpływa na strukturę otrzymanych nanokompozytów. Wulkanizacja mieszanek kauczuku SBR zawierających siarkowy zespół sieciujący oraz napełnionych odpowiednim montmorylonitem pozwala na otrzymanie materiałów o charakterze interkalowanym, w przypadku zaś wulkanizatów siarkowych kauczuku NBR otrzymałem materiały o charakterze eksfoliowanym [H7, H19].

Wyniki moich badań wykazały, że zastosowane nanododatki zmniejszają palność oraz zagrożenie pożarowe badanych nanokompozytów elastomerowych. Skomplikowany mechanizm procesów zachodzących zarówno podczas rozkładu termicznego, jak i podczas spalania nanokompozytów elastomerowych utrudnia jednak ustalenie dokładnego wpływu poszczególnych parametrów stabilności termicznej na ich palność. Tym nie mniej w przypadku wulkanizatów siarkowych kauczuku NBR przejawia się wyraźny wpływ zmniejszonej szybkości rozkładu termicznego elastomeru w obecności nanododatku oraz zwiększonej pozostałości po tym procesie na znaczące obniżenie ich palności [H6, H7].

Z przeglądu literatury źródłowej wynika, że glinokrzemiany zawarte w nanokompozytach polimerowych zdecydowanie zmniejszają ich współczynnik przepuszczalności wobec gazowych produktów takich jak: para wodna lub hel [54]. Zaobserwowano efekt labiryntu, odgrywający zasadniczą rolę w ograniczeniu palności nanokompozytów polimerowych. Wyniki moich badań wskazują, iż obecność zastosowanych krzemianów warstwowych w nanokompozycie elastomerowym również utrudnia dyfuzję gazowych produktów rozkładu termicznego do płomienia, stanowiąc zarazem barierę dyfuzji tlenu do jego wnętrza [55-57, H12].

Badania moje dotyczyły również wpływu haloizytu na właściwości termiczne oraz palność kompozytów kauczuków NBR oraz SBR [H7, H12].

Haloizyt jest minerałem, o wzorze ogólnym $Al_2[Si_2O_5(OH)_4] \times 2H_2O$ łączącym w sobie chemizm oraz sztywność montmorylonitu z geometrią nanorurek węglowych [58, 59].

Przesunięcie względem siebie dwóch płaszczyzn tj. tetraedrycznej warstwy krzemionki (w której cztery atomy krzemu są tetraedrycznie połączone z czterema atomami tlenu) związanej z oktaedryczną warstwą gipsytu (hydrogilitu), (w której atomy glinu połączone są oktaedrycznie z czterema atomami tlenu i dwiema grupami hydroksylowymi), powoduje zakrzywienie ściany glinokrzemianu i utworzenie struktury cylindrycznej [60, 61, H7].

Haloizyt ze względu na swoją unikalną strukturę krystalograficzną, jak również niewielką ilość grup hydroksylowych na powierzchni, stosunkowo łatwo dysperguje w matrycy polimerowej nawet przy dużym, przekraczającym 30 cz. wag stopniu napełnienia. Już 10 cz.

wag. nanorurek haloizytu stanowi skuteczną barierę dla przemieszczania się masy i ciepła [62].

Wykorzystany w moich badaniach haloizyt pochodził z krajowego złoża Dunino koło Legnicy. W celu usunięcia z jego powierzchni zanieczyszczeń, w postaci wyższych kwasów glinokrzemianowych (tzw. kwasów alofanowych) oraz odsłonięcia jego struktury cylindrycznej, haloizyt poddałem modyfikacji alkalicznej [H7, H8, H12, H14].

Na podstawie wyników badań uzyskanych metodą analizy termicznej mogę stwierdzić, iż zastosowany napełniacz wyraźnie zwiększa stabilność termiczną określoną wskaźnikiem T_5 , zarówno nadtlenkowych, jak i siarkowych wulkanizatów kauczuku NBR.

Wpływ haloizytu na szybkość rozkładu termicznego dm/dt , wulkanizatów kauczuku NBR oraz SBR, niezależnie od budowy ich sieci przestrzennej jest bardzo wyraźny. Znaczne zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego zaznacza się już przy 5-proc. zawartości HNTs w matrycy elastomeru.

Pod wpływem haloizytu, nie tylko zmniejsza się szybkość destrukcji badanych kompozytów elastomerowych, ale również znacznie zwiększa się pozostałość po ich rozkładzie termicznym P_w , zwłaszcza kompozytów kauczuku nitrylowego. Wzrost wartości tego parametru świadczy, że ilość powstających produktów destrukcji, w tym również palnych, przedostających się do płomienia jest mniejsza, co ogranicza w nim wydajność wolnorodnikowych reakcji chemicznych. Mogę zatem stwierdzić, że zastosowany haloizyt zwiększa zdolność kauczuku nitrylowego do procesów cyklizacji termicznej i zwęglania. Zastosowany haloizyt nie intensyfikuje natomiast procesów karbonizacji zachodzących podczas spalania kompozytów SBR, zwłaszcza nadtlenkowych.

Wykonane przeze mnie analizy DSC wyraźnie wskazują, iż niezależnie od budowy sieci przestrzennej dodatek modyfikowanego haloizytu podwyższa temperaturę zeszklenia T_g , usieciowanych kauczuków, co związane jest ze wzrostem wzajemnych oddziaływań polimer-napełniacz.

Zwiększeniu stabilności termicznej badanych kompozytów pod wpływem haloizytu sprzyja ograniczenie ich palności [H7, H14].

Dużą rolę w ograniczaniu palności kompozytów zawierających haloizyt, odgrywają jego właściwości barierowe. Haloizyt podobnie jak montmorylonit jest nieprzepuszczalny dla par i gazów, a więc w warunkach spalania kompozytu, małowcząsteczkowe produkty rozkładu termicznego elastomeru mogą dyfundować na zewnątrz tylko ściśle określonymi przestrzeniami pomiędzy zdyspergowanymi rurkami haloizytowymi.

Część ciekłych destruktorów dodatkowo jest immobilizowana wewnątrz cylindrycznych struktur haloizytu. W związku z tym istotnie ograniczona zostaje szybkość transportu lotnych, w tym również palnych produktów destrukcji do strefy płomienia, zwiększa się również udział procesów kawitacji i zwęglania w fazie stałej spalania próbki.

Należy również zwrócić uwagę, iż w zakresie temperatury 35-440 °C, haloizyt podobnie jak wodorotlenek glinu lub magnezu, ulega częściowemu, endotermicznemu procesowi dehydratacji i dehydroksylacji, przechodząc w haloizyt amorficzny (materiał podobny strukturalnie do kaolinu). Wydzielająca się podczas rozkładu termicznego glinokrzemianu woda, rozcieńcza gazowe, palne produkty rozkładu polimeru. Z przeglądu literatury źródłowej wynika, iż w zakresie temperatury 885-1000 °C haloizyt ulega kolejnej przemianie termicznej, przechodząc w mulit (ang. mullite), materiał ogniotwały, znacznie ograniczający przepływ ciepła pomiędzy próbką a płomieniem zarówno na drodze przewodzenia jak i promieniowania [63].

Wyniki wykonanych przeze mnie badań wykazały, iż nanorurki haloizytu działają jako efektywne antypireny poprzez wytworzenie na powierzchni spalanego materiału stabilnej termicznie, barierowej warstwy granicznej. Wewnątrz spalanego materiału tworzą one sieć

przeźrzną utrudniającą dyfuzję produktów rozkładu termicznego do płomienia oraz tlenu do wnętrza spalanego elastomeru.

Niewątpliwą wadą napełniaczy, w tym również nanorurek haloizytu, jest trudność uzyskania ich doskonałej dyspersji w matrycy elastomerowej. Tworzące się agregaty lub aglomeraty negatywnie wpływają nie tylko na właściwości fizyczne kompozytu, ale również znacząco zmniejszają efektywność HNTs w tłumieniu ognia, zwłaszcza na etapie rozwiniętego pożaru [64].

W celu zwiększenia efektywności nanorurek haloizytu w procesach tłumienia ognia, w swoich badaniach, postanowiłem połączyć je z niewielką ilością bezhalogenowych związków zmniejszających palność takich jak: tritlenek antymonu, cyjanuran melaminy lub wodorotlenek magnezu [H8].

Analiza porównawcza wykonanych przeze mnie wyników palności dowodzi, że zastosowane antypireny znacząco zmniejszają palność określoną wartością czasu spalania w powietrzu, napełnionego haloizytem kauczuku NBR, niezależnie od budowy jego sieci przestrzennej. Wykazują one zatem synergizm działania z interkalowanym wodorotlenkiem sodu haloizytem.

Z przeglądu literatury przedmiotu wynika, że aktywność tritlenku antymonu jako inhibitora procesów spalania zależy od budowy chemicznej polimeru i składu mieszanki elastomerowej [65]. Powszechnie uważa się, iż Sb_2O_3 może być efektywnym antypirenem tylko w wyniku synergicznego działania ze związkami halogenowymi [66, 67]. Wykonane przeze mnie badania wykazały jednak, iż synergiczne działanie nanorurek haloizytu oraz Sb_2O_3 , bez względu na budowę sieci przestrzennej umożliwia otrzymanie kompozytów samogasnących. Samowygaszanie próbek związane jest z budową warstwy granicznej, którą tworzy silnie usieciowany kauczuk, glinokrzemian nieprzepuszczalny dla par i gazów oraz wykazujący dużą stabilność termiczną tritlenek antymonu.

Powszechnie przyjmuje się, że antypiretyczna aktywność wodorotlenku magnezu przejawia się przy napełnieniu powyżej 50 cz. wag. Wyniki moich badań wskazują, iż $Mg(OH)_2$ w wyniku synergicznego działania z haloizytem inhibuje procesy spalania kompozytów przy napełnieniu wynoszącym zaledwie 15 cz. wag

Ograniczenie palności przez antypireny zawierające azot może być spowodowane ich działaniem zarówno w fazie stałej, jak i gazowej [46, 68-70]. Działanie antypiretyczne cyjanuranu melaminy związane jest z jego endotermicznym rozkładem (efekt chłodzenia próbki), wydzieleniem niepalnego amoniaku oraz tworzeniem produktów kondensacji, których obecność w warstwie granicznej, tworzącej się podczas spalania materiału elastomerowego utrudnia transport masy i energii pomiędzy fazą stałą i gazową.

W wyniku synergicznego działania haloizytu i cyjanuranu melaminy, badane kompozyty uległy samowygaszeniu po czasie 61 sekund w przypadku wulkanizatów nadtlenkowych i 76 sekund w przypadku siarkowych [H8, H19].

Ważną rolę w procesie spalania elastomerów odgrywają reakcje zachodzące na powierzchni spalnego materiału, które wpływają zarówno na procesy występujące w płomieniu, jak i na procesy rozkładu termicznego elastomeru w fazie stałej. Powstawanie produktów gazowych, podtrzymujących procesy spalania, zachodzi głównie w wyniku rozkładu polimeru. Obok przewodzenia, konwekcji i promieniowania, znacznym źródłem energii cieplnej, niezbędnej do podtrzymania procesów rozkładu elastomeru, są silnie egzotermiczne reakcje utleniające w warstwie powierzchniowej między fazą stałą a gazową. Ograniczenie procesów utleniania w warstwie powierzchniowej wulkanizatu zawierającego cyjanuran melaminy może również przyczynić się do zdławienia płomienia.

Substancje chemiczne zawierające atom halogenu, stanowią najefektywniejszą grupę środków antypiretycznych stosowanych w przemyśle przetwórstwa polimerów. Badania wykonane pod koniec lat osiemdziesiątych ubiegłego stulecia wykazały, iż podczas rozkładu termicznego tych związków wydziela się nie tylko toksyczny halogenowódor, ale również silnie kancerogenne oraz mutagenne dioksyny i furany. Efektywność w tłumieniu ognia związków halogenowych, zwłaszcza bromu jest na tyle duża, iż związki te nie zostały wycofane z użycia, cały czas natomiast trwają prace mające na celu zmniejszenie toksyczności i korozyjności dymów powstających podczas ich rozkładu termicznego.

W pracy swojej postanowiłem więc otrzymać antypireny charakteryzujące się efektywnością w tłumieniu ognia na poziomie związków halogenowych, przy możliwie jak najmniejszej toksyczności gazowych produktów ich rozkładu termicznego. W tym celu HNTs poddane wcześniej procesowi aktywacji alkalicznej zmodyfikowałem wodnymi roztworami jodu lub bromu, lub alkoholowym roztworem kwasu borowego [H9, H19].

Uzyskane przeze mnie wyniki badań wskazują, że wpływ modyfikowanego związkami jodu, bromu lub kwasu borowego haloizytu, na właściwości termiczne wulkanizatów NBR i SBR, zależy zarówno od budowy chemicznej makrocząsteczek elastomerów, jak i budowy ich sieci przestrzennej. Analiza krzywych DTA badanych kompozytów prowadzi do wniosku, iż zmodyfikowany haloizyt nie zmienia temperatury pierwszej i drugiej przemiany egzotermicznej, które związane są z sieciowaniem termicznym kauczuku NBR lub SBR. Wywiera jednak istotny wpływ na charakter kolejnej przemiany związanej z rozkładem termicznym badanych kompozytów [H9].

Na podstawie uzyskanych wyników badań dowiodłem, iż wyraźne zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego dm/dt , wulkanizatów kauczuku NBR i SBR napełnionych zmodyfikowanym haloizytem wynika z częściowo jonowego charakteru reakcji destrukcji. Zmniejszeniu szybkości destrukcji towarzyszy wzrost pozostałości po zakończeniu tego procesu, co wskazuje, że zastosowane halogenowe związki modyfikujące, związane chemicznie z powierzchnią lub zaokludowane w wolnych przestrzeniach glinokrzemianu, sprzyjają procesom cyklizacji i zwęglania zachodzącym podczas rozkładu termicznego obydwu usieciowanych polimerów.

Największe ograniczenie palności oraz związanego z nią zagrożenia pożarowego, zarejestrowałem dla kompozytu zawierającego haloizyt zmodyfikowany wodnym roztworem bromu. Jak wskazują wyniki oznaczeń zawartość bromu w zmodyfikowanym haloizycie wynosi 10,21%. Wprowadzając więc napełniacz do matrycy elastomeru w ilości 5% wag., związki bromu wykazują efektywność w tłumieniu ognia przy stężeniu bromu wynoszącym zaledwie 0,51% wag [H9, H19].

Chcę wyraźnie podkreślić, iż modyfikacja napełniaczy wodnymi roztworami chlorowców, jak również alkoholowym roztworem kwasu borowego jest opatentowana [H20].

W badaniach swoich postanowiłem wykonać również modyfikację powierzchniową wulkanizatów kauczuku NBR oraz SBR przy wykorzystaniu roztworów kwasu borowego lub tetraboranu sodu [H10].

Moje wcześniejsze badania wykazały, iż modyfikacja powierzchniowa przy wykorzystaniu wodnych roztworów chlorowców pozwala otrzymać materiały praktycznie niepalne, jednak toksyczność gazowych produktów powstających podczas rozkładu termicznego zmodyfikowanych w ten sposób materiałów jest bardzo duża. Co więcej roztwory chlorowców negatywnie wpływają na powierzchnię wulkanizatów.

Niezwykle obiecujące wyniki uzyskałem stosując do modyfikacji powierzchniowej wymienione powyżej roztwory kwasu borowego lub tetraboranu sodu. Związki boru nie tylko pozwalają na uzyskanie materiałów samogasnących lub niepalnych, ale też gazowe produkty powstające podczas rozkładu termicznego zmodyfikowanych w ten sposób materiałów

charakteryzują się małą toksycznością, co ma kolosalne znaczenie z punktu widzenia ochrony środowiska czy zdrowia człowieka [H10].

Badania moje dotyczyły również wpływu, złożonych napełniaczy typu jądro-powłoka, na właściwości termiczne oraz palność badanych kauczków dienowych tj. NBR oraz SBR. Napełniacz jądro-powłoka otrzymałem w wyniku uplastycznienia, przy wykorzystaniu walcarki laboratoryjnej, chlorosulfonowanego polietylenu CSM, o zawartości 43% mas. chloru, z aktywowanym za pomocą kwasu haloizytem. Otrzymana przedmieszka została następnie ogrzana w piecu muflowym w atmosferze gazu obojętnego do temperatury 350 °C. Zawartość chloru w otrzymanym napełniaczu wynosiła 7,53% mas [H11].

Na podstawie analizy zdjęć otrzymanych techniką SEM, stwierdziłem, że aktywacja haloizytu kwasem siarkowym spowodowała wprawdzie usunięcie z jego powierzchni znacznej ilości wyższych kwasów glinokrzemianowych czy węgla, nie mniej jednak znaczna ilość nanorurek haloizytowych również uległa zniszczeniu. Jak wykazały wyniki moich badań uzyskane techniką EDS, aktywacja haloizytu kwasem spowodowała znaczną redukcję związków żelaza zawartych w haloizycie [H11].

Wpływ metali na stabilność termiczną i palność polimerów nie jest do końca wyjaśniony. Ogólnie przyjmuje się, iż tlenki metali nie są dobrymi antypirenami. Działają one jako katalizatory reakcji wolno-rodnikowych zachodzących w płomieniu, przyspieszając degradację kompozytu. Z drugiej strony w połączeniu ze związkami halogenowymi mogą być one skuteczne [71], gdyż metale podczas pirolizy mogą tworzyć mało lotne chlorki, które opóźniają palenie i zmniejszają emisję dymu podczas spalania kompozytu [12]. Ważną cechą tlenków metali jest ich reaktywność powierzchniowa, która wpływa na reakcje z polimerem zachodzące w wysokiej temperaturze, powodujące adsorpcję i chemisorpcję oraz sieciowanie zawierających je polimerów, co w konsekwencji zwiększa ich stabilność termiczną [72].

Z analizy wyników badań uzyskanych metodą analizy termicznej wynika, że zastosowany napełniacz wywiera istotny wpływ na wartość parametru T_5 oraz T_{50} . Zdecydowany wzrost wartości wskaźnika T_5 jak również znaczący wzrost wartości temperatury rozkładu T_R , oraz temperatury maksymalnej szybkości rozkładu T_{RMAX} , zwłaszcza w przypadku kompozytów kauczuku SBR, może świadczyć o dużej aktywności otrzymanego napełniacza typu jądro-powłoka. W jego obecności zachodzi immobilizacja makrocząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni fazy stałej, co oczywiście zmniejsza amplitudę ich drgań termicznych, w więc również prawdopodobieństwo degradacji. Otrzymany napełniacz wywiera także pozytywny wpływ na szybkość rozkładu termicznego wulkanizatów, zarówno kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, jak i butadienowo-styrenowego [H11, H19].

Wyniki badań palności wskazują, iż zastosowany napełniacz radykalnie zmniejsza palność zawierających go kompozytów wyrażoną wartością wskaźnika tlenowego OI, czasem spalania w powietrzu, a zwłaszcza maksymalną szybkością wydzielania ciepła HRR_{MAX} . W przypadku wulkanizatu kauczuku SBR, zawierającego zsyntezowany napełniacz w ilości 15 cz. wag, maksymalna szybkość wydzielonego ciepła została zredukowana o ponad 35% w stosunku do wulkanizatu nienapełnionego tegoż kauczuku.

Badania moje oprócz zastosowania montmorylonitu czy haloizytu obejmowały również wykorzystanie attapulgitu (palygorskie) ATT do otrzymania kompozytów kauczuku NBR czy SBR [H13, H19].

Attapulgit (ATT) o wzorze chemicznym $Mg_5[Al]Si_8O_{20}(OH)_2-(OH_2)_4 \times 4H_2O$, jest minerałem charakteryzującym się dużą pojemnością sorpcyjną na poziomie 15-30 mval/100g oraz podobnie jak zeolity wykazujący cechy sita molekularnego [73, 74].

Struktura attapulgitu jest trójpoziomowa. Pojedyncze kryształy włókniste są najmniejszą jednostką strukturalną o długości od 500-2000 nm i średnicy od 10-30 nm. Każdy pojedynczy

kryształ zbudowany jest z wielu jednostek warstwowych, którymi są czworościanny składające się z połączonych dwóch atomów krzemu i dwóch atomów tlenu [75-77]. Pomiedzy sąsiadującymi warstwami znajduje się pięć atomów glinu połączonych tetraedrycznie z pięcioma atomami tlenu. Poszczególne jednostki strukturalne połączone są atomami tlenu tworząc strukturę krystaliczną w postaci włókna. Poszczególne nanokryształy włókniste układają się w wiązki, które następnie aglomerują i w mikroskali są widoczne w postaci dużych cząstek stałych [78, H13, H15-16].

Zastosowanie attapulgitu do poprawy właściwości termicznych oraz ograniczenia palności zawierających go kompozytów elastomerowych jest marginalnie potraktowane w literaturze przedmiotu, wobec czego należy traktować wykorzystanie attapulgitu jako napełniacza aktywnego elastomerów, w kategoriach nowości naukowej.

W celu zmniejszenia hydrofilowości attapulgitu, a więc zwiększenia jego mieszalności z matrycą elastomerową, badany glinokrzemian poddałem modyfikacji silanem (3-aminopropylotrietoksysilanem) [H13, H19].

Analiza elementarna ATT wykonana techniką EDS wykazała, iż zawiera on odpowiednio: 19,36 % C; 42,09% O; 6,98% Mg; 3,20% Al; 25,89% Si; 1,15% Ca oraz 1,33% Fe.

Węgiel organiczny w postaci dużych objętościowo cząsteczek węglanów, utrudnia jednorodną dyspersję attapulgitu w matrycy polimerowej, przez co pogarsza zarówno właściwości termiczne jak i mechaniczne napełnionych ATT kompozytów. Tlenki metali zawarte w attapulgicie zwiększają aktywność rodników węglowodorowych, przyspieszając na drodze rodnikowych reakcji degradacji i destrukcji rozkład termiczny kompozytu napełnionego ATT, zwiększając jednocześnie jego palność [H19].

Analiza elementarna modyfikowanego silanem attapulgitu ATTM, wykazała, iż przeprowadzona modyfikacja zmniejsza zawartość w nim zarówno metali jak i węglanów.

Jednocześnie aktywne grupy funkcyjne modyfikatora jak np. grupa etoksylova reaguje z grupami silanolowymi na powierzchni glinokrzemianu, zmniejszając jego hydrofilowość i ułatwiając dyspersję ATTM w matrycy elastomeru.

Wyniki analizy termicznej wykazały, iż niezależnie od budowy chemicznej elastomeru oraz sieci przestrzennej, zastosowany glinokrzemian wyraźnie zwiększa stabilność termiczną badanych kompozytów określoną wskaźnikami T_5 i T_{50} .

Wpływ modyfikowanego silanem attapulgitu na zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego badanych wulkanizatów jest również bardzo wyraźny. Mogę stwierdzić, iż pod wpływem zastosowanego glinokrzemianu, wyraźnie wzrasta temperatura maksymalnej szybkości rozkładu termicznego badanych kompozytów T_{RMAX} , a także pozostałość po ich rozkładzie termicznym Pw [H13, H19].

Na podstawie analizy wyników badań palności mogę wnioskować, że niezależnie od budowy makrocząsteczki oraz sieci przestrzennej, modyfikowany attapulgit wyraźnie zmniejsza palność zawierających go wulkanizatów, o czym świadczą zarówno czasy ich spalania w powietrzu t_s , jak również wartości wskaźnika tlenowego.

Mniejsza palność kompozytów zawierających attapulgit modyfikowany silanem, w stosunku do wulkanizatów nienapełnionych, wynika przede wszystkim z izolujących właściwości attapulgitu, który zwłaszcza w początkowym etapie procesu spalania chroni polimer przed następczymi reakcjami degradacji i destrukcji termicznej, o czym świadczy wzrost temperatury zapłonu T_z . W późniejszym etapie procesu spalania (spalanie płomieniowe) jego działanie antypiretyczne zmniejsza się, albowiem w warstwie granicznej tworzą się tzw. wyspy glinokrzemianowe, które nie stanowią bariery transportu masy i energii do płomienia, jak również dyfuzji tlenu do wnętrza próbki. Jak wykazały wyniki moich badań synergiczne działanie attapulgitu modyfikowanego silanem oraz tritlenku antymonu pozwala na uzyskanie próbek samogasnących.

Do otrzymania materiałów elastomerowych o podwyższonej stabilności termicznej i zwiększonej odporności na działanie ognia postanowiłem wykorzystać również nanowłókno węglowe [H14].

W literaturze przedmiotu brak jest praktycznie doniesień na temat wpływu nanowłókna węglowego na właściwości termiczne oraz palność elastomerów. Biorąc pod uwagę, iż nanowłókno węglowe jest znacznie tańsze od nanorurek węglowych, badania jego wpływu na właściwości termiczne i palność kompozytów elastomerowych mają duże znaczenie.

Wprowadzenie nanorurek lub nanowłókien węglowych do matrycy elastomeru powoduje powstanie zdecydowanie silniejszych wzajemnych oddziaływań polimer-napełniacz oraz napełniacz-napełniacz w porównaniu do konwencjonalnych kompozytów elastomerowych zawierających np. sadzę. Powyżej krytycznego napełnienia, zwiększające się wzajemne oddziaływania napełniacz-napełniacz prowadzą do powstania wewnętrznej, trójwymiarowej sieci przestrzennej napełniacza, która jest odpowiedzialna za wzrost lepkości ciekłych destruktorów powstających podczas rozkładu termicznego elastomerów, które w wyniku procesów zestalania tworzą warstwę ochronną na powierzchni palącego się kompozytu [79, 80].

Wyniki moich badań dowodzą, że niezależnie od budowy sieci przestrzennej kauczuku NBR, nanowłókno węglowe powoduje istotne ograniczenie szybkości rozkładu termicznego dm/dt , badanych kompozytów, a także zmniejsza średnią szybkość ubytku masy podczas ich spalania. Wynika to z mechanizmu wzajemnego oddziaływania elastomer-napełniacz. Mechanizm ten jest bardzo skomplikowany i do tej pory nie został dostatecznie wyjaśniony. Znaczne ograniczenie szybkości rozkładu termicznego badanych kompozytów w stosunku do wulkanizatów nienapełnionych, jest spowodowane zmniejszoną ruchliwością segmentalną łańcuchów elastomeru wokół cząstek nanonapełniacza [H14, H16].

Zmniejszenie ruchliwości segmentalnej ogranicza amplitudę drgań termicznych, a tym samym ogranicza również procesy degradacji i destrukcji termicznej. Istotnie mniejsze wartości parametru dm/dt , nanokompozytów zawierających nanowłókno węglowe w stosunku do nienapełnionych wynika również z faktu, iż nanowłókno podobnie jak sadza może być zmiataczem rodnikowym. Jego obecność inhibituje więc reakcje wolnorodnikowe, zwiększając jednocześnie prawdopodobieństwo rekombinacji makrorodników pierwotnych poprzez przedłużenie ich czasu przebywania w klatce. Wpływ nanowłókna jako zmiatacza rodników przejawia się zarówno w przypadku kompozytów nadtlennokowych, jak i siarkowych kauczuku NBR.

Zwiększeniu stabilności termicznej kauczuku NBR pod wpływem nanowłókna węglowego sprzyja ograniczenie jego palności określonej wartością wskaźnika tlenowego. Bez wątpienia jest to spowodowane znacznie mniejszą szybkością rozkładu dm/dt wulkanizatów zawierających nanowłókno węglowe w stosunku do nienapełnionych. Ponadto nanowłókno węglowe charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą wynoszącą 65-75 m^2/g . Spełnia więc ono funkcję sorbenta gazowych produktów rozkładu termicznego elastomeru przedostających się do strefy spalania. Nie bez znaczenia pozostaje fakt, że podczas procesów rozkładu termicznego zachodzącego wskutek spalania próbki zawierającej nanowłókno węglowe, tworzy się warstwa węglowa, której budowa przypomina strukturę plastra miodu. Warstwa ta skutecznie ogranicza dyfuzję tlenu do strefy reakcji chemicznych zachodzących podczas spalania materiału elastomerowego, o czym świadczą wartości MLR [H14, H16].

Z wykonanych przeze mnie badań wynika, iż attapulgit zmniejsza palność zawierających go wulkanizatów. Mniejsza palność kompozytów zawierających ATT modyfikowany zwłaszcza silanem, w stosunku do wulkanizatów nienapełnionych wynika, jak nadmieniałem wcześniej, przede wszystkim z izolujących właściwości attapulgitu, który zwłaszcza w początkowym etapie procesu spalania chroni polimer przed następczymi

reakcjami degradacji i destrukcji termicznej. W późniejszym etapie spalania (tzw. spalanie płomieniowe) właściwości barierowe attapulgitu praktycznie zanikają.

W badaniach swoich postanowiłem zwiększyć działanie antypiretyczne attapulgitu poprzez synergizm jego działania z innymi napełniaczami takimi jak: nanowłókno węglowe czy krzemionka [H15, H19].

Wyniki moich badań wykazały, że niezależnie od budowy sieci przestrzennej, wprowadzenie attapulgitu lub krzemionki do matrycy kauczuku SBR, zdecydowanie zmniejsza szybkość jego rozkładu termicznego dm/dt , co ułatwia dyfuzję tlenu do strefy reakcji, a tym samym zwiększa wydajność reakcji chemisorpcji tlenu w warstwach granicznych spalanych kompozytów, o czym świadczą wartości uzyskane metodą EDS.

Należy wziąć również pod uwagę, iż napełniacze mineralne zawierają w kapilarach tlen, którego ilość jest proporcjonalna do powierzchni właściwej napełniacza. W podwyższonej temperaturze może nastąpić desorpcja tlenu, co sprzyja rodnikowym reakcjom utleniania.

Obecność attapulgitu lub krzemionki w jednakowym stopniu wpływa na wartość parametru P_w , nadtlenkowych wulkanizatów kauczuku SBR. Analizy pozostałości po spalaniu, wykonane metodą EDS, kompozytów nienapełnionych oraz zawierających attapulgit lub krzemionkę wykazały, iż ATT w przeciwieństwie do krzemionki praktycznie nie inicjuje procesów zwęglania kompozytów siarkowych. Znaczący wzrost węgla w pozostałości po spalaniu wulkanizatu zawierającego krzemionkę w stosunku do nienapełnionego sprzyja natomiast powstawaniu stabilnej termicznie warstwy granicznej utrudniającej przepływ masy i energii pomiędzy płomieniem a fazą stałą [H15].

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdziłem, iż w przypadku wulkanizatów nadtlenkowych kauczuku SBR największymi wartościami P_w , charakteryzują się kompozyty zawierające nanowłókno węglowe i attapulgit SN-ATT-NW. Z dotychczas wykonanych moich badań wynika, iż wraz ze wzrostem zawartości nanowłókna w elastomerze wartość parametru P_w , ulega zmniejszeniu w stosunku do próbek nienapełnionych. Obniża się również temperatura maksymalnej szybkości spalania pozostałości po rozkładzie termooksydacyjnym wulkanizatów napełnionych nanowłóknem. Zarówno nanowłókno węglowe, jak i sadza ulegają bowiem całkowitemu spalaniu powyżej $T > 400^{\circ}\text{C}$. Analiza zdjęć SEM pozostałości po spalaniu wulkanizatów zawierających attapulgit i nanowłókno węglowe, wskazuje jednak wyraźnie na obecność w nich zarówno nanowłókna węglowego, jak i krystalicznych włókienek attapulgitu. Prowadzi to do wniosku, iż attapulgit utrudnia spalanie zawartych w próbce nanowłókien węglowych [H15].

Wzrostowi stabilności termicznej badanego elastomeru pod wpływem wprowadzonych napełniaczy towarzyszy ograniczenie jego palności.

Wulkanizaty zawierające attapulgit lub krzemionkę charakteryzują się porównywalnymi wartościami parametru OI . Mniejsza palność kompozytów zawierających glinokrzemian w stosunku do wulkanizatów nienapełnionych, wynika przede wszystkim z izolujących właściwości attapulgitu. W trakcie spalania płomieniowego kompozytów zawierających attapulgit, właściwości barierowe napełniacza nie mają dużego znaczenia.

Właściwości barierowe odgrywają natomiast znaczną rolę w ograniczaniu palności kompozytów zawierających krzemionkę, zmniejszając szybkość transportu lotnych, w tym również palnych produktów destrukcji do strefy płomienia. W obecności krzemionki zwiększa się również udział procesów kawitacji i zwęglania w fazie stałej spalanej próbki. Nie bez znaczenia jest również jej duża pojemność cieplna.

Krzemionka posiada zdolność pułapkowania wolnych rodników powstałych w wyniku reakcji degradacji i destrukcji termicznej polimeru, jednak według Kashiwagięgo mniejsza palność kompozytów polimer/krzemionka jest związana w znacznie większym stopniu z procesami fizycznymi zachodzącymi w fazie skondensowanej niż reakcjami chemicznymi w fazie gazowej. Niezwykle istotna jest równowaga pomiędzy gęstością i powierzchnią właściwą

napełniacza a lepkością stopionego polimeru. Ona to bowiem warunkuje, czy krzemionka kumuluje się w pobliżu powierzchni spalanej próbki, wchodząc w skład warstwy granicznej, lub czy też zanurza się w stopionej masie polimeru [81].

Znaczące zmniejszenie palności wulkanizatów zawierających zarówno krzemionkę jak i attapulgit w stosunku do kompozytu napełnionego tylko krzemionką, określone szczególnie wartością OI i Tz związane jest głównie ze wzrostem homogeniczności pozostałości po spalaniu wulkanizatów SN-ATT-Si i SS-ATT-Si. Uważam więc, iż synergistyczne działanie attapulgitu i krzemionki w znaczący sposób wpływa na tworzenie się jednorodnej izolującej warstwy granicznej podczas spalania zawierającego je kompozytu.

W swoich badaniach wykazałem, iż jednolita, bez widocznych spękań warstwa graniczna tworzy się również podczas spalania kompozytów zawierających attapulgit oraz nanowłóknowęglowe. Warstwa ta zdecydowanie ogranicza transport masy i energii pomiędzy próbką a płomieniem oraz ogranicza transport tlenu do wnętrza próbki.

Synergiczne działanie attapulgitu z krzemionką lub nanowłóknem węglowym, polegające na wytworzeniu izolującej, homogenicznej warstwy węglowej jest przedmiotem zgłoszenia patentowego [H23].

Badania moje dotyczyły również wpływu pigmentów ftalocyjaninowych na właściwości termiczne i palność kauczuków dienowych [H17].

Ftalocyjaniny są pigmentami organicznymi charakteryzującymi się dużą odpornością na działanie światła, łatwością syntezy, ponadto nie są toksyczne, jak również nie migrują na powierzchnię polimeru [82-86].

Cząsteczka ftalocyjaniny występuje w postaci charakterystycznego makrocyklu składającego się z czterech pierścieni indolowych, połączonych mostkami azowymi, tworzącymi układ sprzężonych wiązań podwójnych, zawierających 18 zdelokalizowanych elektronów, spełniających regułę aromatyczności Hückle'a. Pierścienie indolowe tworzą zamkniętą, aromatyczną płaszczyznę z umiejscowionym po środku atomem, zwykle metalu, tworzącym jądro związku [82, 83].

W swoich badaniach wykorzystałem dwa rodzaje pigmentów: ftalocyjaninę cynkową (FZ) oraz chloroglinową (FC) [H17].

Uzyskane przeze mnie wyniki analizy termicznej badanych pigmentów wykazały, iż zarówno ftalocyjanina cynkowa FZ, jak i chloroglinowa FC, są pigmentami stabilnymi termicznie. Wobec tego mogłem oczekiwać, iż pigmenty te nie tylko poprawią walory estetyczne finalnych wyrobów elastomerowych, ale również w sposób istotny zwiększą stabilność termiczną oraz ograniczą palność badanych kauczuków dienowych NBR oraz SBR.

Wpływ ftalocyjanin na stabilność termiczną wulkanizatów kauczuków NBR i SBR, określoną wskaźnikiem T_5 , wyraźnie zależy od budowy chemicznej elastomeru i od budowy jego sieci przestrzennej. Szczególnie duży wzrost tego wskaźnika zarejestrowałem dla usieciowanego, zwłaszcza nadtlentkiem organicznym kauczuku NBR.

Na podstawie wyników badań uzyskanych metodą analizy termicznej w atmosferze powietrza stwierdziłem, iż pozostałość po procesie destrukcji P_w , barwnych materiałów elastomerowych jest znacznie większa w stosunku do wulkanizatów nie zawierających pigmentów. Pod wpływem ftalocyjanin zmniejsza się również szybkość rozkładu termicznego dm/dt , zawierających je wulkanizatów [H17].

Na podstawie wyników badań uzyskanych metodą DSC w atmosferze gazu obojętnego, mogę wnioskować, że zastosowane pigmenty nie zmieniają charakteru przemian termicznych badanych elastomerów. Obecność ftalocyjanin wpływa jednak na podwyższenie temperatury zeszklenia badanych kauczuków zarówno podczas ich chłodzenia jak i ogrzewania

Wzrost wartości T_g barwnych kompozytów kauczuku NBR oraz SBR wynika z większego stopnia usieciowania polimerów w obecności badanych pigmentów, co powoduje

ograniczenie ruchliwości segmentalnej łańcuchów makrocząsteczek. Obecność pigmentów ftalocyjaninowych w mieszankach elastomerowych wywiera bowiem istotny wpływ na procesy ich sieciowania. Niezależnie od budowy chemicznej badanych elastomerów, ich sieciowanie za pomocą siarki zachodzi w większym stopniu pod wpływem ftalocyjaniny cynkowej FZ. W ten sposób przejawia się wpływ cynku zawartego w pigmentcie, sprzyjający większej szybkości powstawania poprzecznych wiązań siarczkowych między łańcuchami elastomerowymi [H17].

Niezależnie od budowy chemicznej makrocząsteczek elastomeru, stwierdziłem wyraźny wzrost wartości wskaźnika tlenowego OI, badanych kompozytów. Barwne wulkanizaty zarówno NBR, jak i SBR, niezależnie od zastosowanego zespołu sieciującego, charakteryzują się również istotnie wydłużonym czasem spalania w powietrzu.

Na podstawie wykonanych badań palności stwierdziłem, iż aplikacja ftalocyjaniny chloroglinowej do kauczuku nitrylowego umożliwia otrzymanie materiałów samowygazujących się w powietrzu, co prawdopodobnie związane jest z obecnością atomu chloru w strukturze cząsteczki pigmentu. Sprzyja to tworzeniu chlorowodoru w środowisku reakcji podczas destrukcji termicznej wulkanizatów NBR zawierających ftalocyjaninę chloroglinową. Materiały te charakteryzuje także najmniejsza szybkość rozkładu w warunkach termooksydacyjnych [H17].

Związki chloru są powszechnie stosowanymi substancjami ograniczającymi palność materiałów polimerowych. Warto jednak podkreślić, iż wykorzystywane przeze mnie pigmenty mają budowę kompleksu, co powoduje, że ich wpływ na środowisko naturalne, a więc również na organizmy żywe jest neutralny.

Badanie wpływu pigmentów na właściwości termiczne i palność materiałów elastomerowych, które nie zostało przedstawione w literaturze przedmiotu, stwarza szerokie możliwości badawcze. Bardzo istotnym wydaje się zbadanie jednoczesnego wpływu pigmentu i napełniaczy, a szczególnie nanonapełniaczy na właściwości termiczne i palność usieciowanych elastomerów. Interesujące wydają się być również badania uwzględniające jednoczesny wpływ pigmentów i napełniaczy o charakterze antypiretycznym takich jak: cyjanuran melaminy, wodorotlenek magnezu czy tritlenek antymonu.

Niewykluczone iż przy udziale pigmentów organicznych uda się otrzymać materiały niepalne, o ograniczonej toksyczności gazowych produktów ich rozkładu termicznego.

GLÓWNE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE. ELEMENTY NOWOŚCI NAUKOWEJ.

Za swoje główne osiągnięcia naukowe uważam:

1. W badaniach swoich wykazałem, że usieciowanie kauczuków niezależnie od zastosowanego zespołu sieciującego wyraźnie zwiększa ich stabilność termiczną wyrażoną wartością energii aktywacji destrukcji E_a . Jest to spowodowane wzrostem efektu klatkowego w mechanizmie stabilizacji makrorodników, co szczególnie wyraźnie zaznacza się w przypadku procesów chemicznych zachodzących w atmosferze powietrza. W badaniach swoich udowodniłem, iż w przypadku elastomerów usieciowanych, wartość parametru E_a , w atmosferze powietrza jest wyższa niż w azocie. Należy jednak wyraźnie zaznaczyć, iż procesy degradacji i destrukcji termicznej elastomerów ulegających sieciowaniu termicznemu, według

mechanizmu polimeryzacji merów butadienowych są niezwykle złożone, a co za tym idzie dokładne wyjaśnienie ich przebiegu wymaga dalszych badań.

2. Udowodniłem, iż niekonwencjonalne usieciowanie polidienów, przy wykorzystaniu jodoformu, zwiększa ich stabilność termiczną określoną parametrami dm/dt oraz P_w . Wulkanizaty jodoformowe charakteryzują się więc zdecydowanie mniejszą szybkością rozkładu termicznego oraz większą pozostałością po tym procesie, w stosunku do kauczuków usieciowanych nadtlakiem dikumylu lub siarką. Niekonwencjonalne usieciowanie polidienów pozwala na otrzymanie materiałów samowygazujących. Wpływ sieciowania niekonwencjonalnego przy wykorzystaniu jodoformu na właściwości termiczne oraz palność kauczuków dienowych jest przedmiotem zgłoszenia patentowego.

Rybiński P., Janowska G., Kucharska-Jastrzębek A. Sposób wytwarzania materiału elastomerowego o ograniczonej palności. Numer zgłoszenia patentowego P-404677.

3. Badania moje doprowadziły do otrzymania materiałów samowygazujących się w powietrzu lub niepalnych, olejoodpornych, o dobrych parametrach mechanicznych, które można w prosty sposób otrzymać metodą uplastyczniania na walcach. Materiały te otrzymuje się w wyniku usieciowania mieszaniny kauczuków NBR i EVM, zawierającej odpowiedni bezhalogenowy antypiren. Chce jeszcze raz podkreślić, iż w przeciwieństwie do "czystych" kauczuków EVM (szczególnie L800), materiały te jest łatwo otrzymać metodą uplastyczniania na walcach, co więcej gazowe produkty powstające podczas rozkładu otrzymanych materiałów charakteryzują się niewielką toksycznością. Metoda otrzymywania tychże materiałów jest przedmiotem zgłoszenia patentowego.

Rybiński P., Janowska G., Kucharska-Jastrzębek A., Pająk A. Sposób wytwarzania materiału elastomerowego niepalnego w powietrzu, olejoodpornego, o dobrych właściwościach przetwórczych i użytkowych. Numer zgłoszenia patentowego P-403514.

4. W badaniach swoich wykazałem, iż haloizyt, oraz attapulgit modyfikowany silanem, co do tej pory nie zostało opisane w literaturze przedmiotu, może być wykorzystany jak aktywny napełniacz materiałów elastomerowych poprawiający właściwości termiczne oraz ograniczający ich palność.
5. Wyniki moich badań wykazały, iż poprawę właściwości termicznych oraz ograniczenie palności materiałów elastomerowych, można uzyskać w wyniku synergicznego działania haloizytu oraz bezhalogenowych antypirenów. Wprowadzenie tylko 5 cz. wag haloizytu do mieszanki elastomerowej pozwala znacząco zmniejszyć zawartą w niej ilość antypirenu, co nie tylko przekłada się na cenę końcowego detalu, ale przede wszystkim ułatwia jego otrzymanie.
6. Modyfikacja napełniaczy mineralnych roztworami chlorowców, lub kwasu borowego pozwala na znaczne zmniejszenie palności zawierających je kompozytów, bez wyraźnego wzrostu toksyczności gazowych produktów powstających podczas ich rozkładu termicznego. Wyniki moich badań wykazały, iż znaczną efektywność w

tłumieniu ognia można uzyskać przy stężeniu bromu w kompozycie wynoszącym zaledwie 0,51% wag. Modyfikacja napełniaczy związkami halogenowymi oraz kwasem borowym została opatentowana.

Janowska G., Rybiński P., Kucharska-Jastrzębek A. Sposób wytwarzania materiału elastomerowego o ograniczonej palności i samowygazającego się w powietrzu. Numer patentu P-391147.

7. Wyniki moich badań wykazały, iż synergiczne działanie krzemionki lub nanowłókna węglowego z attapulgitem, pozwala na zdecydowaną redukcję palności zawierających je kompozytów. Ograniczenie palności wynika bezpośrednio z budowy warstwy granicznej. Synergiczne działanie napełniaczy i nanonapełniaczy jest przedmiotem zgłoszenia patentowego.

Rybiński P., Janowska G., Pająk A. Sposób wytwarzania materiału polimerowego o ograniczonej palności. Numer zgłoszenia patentowego P-404675

8. Na drodze uzyskanych wyników badań stwierdziłem, iż pigmenty ftalocyjaninowe nie tylko polepszają walory estetyczne finalnych wyrobów elastomerowych, ale również w sposób istotny poprawiają właściwości termiczne, mechaniczne oraz ograniczają palność zawierających je wulkanizatów.

BIBLIOGRAFA:

1. Janowska G. Stabilność termiczna i palność elastomerów. Zeszyty naukowe P.Ł., Nr 801, Łódź 1998.
2. Ślusarski L., Janowska G. J. Therm. Anal. 1984; 29: 95-104.
3. Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A. Palność polimerów i materiałów polimerowych. WNT. Warszawa 2007.
4. Ślusarski L. Materiały IV Krajowego Seminarium im. St. Bretsznajdera, Płock 1986.
5. Grassie N., McGuchan R. Eur. Polym J. 1971; 7: 1091-1104.
6. Ślusarski L. J. Therm. Anal. 1984; 29: 905-912.
7. Ślusarski L., Janowska G. J. Therm. Anal. 1980; 19: 435-447.
8. Reich L., Stivilla S. S. Elements of Polymer Degradation. Mc, Graw- Hill Book Co. New York 1971.
9. Ślusarski L. Materiały III Krajowego Seminarium im. St. Bretsznajdera, Płock 1983.
10. Kleps T., Jaroszyńska D., Ślusarski L. Polimery 1994; 39 (3): 150-155.
11. Sircar A.K. Rubber Chem. Technol. 1977; 50: 71-83
12. Jurkowski B., Rydarowski H. Materiały polimerowe o obniżonej palności.
13. Boryniec S., Przygocki W. Polimery. 1999; 44: 656-665.
14. Cullis C.F., Hirschler M.M. Oxford, Clarendon Press 1981.
15. Jurkowski B., Jurkowska B., Rydarowski H. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej 2010.
16. Deverall L. J., Lai W. Combustion and Flame. 1969; 13(1): 8-12.
17. Janowska G., Ślusarski L., Koch M., Wincel U. J. Therm. Anal. Calorim. 1997; 50: 889-896.
18. Rybiński P. Stabilność termiczna i palność kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych. Praca doktorska. Łódź 2005.
19. Janowska G., Rybiński P. J. Therm. Anal. Calorim. 2008; 91 (3): 697-701.
20. Janowska G., Ślusarski L. J. Therm. Anal. Calorim. 1995; 45: 1579-1588.

21. Rybiński P., Janowska G., Kucharska-Jastrzębek A. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010; 100: 1037-1044.
22. Fabris H.J., Sommer J.G. *Rubber Chem. Technol.* 1997; 50: 523-69.
23. Ślusarski L., Janowska G. *Polimery* 1982; 27: 13-16.
24. Janowska G., Kucharska-Jastrzębek A., Rybiński P., Wesolek D., Wójcik I. *J. Therm. Anal. Calorim* 2010; 102: 1043-1049.
25. Janowska G., Ślusarski L. *J. Therm. Anal. Calorim.* 1985; 30: 1105-1113.
26. Rybiński P., Janowska G., Ślusarski L. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010; 101: 665-670.
27. Zou H., Wu S., Shen J. *Chem. Rev.* 2008; 108: 3893-3957.
28. HaiYun M., PingAn S., ZhengPing F. *Science China.* 2011; 54(2): 302-313.
29. Brazier D.W., Nickel G.H. *Rubber Chem. Technol.* 1975; 48: 661-678.
30. Janowska G., Ślusarski L. *J. Therm. Anal. Calorim.* 1991; 37: 713-720.
31. Paul D.R., Robeson L.M. *Polymer.* 2008; 49: 3187-3204.
32. Kumar A.P., Depan D., Tomer N.S., Singh R.P. *Prog. Polym. Sci.* 2009; 34: 479-515.
33. Ma H.Y., Song P.A., Fang Z.P. *Sci. China Chem.* 2011; 54(2): 302-313.
34. Chrissafis K., Bikiaris D. *Thermochim. Acta.* 2011; 523: 1-24.
35. Trytek M., Makarska M., Polska K., Radzki S., Fiedurek J. *Biotechnologia.* 2005; 4(71), 109-127.
36. Janowska G., Rybiński P., Krauze S. *Polimery* 2006; 51(10): 735-741.
37. Zanetti M., Camino G., Thomann R., Mülhaupt R. *Polymer.* 2001; 42: 4501-4507.
38. Riva A., Camino G., Fomperie L., Amigouët P. *Polym. Degrad. Stab.* 2003; 82: 341-346.
39. Allen N.S., Edge M., Rodriguez M., Liauw C.M., Fontan E. *Polym. Degrad. Stab.* 2001; 1-14.
40. Allen N.S., Edge M., Rodriguez M., Liauw C.M., Fontan E. *Polym. Degrad. Stab.* 2000; 68: 363-371.
41. Marin M.L., Jimenez A., Lopez J., Vilaplana J. *J. Therm. Anal.* 1996; 47: 247-258.
42. Maurin M.B., Ditter L.W., Hussain AA. *Thermochim. Acta* 1991; 186: 97-102.
43. Rimez B., Rahier H., Assche G.V., Artoos T., Biesemans M., Mele B. V. *Polym. Degrad. Stab.* 2008; 93: 800-810.
44. Rimez B., Rahier H., Assche G.V., Artoos T., Biesemans M., Mele B. V. *Polym. Degrad. Stab.* 2008; 93: 1222-1230.
45. Wang B., Wang X., Shi Y., Tang G., Tang Q., Song L., Hu Y. *Radiat. Phys. Chem.* 2012; 81: 308-315.
46. Thirumal M., Nando G.B., Naik Y.P., Nikhil K.S. *Polym. Degrad. Stab.* 2010; 95: 1138-1145.
47. Laoutid F., Bonnaud L., Alexander M., Lopez-Cuesta J-M., Dubois Ph. *Mater. Sci. Technol.* 2009; R 63: 100-125.
48. Yeh J., Yan M., Hsieh S. *Polym. Degrad. Stab.* 1998; 61: 465-472.
49. Gao J., Gu Z., Song G., Li P., Liu W. *Appl. Clay. Sci.* 2008; 42: 272-275.
50. Carli LN., Roncato CR., Zanchet A., Mauler RS., Giovanela M. *Appl. Clay. Sci.* 2011; 52: 56-61.
51. Gong F., Feng M., Zhao C., Zhang S., Yang M. *Polym. Degrad. Stab.* 2004; 84: 289-294.
52. Leszczyńska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee JR. *Thermochim. Acta.* 2007; 453: 75-96.
53. Gong F., Feng M., Zhao C., Zhang S., Yang M. *Polym. Degrad. Stab.* 2004; 84: 289-294.
54. Yano K., Usuki A., Kurauchi T., Kamigaito O. *J. Polym. Sci. Part A.* 1993, 31, 2493-2498.

55. Burnside S. D., Giannelis E.P. *Chem. Mater.* 1995, 7, 1597-1600.
56. Gilman J. W. *Appl. Clay Sci.* 1999, 15, 31-49.
57. Gilman J.W., Jackson C.L., Morgan A.B., Harris Jr. H. *Chem. Mater.* 2000, 12(7), 1866-1873.
58. Handge U.A., Hedicke- Hochstotter K., Altstadt V. *Polymer* 2010, 51, 2690-2699.
59. Boachum Guo, Feng Chen, Yanda Lei, Xiaoliang Liu, Jingjing Wan, Demin Jia. *Appl. Surf. Sci.* 2009, 255, 7329-7336.
60. Rooj S., Das A., Heinrich G. *Eur. Polym. J.* 2011, 47, 1746-1755.
61. Bates T.F., Hildebrand F.A., Swineford A. *Am. Miner.* 1950, 35, 463-484.
62. Du M., Guo B., Jia D. *Eur. Polym. J.* 2006, 42, 1362-1369.
63. Marney D.C.O., Rusell L.J., Wu D.Y., Nguyen T., Cramm D., Gigopoulos N., Wright N., Greaves M. *Polym. Degrad. Stab.* 2008, 93, 1971-1978.
64. Laoutid F., Bonnaud L., Alexander M., Lopez-Cuesta J-M., Dubois Ph. *Mater. Sci. Technol.* 2009; R 63: 100-125.
65. Laachochi A., Cochez M., Ferrid M., Leroy E., Lopez-Cuesta J-M., Oget N. *Polym. Degrad. Stab.* 2004; 85: 641-646.
66. Lu S.Y., Hamerton I. *Prog. Polym. Sci.* 2002; 27:1661-1712.
67. Carty P. *Polym. Degrad. Stab.* 1995; 47: 305-310.
68. Horacek H., Grabner R. *Polym. Degrad. Stab.* 1996; 54: 205-215.
69. Yuan L., Qi W. *Polym. Degrad. Stab.* 2006; 91: 3103-3109.
70. Yuan L., Qi W. *J. Polym. Res.* 2009; 16: 583-589.
71. Hirschler M. M. *Polymer.* 1984; 25(3): 405-411.
72. Xu J., Zhang C., Qu H., Tian C. J. *Appl. Polym. Sci.* 2005, 98(3), 1469-1475.
73. Bradley W.F. *Am. Mineral.* 1940; 24: 405-410.
74. Sun L-H., Yang Z-G., Li X-H. *Compos. A.* 2009; 40: 1785-1791.
75. Wang L., Sheng J. *Polymer.* 2005; 46: 6243-6249.
76. Cao E., Bryant R., Williams D.J.A. *J. Colloid Interface Sci.* 1996; 179: 143-150.
77. Tian M., Liang W., Rao G., Zhang L., Guo C. *Compos. Sci. Technol.* 2005; 65: 1129-1138.
78. Feng Y., Nelson G.L. *Polym. Degrad. Stab.* 2011; 96: 270-276.
79. Zammarano M., Kramer R.H., Harris J.R., Ohlemiller T.J., Shields J.R., Rahatekar S.S., Lacerda S., Gilman J.W. *Polym. Adv. Technol.* 2008; 19: 588-595.
80. Fu Y., Zhong W-H. *Thermochim. Acta.* 2011; 516: 58-63.
81. Kashiwagi T., Gilman J.W., Butler K.M., Harris R.H., Shields J.R., Asano A. *Fire Mater.* 2000; 24: 277-89.
82. Stiepanow B.I. *Podstawy chemii i technologii barwników organicznych.* WNT. Warszawa 1980, 529-540.
83. Moser F., Thomas A. *The phtalocyjanines-properties.* Vol. I, CRC Press, Florida 1983.
84. Moser F., Thomas A. *The phtalocyjanines-manufacture and applications.* Vol. II, CRC Press, Florida 1983.
85. Smith H.M. *High Performance Pigments,* Wiley -VCH. Weinheim 2002, 263-279.
86. Herbst W., Hunger K. *Industrial Organic Pigments: production, properties, applications,* Wiley-VCH, Weinheim 1997.
87. Bieliński D., Ślusarski L., Affrossman S., O'Neil S., Petherick R., *J. Appl. Polym. Sci* 1997; 64(10): 1927-1936.

IV. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-DYDAKTYCZNYCH.

1. Autorstwo i współautorstwo prac naukowych.

Mój dorobek naukowy obejmuje 52 prace naukowe, w tym (załącznik 3, 4):

A) 31 publikacji naukowych w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR).

B) 10 publikacji naukowych w recenzowanych czasopismach naukowych bądź materiałach konferencyjnych

C) 11 publikacji w postaci streszczeń w materiałach konferencyjnych

D) 1 monografia

F) 2 przyznane patenty

G) 3 zgłoszenia patentowe (załącznik 3, 4, 5).

Szczegółową analizę dorobku naukowego i dydaktycznego zamieściłem w załączniku 4.

2. Wykaz cytowań prac naukowych (załącznik 3).

A) Liczba cytowań według bazy Scopus wynosi 185. Index Hirscha 9

B) Liczba cytowań według bazy Web of Science (WoS) wynosi 175. Index Hirscha 8

3. Prezentacja wykładów i komunikatów naukowych na konferencjach międzynarodowych i krajowych.

Dorobek naukowy obejmuje autorstwo i współautorstwo 19 wystąpień na konferencjach o zasięgu międzynarodowym, w tym:

A) przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora- 7 wystąpień

B) po uzyskaniu stopnia naukowego doktora- 12 wystąpień.

4. Recenzje w międzynarodowych i krajowych czasopismach naukowych.

Odpowiadając na zaproszenie edytorów czasopism międzynarodowych i krajowych, w ciągu ostatnich lat wykonałem recenzję do następujących czasopism naukowych: Journal of Polymer Engineering, Iranian Polymer Journal, Polymer Degradation and Stability, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Polymer Bulletin, Journal of Hazardous Materials, Rocznik Świętokrzyski (Załącznik 3).

5. Informacje dotyczące osiągnięć dydaktycznych.

W trakcie swojej pracy byłem bardzo zaangażowany w pracę dydaktyczną. Prowadziłem liczne wykłady dla studentów kierunków Chemia, Informatyka, Ochrona Środowiska.

Prowadziłem również szereg ćwiczeń audytoryjnych oraz laboratoryjnych. Wykaz prowadzonych przeze mnie zajęć dydaktycznych przedstawiłem w załączniku 4.

Byłem promotorem 53 prac dyplomowych, opiekunem 4 prac magisterskich oraz promotorem pomocniczym jednej pracy doktorskiej. Ponadto byłem recenzentem kilkudziesięciu prac dyplomowych (Załącznik 4). Przygotowałem programy wykładów do 9 przedmiotów, jak również programy ćwiczeń do 3 przedmiotów. Dzięki środkom pozyskanym z programów unijnych: "Gospodarka Innowacyjna oraz Rozwój Polski Wschodniej" stworzyłem laboratorium "Toksykologii środowiska", dzięki któremu nie tylko mogę realizować swoje plany naukowe ale również wprowadzać nowe ćwiczenia laboratoryjne (Załącznik 4).

V. SYNTETYCZNE DANE DOTYCZĄCE DOROBKU NAUKOWEGO.

	Przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora	Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora.	Łącznie
Publikacje z listy JCR	6	25	31
Publikacje w wydawnictwach recenzowanych	5	5	10
Publikacje w formie streszczeń	3	8	11
Sumaryczny impact factor IF	5,814	40,191	46,005
Punkty ministerialne MNiSW	105	555	660
Cytowania niezależne w periodykach z JCR	16	75	91
Autocytowania w periodykach z JCR	21	73	94
Łączna ilość cytowań	37	148	185
Indeks Hirscha	–	9	9
Patenty i zgłoszenia patentowe	1	5	6
Konferencje międzynarodowe i krajowe	7	12	19

Przemysław Rybiński