

Autoreferat
dr inż. Maciej Kisiel

**Synteza zaawansowanych sieci polimerowych na bazie
ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych**



**WYDZIAŁ
CHEMICZNY
POLITECHNIKI RZESZOWSKIEJ**

1. Imię i nazwisko.

Maciej Kisiel

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

- ✓ tytuł zawodowy inżyniera (2014)
 - Uczelnia: Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny
 - Kierunek: Technologia chemiczna
 - Specjalność: Technologia organiczna i tworzywa sztuczne
 - Opiekun pracy: dr hab. inż. Agnieszka Bukowska, prof. PRz
 - Temat pracy: Hydrolityczny kinetyczny rozdział wybranych terminalnych epoksydów
- ✓ tytuł zawodowy magistra inżyniera (2015)
 - Uczelnia: Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny
 - Kierunek: Technologia chemiczna
 - Specjalność: Technologia organiczna i tworzywa sztuczne
 - Opiekun pracy: dr hab. inż. Agnieszka Bukowska, prof. PRz
 - Temat pracy: Reakcje otwarcia pierścienia epoksydowego w obecności polikleszczowych kompleksów kobaltu
- ✓ stopień naukowy doktora nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna
 - Podmiot nadający stopień: Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej
 - Rok uzyskania: 2019
 - Promotor: dr hab. inż. Beata Mossety-Leszczak, prof. PRz
 - Tytuł rozprawy doktorskiej: Polimery epoksydowe o uporządkowanej strukturze molekularnej

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

- ✓ 01.09.2019-30.09.2019 – asystent w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej
- ✓ 01.10.2019-30.09.2020 – adiunkt w Zakładzie Wytwarzania Komponentów i Organizacji Produkcji, Wydział Mechaniczno-Technologiczny Politechniki Rzeszowskiej
- ✓ 01.10.2019-obecnie – adiunkt w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).

4.1 Tytuł osiągnięcia

Synteza zaawansowanych sieci polimerowych na bazie ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych.

Moje osiągnięcie zgłoszone do postępowania habilitacyjnego obejmuje cykl siedmiu powiązanych tematycznie publikacji naukowych indeksowanych w bazie Journal Citation Report (JCR) o sumarycznym IF=31,252 oraz 620 punktach MNiSW.

4.2 Wykaz artykułów wchodzących w skład osiągnięcia

- P1** W. Zając, B. Mossety-Leszczak, **M. Kisiel**, M. Włodarska, P. Szałański, *Investigating Cross-Linking Parameters and Molecular Arrangement in Liquid Crystalline Epoxy Monomer with Aromatic Diamine: DSC-TOPEM® and WAXS Analysis*, *Polymers*, 16(14), 2034 (2024) 1-16; <https://doi.org/10.3390/polym16142034>
IF(2024)=4,7; Punkty MNiSW=100

Mój udział w artykule polegał na udziale w syntezie ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej oraz prowadzeniu badań DSC i modulowanej temperaturowo DSC. Wykonałem analizę wyników NMR. Brałem udział w konceptualizacji artykułu oraz prowadziłem nadzór merytoryczny nad pracami do tej publikacji, zarówno w sensie eksperymentalnym, jak i piśmienniczym (artykuł powstał na ostatnim roku

studiów w szkole doktorskiej mgr inż. Weroniki Zając, której jestem promotorem pomocniczym).

- P2** **M. Kisiel***, B. Mossety-Leszczak, B. Strachota, A. Strachota, *Achieving structural anisotropy of liquid crystalline epoxy by manipulation with crosslinking parameters*, Express Polymer Letters, 15, 3 (2021) 274-287; <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2021.24>

IF(2021)=3,952; Punkty MNiSW=100

Mój udział w artykule polegał na syntezie zarówno ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych, jak i prowadzeniu reakcji sieciowania w celu wytworzenia anizotropowych sieci polimerowych przy udziale pola magnetycznego. Wykonałem i analizowałem badania DSC oraz POM, brałem udział w analizie wyników rentgenograficznych oraz DMA. Jestem autorem korespondencyjnym, kontaktowałem się z edytorem, byłem odpowiedzialny za napisanie, a następnie poprawki artykułu po recenzjach. Stworzyłem od podstaw koncepcję artykułu.

- P3** B. Mossety-Leszczak, B. Pilch-Pitera, J. Karaś, **M. Kisiel**, W. Zając, M. Włodarska, *The application of liquid crystalline epoxy resin for forming hybrid powder coatings*, Progress in Organic Coatings, 168, 106873 (2022) 1-10; <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106873>

IF(2022)=6,6; Punkty MNiSW=100

Mój udział w artykule polegał na przeprowadzeniu analizy piśmiennictwa, brałem udział w syntezie żywicy i w badaniach DSC, a także w analizie wyników i przygotowaniu treści artykułu.

- P4** **M. Kisiel***, B. Mossety-Leszczak, *The Effect of Nonterminal Liquid Crystalline Epoxy Resin Structure and Curing Agents on the Glass Transition of Polymer Networks*, Polymers, 16(6), 857 (2024) 1-15; <https://doi.org/10.3390/polym16060857>

IF(2024)=4,7; Punkty MNiSW=100

Mój udział w artykule polegał na stworzeniu koncepcji syntezy nieterminalnych ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych. W toku prac zsyntetyzowałem i opisałem dwie różne żywice tego typu, poddałem je procesowi sieciowania, a następnie scharakteryzowałem produkty prowadzonej reakcji. Jestem autorem korespondencyjnym, kontaktowałem się z edytorem, byłem odpowiedzialny za napisanie, a następnie poprawki artykułu po recenzjach. Jestem autorem koncepcji syntezy i wykorzystania tego typu związków.

- P5** M. Włodarska, B. Mossety-Leszczak, **M. Kisiel**, W. Zając, L. Okrasa, *Changes in molecular relaxations and network properties of a triaromatic liquid crystal epoxy resin with nonterminal functional groups*, Journal of Polymer Science 2023, 61(24), 3244-3255; <https://doi.org/10.1002/pol.20230351>

IF(2023)=3,9; Punkty MNiSW=20

Mój udział w artykule polegał na przeprowadzeniu i opisanu syntezy, oczyszczania i izolacji nieterminalnej ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej oraz na przeprowadzeniu badań dotyczących wyznaczenia jej charakterystyki termicznej, analizy procesu sieciowania, a także na wyznaczeniu parametrów termicznych powstałej sieci polimerowej. Jestem autorem koncepcji syntezy i wykorzystania tego typu związków.

- P6** **M. Kisiel***, W. Zając, M. Włodarska, Ł. Byczyński, D. Czachor-Jadacka, B. Mossety-Leszczak, G. Pietruszewska, M. Drożdziel-Jurkiewicz, J. Bienias, *Nonterminal liquid crystalline epoxy resins as structurally ordered low T_g thermosets with potential as smart polymers*, Express Polymer Letters 2024, 18(5), 516-532; <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2024.38>

IF(2024)=2,7; Punkty MNiSW=100

Mój udział w artykule polegał na określeniu celu i koncepcji badań, doborze składu mieszaniny sieciującej, przeprowadzeniu syntezy nieterminalnej ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej wraz z kompleksowym badaniem jej właściwości i struktury. Podałem ją procesowi sieciowania w polu magnetycznym syntetyzując w ten sposób anizotropową sieć polimerową, której część charakterystyki wykonałem samodzielnie. Jestem autorem korespondencyjnym, kontaktowałem się z edytorem, byłem odpowiedzialny za napisanie, a następnie poprawki artykułu po recenzjach. Jestem autorem koncepcji syntezy i wykorzystania tego typu związków.

Część badań do tej publikacji wykonałem w trakcie stażu w innej niż macierzysta jednostce naukowej (Katedra Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska), co jest opatrzone odpowiednim potwierdzeniem w sekcji „acknowledgements”.

- P7** L. Okrasa, M. Włodarska, **M. Kisiel**, B. Mossety-Leszczak, *Modification of the Dielectric and Thermal Properties of Organic Frameworks Based on Nonterminal Epoxy Liquid Crystal with Silicon Dioxide and Titanium Dioxide*, Polymers 2024, 16(10), 1320; <https://doi.org/10.3390/polym16101320>

Autoreferat (Z2)

IF(2024)=4,7; Punkty MNiSW=100

Mój udział w artykule polegał na przeprowadzeniu syntezy, izolacji i oczyszczania nieterminalnej ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej, a następnie określeniu jej charakterystyki termicznej. Brałem udział w doborze utwardzacza do badań w ramach tej publikacji, który był możliwy dzięki wykonanym wcześniej eksperymentom. Jestem autorem koncepcji syntezy i wykorzystania tego typu związków.

*Autor korespondencyjny (P2, P4, P6)

4.3 Podsumowanie naukometryczne artykułów wchodzących w skład osiągnięcia

Tabela 1. Informacje naukometryczne artykułów wchodzących w skład osiągnięcia

Symbol artykułu	IF z roku wydania	Punkty MNiSW z roku wydania
P1	4,7	100
P2	3,952	100
P3	6,6	100
P4	4,7	100
P5	3,9	20
P6	2,7	100
P7	4,7	100
SUMA	31,252	620

4.4 Motywacja i cel prac

Dynamiczny rozwój cywilizacyjny wymusza ciągle poszukiwania nowych rozwiązań technologicznych pozwalających na realizację przedsięwzięć możliwych do tej pory jedynie w teorii lub nawet uznawanych za niemożliwe. Ludzkość stoi u progu przemian może nawet bardziej znamienych niż osiemnastowieczna rewolucja przemysłowa ze względu na zupełnie inne wymagania stawiane przed wynalazcami i przedsiębiorcami.

Nowoczesny świat zmienia się szybciej niż kiedykolwiek wcześniej, a więc nauka musi nie tyle nadążać za tymi zmianami, co wręcz je wyprzedzać, aby nadawać im kierunek i wyznaczać nowe trendy wykazując jednocześnie dbałość o coraz mocniej nadwyrężane środowisko naturalne.

Naukową motywacją do opracowania przedstawionych w zgłaszającym osiągnięciu rozwiązań była chęć wytworzenia ciekłokrystalicznych (LC) sieci polimerowych z możliwością wykorzystania ich jako materiały *smart*. Polimery ciekłokrystaliczne charakteryzują się często ulepszonymi właściwościami niż ich tradycyjne odpowiedniki. Wynika to z unikalnego charakteru, który pozwala na uzyskiwanie anizotropii strukturalnej pod wpływem zewnętrznego pola sił (elektrycznego lub magnetycznego), która następnie przenosi się na anizotropię właściwości. Uporządkowany molekularnie polimer bądź sieć polimerowa, daje zwiększoną wytrzymałość mechaniczną w kierunku orientacji cząsteczek, co jest bardzo dobrym rozwiązaniem w kontekście samowzmacniania konstrukcji, bo nie wymaga ponoszenia dodatkowych kosztów wynikających z wprowadzania obcego, wzmacniającego materiału w strukturę matrycy. Dodatkowo, stan ciekłokrystaliczny pozwala na wykorzystanie zwiększonej przewodności elektrycznej, co może być z powodzeniem wykorzystane w produkcji układów elektronicznych, np. sensorów i siłowników.

Polimery ciekłokrystaliczne mogą być również charakteryzowane przez posiadanie zdolności do pamięci kształtu, magazynowania informacji i w zastosowaniach optycznych i optoelektronicznych, co planuję zgłębiać w mojej przyszłej pracy badawczej.

W toku mojej działalności naukowej, produktem prowadzonych przeze mnie syntez były materiały o przejściu szklistym zachodzącym w temperaturze kilkudziesięciu stopni Celsjusza, co predestynowało je do stosowania w stanie szklistym, jako że większość polimerów w zaawansowanych układach pracuje w temperaturze zbliżonej do otoczenia. Posiadały one bardzo dobre właściwości i stopnie uporządkowania molekularnego, jednak ich dość wysoka temperatura zeszklenia stanowiła pewne ograniczenie ich stosowania. Studia literaturowe nie przyniosły informacji o skutecznym sposobie obniżania temperatury witrifikacji dla układów podobnych do tych, którymi zajmowałem się naukowo (P1-P3 oraz częściowo P5), dlatego podjąłem próby modyfikacji istniejących żywic, w kierunku, który nie był dotąd zgłębiany w literaturze.

W piśmiennictwie dotyczącym badanej tematyki nie znalazłem do tej pory przykładu używania ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych z grupami funkcyjnymi umieszczonymi nie na końcach alifatycznych *spacerów*. Jest to koncepcja i osiągnięcie, które według wszystkich znanych mi przesłanek mogę uznać za autorskie i oryginalne. Tezę tę zdają się również potwierdzać trwające postępowania patentowe oraz przyznany patent (P.443582; P.443580; P.440445) mające na celu zastrzec opisywane rozwiązanie. Uelastycznienie polimeru poprzez wprowadzenie węzłów sieci w środku alifatycznego łącznika, w synergii z jego sumarycznym wydłużeniem, pozwoliło na utrzymanie ciekłokrystalicznej natury

matrycy z możliwością projektowania wyrobów inteligentnych i anizotropowych pod kątem struktury i właściwości (P4-P7). Dodatkową zaletą sieci polimerowych opisywanych w ramach zgłaszanego osiągnięcia jest możliwość sterowania ich właściwościami poprzez przekraczanie temperatury zeszklenia o wartości zbliżonej do temperatury pokojowej. Dzięki temu otwiera się nowy obszar możliwości wykorzystania polimerów tego typu wszędzie tam, gdzie urządzenia pracujące w warunkach otoczenia wymagać będą skokowego przejścia wszelakiego typu właściwości, począwszy od mechanicznych, skończywszy na elektrycznych do wykorzystania, np. w tworzeniu sensorów.

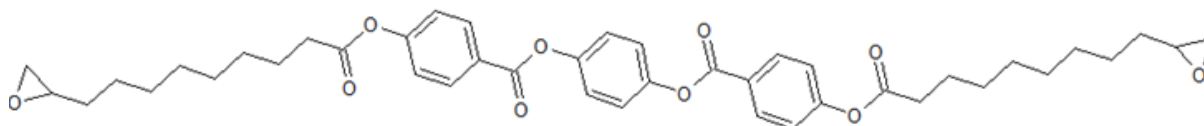
Dodatkowo, w wyniku zwiększającej się świadomości ekologicznej, nie bez znaczenia również była chęć prowadzenia syntez w sposób bardziej „zielony”. Zdecydowałem się, wobec tego, na stosowanie naturalnego kwasu oleinowego jako surowca do wytwarzanych żywic.

Efektom tych rozważań i koncepcji jest cykl siedmiu powiązanych tematycznie artykułów, których główne tezy i wyniki przedstawione są w dalszej części autoreferatu.

4.5 Omówienie najważniejszych wyników opisanych w ramach przedstawianego osiągnięcia

Ze względu na bliskie połączenie przedstawionych publikacji poprzez wykorzystanie ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych, ta część autoreferatu nie będzie opisem artykułów jako autonomicznych rozwiązań, lecz połączonym opisem wyników i wniosków z całego wybranego cyklu publikacji z pewnym podziałem na część wykorzystującą terminalne (P1-P3) i nieterminalne (P4-P7) epoksydy.

W toku badań do zgłaszanego w ramach wniosku osiągnięcia zsyntetyzowałem terminalną ciekłokrystaliczną żywicę epoksydową oznaczoną skrótowo jako MU22 (P2), ze względu na złożoność jej nazwy systematycznej (bis[4-(10,11-epoksyundekanoiloksy)-benzoesan] *p*-fenylenu). Strukturę żywicy przedstawia rysunek 1.



Rysunek 1. Struktura cząsteczki ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej MU22

Synteza ta została przeze mnie przeprowadzona w trój etapowym procesie, z wykorzystaniem następujących substratów, których fragmenty cząsteczek weszły później

Autoreferat (Z2)

w strukturę finalnego produktu: hydrochinon, kwas *p*-hydroksybenzoesowy, kwas undek-10-enowy oraz kwas *m*-chloronadbenzoesowy. Wydajność każdego z etapów syntezy wahała się w granicach 70-80%, a tożsamość każdego z powstałych związków została potwierdzona analitycznie, za pomocą spektroskopii NMR. Szczegółowy opis tej procedury opisałem w artykule P2.

Właściwości termooptyczne MU22 zostały wyznaczone przy wykorzystaniu skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC w połączeniu z mikroskopią polaryzacyjną POM (P1). W wyniku przeprowadzonych eksperymentów stwierdziłem, że MU22 podczas ogrzewania przechodzi szereg przemian fizycznych: przejście polimorficzne w temp. 78°C, następnie wytworzenie mezofazy ciekłokrystalicznej o charakterze nematyka (138°C) oraz izotropizację w 189°C. W zależności od wykorzystywanej serii syntez chemicznych, wartości temperatury przejść fazowych różniły się o maksymalnie 2°C niezmiennie zachowując swoje występowanie i rodzaj powstającej fazy (P1-P3). Otrzymałem więc związek, który jest termotropowym ciekłym kryształem z fazą nematyczną występującą w zakresie około 50°C. Zakres stabilności ciekłego kryształu jest szczególnie istotny, ponieważ to w nim żywica jest podatna na wykorzystane porządkujące pole magnetyczne wywołujące anizotropię strukturalną i właściwości.

W toku dalszych prac (P1), żywicę MU22 poddałem procesowi sieciowania, który badałem głównie metodą DSC. Analizę tej reakcji rozpocząłem od dynamicznych cykli ogrzewania, w zakresie 0-280°C, z szybkością zmian temperatury 5°C/min oraz w atmosferze azotu. Bez względu na rodzaj użytego utwardzacza (*m*-fenylenodiamina *m*-PDA, 4,4'-diaminodifenylometan 4,4'-DDM oraz 3,3'-diaminodifenylometan 3,3'-DDM) przebieg procesu był podobny. Analizowano tylko stechiometryczne mieszaniny reagentów. Po odnotowaniu przemian fazowych zidentyfikowanych jako charakterystyczne dla monomerów, dziejących się w temperaturze niższej niż powstawanie mezofazy, po zakończeniu jej formowania krzywe termiczne DSC przedstawiały egzotermiczny proces powiązany z reakcją chemiczną powstawania sieci polimerowej. Proces ten był długotrwały, co opisywał rozległy sygnał DSC rozciągający się w zakresie temperatury 140-250/280°C w zależności od użytego środka sieciującego (P1, P2). Kolejne cykle ogrzewania pozwoliły na stwierdzenie kompletności zajścia procesu utwardzania, co oceniono na podstawie braku pików charakterystycznych dla monomerów, jak i dla samej prowadzonej reakcji. W ten sposób wyznaczono również temperaturę zeszklenia (P1), która przy użyciu *m*-PDA wyniosła 88°C.

Dynamiczne prowadzenie procesu sieciowania pozwoliło mi na zarejestrowanie krzywych termicznych DSC, których zniekształcona postać (w obrębie przewidywanego,

symetrycznego przejścia kryształ→ciekły kryształ) sugerował zachodzenie jakiegoś procesu wiążącego się z wydzielaniem bądź pochłonięciem ciepła, który był ukryty pod bardziej intensywnym cieplnie powstawaniem mezofazy (P1). Fakt ten, skłonił mnie ku zgłębianiu tego zjawiska i wraz z Zespołem postawiliśmy tezę, iż w badanym układzie równocześnie z formowaniem się fazy ciekłokrystalicznej zachodzi szczątkowo reakcja sieciowania (P1). Było to o tyle prawdopodobne, że w mieszaninie był już obecny stopiony utwardzacz, a więc w pewnym sensie spełnione zostały wszystkie warunki do rozpoczęcia utwardzania. W celu weryfikacji tego twierdzenia posłużyliśmy się metodą modulowanej temperaturowo TMDSC (TOPEM[®]), która pozwala na oddzielenie odwracalnych procesów cieplnych (takich jak przejścia fazowe) od nieodwracalnych (jak sieciowanie). W wyniku przeprowadzonych eksperymentów rzeczywiście odnotowano nieodwracalną składową procesów cieplnych zachodzących w temperaturze formowania mezofazy (ok. 140°C), co zdawało się potwierdzać wysnute przypuszczenie. Znane są jednak przypadki, kiedy użycie TMDSC dla procesu topnienia przedstawia występowanie składowej nieodwracalnej sygnału termicznego, dlatego dodatkowo wykonałem sprawdzający eksperyment NMR. W tym celu próbkę w tyglu DSC ogrzałem do 134°C, a więc do temperatury, w której zachodzi już formowanie się fazy LC, ale jeszcze klasyczne DSC nie daje dowodu na zachodzenie procesu sieciowania, a jednocześnie obecna jest egzotermiczna składowa nieodwracalna otrzymana za pomocą TMDSC. Następnie tygłe DSC otwarto i próbkę poddano analizie NMR. W ten sposób otrzymano dowód na zachodzenie reakcji sieciowania już w trakcie powstawania mezofazy. Świadczą o tym zmiany sygnałów NMR dla powstałego produktu sieciowania w porównaniu do substratów (P1). Jest to szczególnie widoczne w zakresie przesunięć chemicznych 6,0-6,5 ppm, gdzie znika sygnał charakterystyczny dla aromatycznych atomów wodoru w bezpośrednim sąsiedztwie pierwszorzędowej grupy aminowej oraz w zakresie 3,2-3,8 ppm, gdzie sygnał NH₂ zanika, a w jego miejsce pojawiają się trzy nowe sygnały protonów grup aminowych o różnym stopniu przereagowania. Jednoznacznie dowodzi to częściowemu zajściu reakcji sieciowania w temperaturze przemiany kryształu w ciekły kryształ.

W dalszej części badań podjąłem próby wytworzenia anizotropowych sieci polimerowych (P1, P2) oraz kompozytów z napelniczem SV2000 (P2). W tym celu przeprowadzony został proces doboru izotermicznych warunków prowadzenia utwardzania (temperatura, czas). Uzyskano zgodny z oczekiwaniami, uniwersalny wniosek, że wyższa temperatura utwardzania sprzyja większej konwersji grup funkcyjnych żywicy i utwardzacza. W niższej temperaturze z badanych zakresów, na kontrolnych, dynamicznych krzywych DSC widoczne były albo sygnały dla nieprzereagowanych monomerów (P2) albo proces

dosieciowania (P1). Im wyższa była temperatura sieciowania i dłuższy jego czas, tym mniejsza pod kątem ilościowym, ocenianym na podstawie entalpii tych procesów, była ich intensywność.

Z punktu widzenia konwersji optymalną wydawała się więc wysoka temperatura sieciowania oraz długi czas trwania tego procesu. Jednakże dzięki badaniom rentgenograficznym zidentyfikowałem problem dotyczący tego podejścia, ponieważ anizotropia strukturalna w przypadku użycia pola magnetycznego jest dużo mocniej indukowana w niższej temperaturze, co potwierdziło się dla każdego z prezentowanych układów (P1, P2). W formie ilościowej zaprezentowałem to w artykule P2, wprowadzając współczynnik nazwany funkcją orientacji OF, który definiowany jest wzorem:

$$OF = \frac{180 - FWHM}{180} \times \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max}}, \text{ gdzie:}$$

FWHM – szerokość w połowie wysokości pików intensywności rozpraszania w funkcji kąta χ

I_{max} – maksimum intensywności pików intensywności rozpraszania w funkcji kąta χ

I_{min} – minimum intensywności pików intensywności rozpraszania w funkcji kąta χ

Wartości funkcji orientacji OF dla indukcji magnetycznej 1,2 T w przypadku użycia izomerów diaminodifenylometanu przedstawiają tabele 2 i 3 (P2).

Tabela 2. OF dla układu MU22/4,4'-DDM, dla różnych kątów 2θ , B=1,2 T (P2)

Temp.	Czas utwardzania / kąt rozpraszania 2θ											
	10 min			30 min			90 min			180 min		
	$\sim 2^\circ$	$\sim 7^\circ$	$\sim 21^\circ$	$\sim 2^\circ$	$\sim 7^\circ$	$\sim 21^\circ$	$\sim 2^\circ$	$\sim 7^\circ$	$\sim 21^\circ$	$\sim 2^\circ$	$\sim 7^\circ$	$\sim 21^\circ$
155°C	0,77	0,60	0,67	0,86	0,74	0,89	0,94	0,73	0,89	0,87	0,66	0,84
160°C	0,87	0,61	0,54	0,70	0,66	0,75	0,95	0,62	0,75	0,88	0,62	0,79
165°C	0,90	0,67	0,84	0,63	0,60	0,50	0,75	0,44	0,68	0,65	0,46	0,57
170°C	0,93	0,75	0,79	0,54	0,60	0,70	0,68	0,32	0,53	0,24	0,28	0,50
175°C	0,79	0,61	0,69	0,94	0,32	0,76	0,61	0,32	0,52	0,35	0,21	0,55

Tabela 3. OF dla układu MU22/3,3'-DDM, dla różnych kątów 2θ , B=1,2 T (P2)

Temp.	Czas utwardzania / kąt rozpraszania 2θ											
	10 min			30 min			90 min			180 min		
	$\sim 2^\circ$	$\sim 7^\circ$	$\sim 21^\circ$	$\sim 2^\circ$	$\sim 7^\circ$	$\sim 21^\circ$	$\sim 2^\circ$	$\sim 7^\circ$	$\sim 21^\circ$	$\sim 2^\circ$	$\sim 7^\circ$	$\sim 21^\circ$
155°C	0,87	0,46	0,71	0,88	0,63	0,84	0,88	0,56	0,84	0,91	0,53	0,85
160°C	0,89	0,46	0,70	0,91	0,62	0,81	0,51	0,32	0,43	0,75	0,53	0,59
165°C	0,83	0,44	0,44	0,78	0,57	0,53	0,33	0,40	0,47	0,55	0,47	0,55
170°C	0,10	0,00	0,52	0,77	0,57	0,50	0,34	0,29	0,44	0,35	0,25	0,42
175°C	0,11	0,00	0,56	0,64	0,22	0,48	0,41	0,21	0,31	0,34	0,21	0,38

Zestawienie dla różnych kątów 2θ obrazuje również, że różne fragmenty sieci polimerowej są różnie podatne na pole magnetyczne. Jako że tylko mezogeny mają możliwość porządkowania się pod jego wpływem jest to zjawisko oczekiwane.

Analiza danych przedstawionych w tabelach 2 i 3 (P2) pozwala stwierdzić, że w przeciwieństwie do aspektu osiągnięcia dużej konwersji grup funkcyjnych, porządek molekularny uzyskuje się w niskiej temperaturze oraz często przy krótkich czasach utwardzania. Powstawanie wiązań sieciujących może zniszczyć ten porządek, a szybkie ich wytwarzanie fizycznie blokuje powstawanie go.

W artykule P2 przedstawiłem również ocenę wpływu wartości indukcji magnetycznej na uporządkowanie strukturalne sieci polimerowej, a dane dla indukcji równej 0,1 T przedstawiają tabele 4 i 5.

Tabela 4. OF dla układu MU22/4,4'-DDM, dla różnych kątów 2θ , B=0,1 T (P2)

Temp.	Czas utwardzania / kąt rozpraszania 2θ											
	10 min			30 min			90 min			180 min		
	$\sim 2^\circ$	$\sim 7^\circ$	$\sim 21^\circ$	$\sim 2^\circ$	$\sim 7^\circ$	$\sim 21^\circ$	$\sim 2^\circ$	$\sim 7^\circ$	$\sim 21^\circ$	$\sim 2^\circ$	$\sim 7^\circ$	$\sim 21^\circ$
155°C	0,71	0,62	0,63	0,63	0,62	0,44	0,75	0,50	0,73	0,77	0,68	0,75
160°C	0,65	0,55	0,40	0,62	0,48	0,32	0,33	0,30	0,50	0,69	0,59	0,51
165°C	0,44	0,35	0,00	0,48	0,38	0,00	0,45	0,38	0,29	0,51	0,41	0,37
170°C	0,38	0,21	0,00	0,39	0,25	0,00	0,28	0,24	0,00	0,24	0,22	0,33
175°C	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00

Tabela 5. OF dla układu MU22/3,3'-DDM, dla różnych kątów 2θ , B=0,1 T (P2)

Temp.	Czas utwardzania / kąt rozpraszania 2θ											
	10 min			30 min			90 min			180 min		
	$\sim 2^\circ$	$\sim 7^\circ$	$\sim 21^\circ$	$\sim 2^\circ$	$\sim 7^\circ$	$\sim 21^\circ$	$\sim 2^\circ$	$\sim 7^\circ$	$\sim 21^\circ$	$\sim 2^\circ$	$\sim 7^\circ$	$\sim 21^\circ$
155°C	0,67	0,27	0,60	0,73	0,46	0,76	0,44	0,28	0,53	0,39	0,32	0,64
160°C	0,64	0,28	0,61	0,25	0,36	0,47	0,23	0,25	0,61	0,24	0,26	0,59
165°C	0,38	0,31	0,58	0,23	0,17	0,57	0,18	0,22	0,60	0,16	0,24	0,59
170°C	0,15	0,19	0,58	0,27	0,22	0,59	0,10	0,17	0,55	0,13	0,23	0,55
175°C	0,28	0,15	0,54	0,09	0,16	0,57	0,00	0,09	0,53	0,00	0,00	0,52

Widać wyraźnie, że zależność dotycząca wpływu czasu i temperatury na anizotropię strukturalną polimeru została zachowana również dla pola magnetycznego o mniejszej indukcji, jednakże równie wyraźne jest pogorszenie tej anizotropii, co było zupełnie oczekiwanym rezultatem.

Dla polimerów otrzymanych z użyciem *m*-PDA (P1) przedstawione poniżej zależności są takie same, jednak w tym przypadku nie zdecydowaliśmy się razem z Zespołem na liczbowe określanie uporządkowania.

Pewnym rozwiązaniem problemu potrzeby uzyskania zarówno maksymalnie usieciowanego, jak i uporządkowanego polimeru może być prowadzenie sieciowania w dwóch etapach (P2), jednak nie jest to rozwiązanie uniwersalne, które w przypadku użycia *m*-PDA (P1) nie pozwoliło na uzyskanie wartościowych próbek. W przypadku jego stosowania należy najpierw uporządkować materiał sieciując go w niskiej temperaturze (155°C), a po zablokowaniu otrzymanego porządku, poprzez wytworzenie części wiązań sieciujących, dosieciowanie go w temperaturze wyższej (175°C). W ten sposób otrzymałem maksymalnie usieciowany układ tylko z niewielkim ubytkiem anizotropii. Do próbek sieciowanych dwuetapowo wprowadziłem również napełniacz antracytowy w ilości 5% masowych, a wyniki funkcji uporządkowania dla tych próbek przedstawia tabela 6 (P2).

Tabela 6. OF próbek sieciowanych dwuetapowo (P2)

Warunki utwardzania: 155°C-3h → 175°C-2h												
Indukcja <i>B</i>	Badana kompozycja / kąt rozpraszania 2θ											
	MU22/4,4'-DDM			MU22/4,4'- DDM/ SV2000			MU22/3,3'-DDM			MU22/3,3'- DDM/ SV2000		
	~2°	~7°	~21°	~2°	~7°	~21°	~2°	~7°	~21°	~2°	~7°	~21°
1,2 T	0,93	0,52	0,86	0,47	0,35	0,76	0,81	0,38	0,81	0,89	0,55	0,87
0,1 T	0,71	0,41	0,78	0,42	0,34	0,61	0,61	0,35	0,61	0,55	0,39	0,65
0 T	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Analiza wyników przedstawionych w tabeli 6 pokazuje nieco zaskakujące zjawisko. Wprowadzenie niepodatnego na pole magnetyczne napełniacza zgodnie z oczekiwaniami pogarsza anizotropię strukturalną polimeru w przypadku użycia 4,4'-DDM, natomiast poprawia ją w przypadku 3,3'-DDM. Inna geometria cząsteczki utwardzacza powoduje, iż pozorna przeszkoda w otrzymaniu uporządkowania cząsteczkowego staje się czynnikiem wzmacniającym anizotropię.

Dodatkowo, dla polimerów opisanych w artykule P2 stwierdziłem, że w wyniku sieciowania powstaje smektyczny polimer ciekłokrystaliczny (a więc uporządkowanie LC wzrasta w wyniku sieciowania, w porównaniu do nematycznego monomeru), co stwierdziłem analizując wyniki WAXS i SAXS i potwierdziłem następnie obserwacjami SEM, gdzie wyraźna jest warstwowa, smektyczna struktura materiału.

Wyniki przedstawione w artykule P1 potwierdzają wnioski, które przedstawiłem w publikacji P2. Im wyższa temperatura sieciowania, tym mniejszy porządek molekularny ciekłokrystalicznej sieci epoksydowej. Dodatkowo, potwierdza się informacja, iż poza

zakresem temperatury występowania mezofazy monomeru, nie jest on wrażliwy na pole magnetyczne. Pokazują to próbki otrzymane w 180 oraz 190°C (czyli w końcowym zakresie występowania nematyka dla MU22), gdzie anizotropia słabnie, ale wciąż jest obecna oraz zupełnie izotropowy obraz rentgenograficzny próbki sieciowanej w 200°C, czyli już w temperaturze występowania jedynie cieczy izotropowej.

W pracy P2 znajdują się również dane dotyczące innych właściwości syntetyzowanych anizotropowych polimerów i wpływu działania pola magnetycznego na nie (Tabela 7).

Tabela 7. Właściwości termiczne i termomechaniczne syntetyzowanych polimerów (P2)

Utwardzacz	Napelniacz	Indukcja pola	lub ⊥*	T_{gDSC} , °C	T_{gDMA} , °C	G' (50°C), MPa
4,4'-DDM	-----	1,2 T	⊥	86,5	117,0	585
4,4'-DDM	-----	1,2 T		86,5	110,0	545
4,4'-DDM	-----	0,1 T	⊥	84,0	97,1	519
4,4'-DDM	-----	0,1 T		84,0	92,5	523
4,4'-DDM	-----	0,0 T	-----	84,5	94,8	466
3,3'-DDM	-----	1,2 T	⊥	82,9	84,1	599
3,3'-DDM	-----	1,2 T		82,9	110,0	505
3,3'-DDM	-----	0,1 T	⊥	72,4	82,3	498
3,3'-DDM	-----	0,1 T		72,4	79,6	627
3,3'-DDM	-----	0,0 T	-----	73,2	83,7	726
4,4'-DDM	SV2000	1,2 T	⊥	78,5	102,9	517
4,4'-DDM	SV2000	1,2 T		78,5	81,0	517
4,4'-DDM	SV2000	0,1 T	⊥	78,2	95,4	739
4,4'-DDM	SV2000	0,1 T		78,2	86,4	531
4,4'-DDM	SV2000	0,0 T	-----	75,5	81,7	510
3,3'-DDM	SV2000	1,2 T	⊥	76,0	85,7	649
3,3'-DDM	SV2000	1,2 T		76,0	84,1	757
3,3'-DDM	SV2000	0,1 T	⊥	73,2	84,7	980
3,3'-DDM	SV2000	0,1 T		73,2	84,7	1060
3,3'-DDM	SV2000	0,0 T	-----	71,4	83,7	733

* kierunek działania naprężeń w trakcie analizy i pola magnetycznego w trakcie sieciowania;

⊥ - prostopadły

|| - równoległy

W celu określenia wpływu pola magnetycznego przeprowadziłem analizę DSC i wyniki z tej analizy zestawilem również z danymi otrzymanymi dzięki analizatorowi termomechanicznemu DMA (P2). Eksperymenty termomechaniczne wykonywano na dwa sposoby, stosując naprężenia prostopadle i równoległe do kierunku działania pola magnetycznego w czasie sieciowania próbek. Wnioski wyciągnąłem dla próbek sieciowanych w warunkach uznanych za optymalne (dwuetapowo).

Temperatura zeszklenia otrzymana metodą DMA (jako maksimum piku tangensa delta) potwierdza dane uzyskane metodą DSC – zastosowanie silnego pola magnetycznego porządkuje strukturę produktu, wzmacnia oddziaływania Van der Waalsa w krystalicznych lamelach, co powoduje podwyższenie temperatury zeszklenia. Bardzo istotne wydają się być duże, sięgające nawet 30°C, różnice pomiędzy T_{gDSC} oraz T_{gDMA} dla próbek syntetyzowanych w polu 1,2 T. Dowodzi to słuszności wykorzystania takich materiałów pod kątem zastosowań konstrukcyjnych w podwyższonej temperaturze. Napełniacz, tak samo jak w przypadku wyników DSC, obniża wartość temperatury przejścia szklistego. Jako wytłumaczenie tego zjawiska zaproponowałem brak dobrego kontaktu między matrycą a cząstkami napełniacza w wyniku występowania polarnych grup funkcyjnych na powierzchni SV2000 i małą ilością polarnych fragmentów w matrycy polimerowej (P2). Przypuszczenia te zostały potwierdzone przez obserwacje SEM. Różnice między T_{gDSC} oraz T_{gDMA} były zgodne z oczekiwaniami.

Moduł zachowawczy w stanie szklistym przyjmuje dla wszystkich próbek wartości z zakresu ok. 500-1000 MPa, przy czym wyraźnie widać, że największe moduły mają próbki zawierające utwardzacz 3,3'-DDM. Inna geometria cząsteczki utwardzacza, powodująca też duże uporządkowanie molekularne kompozytów podnosi wartość modułu zachowawczego. Sztynne cząstki antracytu SV2000 zwykle podnoszą wartość modułu w stanie szklistym pomimo nie najlepszego kontaktu powierzchniowego z matrycą.

Analizowałem również wpływ kierunku działania pola magnetycznego w trakcie syntezy na wartość modułu zachowawczego G' (P2). Stwierdziłem, iż generalnie wpływ ten jest niewielki, chociaż biorąc pod uwagę określony kierunek działania siły ścinającej, *względem linii pola magnetycznego* w trakcie sieciowania, wydaje się to zaskakujące. Proponowanym wytłumaczeniem tego zjawiska jest odwołanie się do parametrów powstałej fazy smektycznej C, a dokładniej do kąta nachylenia mezogenów do kierunku rozchodzenia się warstw (36° dla kompozycji MU22/4,4'-DDM) oraz 40° dla MU22/3,3'-DDM). W przypadku kątów nachylenia mezogenów zbliżonych do 45°, kierunek działania pola magnetycznego nie powinien wpływać na wyniki wykonanych badań DMA, ze względu na odkształcanie takiej samej struktury bez względu na to jakiej próbki użyje się do pomiarów.

Kolejnym aspektem badań nad terminalną, ciekłokrystaliczną żywicą epoksydową MU22 było jej wykorzystanie jako czynnika poprawiającego właściwości lakierów proszkowych (P3). W tym celu zaprezentowane zostały trzy kompozycje poliestrowo-epoksydowe, z których pierwsza zawierała handlową żywicę poliestrową GS 7371 oraz handlową żywicę epoksydową E 011, w drugiej część żywicy E 011 zamieniono na MU22, a w trzeciej MU22 stosowano w miejsce E 011. Dokładny skład mieszanin został przygotowany w oparciu o kartę techniczną powłok proszkowych 70/30 na bazie żywicy GS 7371 i prezentuje je tabela 8.

Tabela 8. Składy użytych kompozycji powłokotwórczych (sumaryczna masa 100 g)

Składnik	Masa, g		
	Kompozycja 1	Kompozycja 2	Kompozycja 3
GS 7371	39,0	43,9	46,6
E 011	17,5	6,3	-
MU22	-	6,3	9,9
Kronos 2310	28,2	28,2	28,2
Albasoft 100	14,1	14,1	14,1
Benzoina	0,4	0,4	0,4
BYK-368P	0,8	0,8	0,8

Proces sieciowania został zbadany metodą DSC, przy użyciu dynamicznego cyklu ogrzewania w zakresie temperatury 0-250°C, z szybkością ogrzewania 10°C/min, traktując otrzymane z następczego cyklu ogrzewania temperatury zeszklenia jako referencyjne. Do wytworzenia właściwych próbek stosowano izotermiczne, zalecane przez producenta żywicy GS 7371, warunki utwardzania (P3):

- ✓ 170°C, 20 minut,
- ✓ 180°C, 15 minut,
- ✓ 200°C, 10 minut.

Otrzymano podobne i klasyczne dla tego typu materiałów krzywe DSC, z procesem sieciowania zachodzącym w przedziale 110-210°C, a wyznaczone temperatury zeszklenia utwardzonych polimerów przedstawiłem w Tabeli 9. Dla żadnej z próbek, w cyklu służącym do wyznaczenia tej temperatury nie odnotowano śladów nieusieciowanych mieszanin. Zwiększenie udziału żywicy MU22 obniżało entalpię reakcji.

Tabela 9. Temperatura zeszklenia badanych kompozycji utwardzanych w różnych warunkach

Warunki utwardzania	Temperatura zeszklenia, °C		
	Kompozycja 1	Kompozycja 2	Kompozycja 3
0-250°C, 10°C/min	68,7	59,6	54,4
170°C, 20 min	65,2	57,8	51,8
180°C, 15 min	65,2	57,8	51,4
200°C, 10 min	65,3	57,8	51,9

Porównanie wartości temperatury zeszklenia dla różnych próbek pozwala stwierdzić, że wprowadzenie ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej w skład kompozycji ma plastyfikujący skutek oraz że próbka sieciowana dynamicznie ma wyższą temperaturę zeszklenia, niż jej „izotermiczny” odpowiednik (P3). W praktyce, zwykle nie ma możliwości lakierownia w ciągłym wzroście temperatury, dlatego warunki niezmiennie pod tym kątem uznaje się za obowiązujące.

Ze względu na niemal identyczne parametry termiczne mieszanin po utwardzeniu izotermicznym w aparacie DSC, do wytworzenia fizycznych powłok wybrano warunki 170°C, 20 min. Za pomocą pistoletu elektrostatycznego proszki napyłono na stalowe płytki korzystając z ustalonej procedury. Po utwardzeniu, lakiery poddano serii znormalizowanych (PN-EN ISO 813011, PN-EN ISO 11357-1, PN-EN ISO 7724-1, PN-EN ISO 7724-2, PN-EN ISO 2808, PN-EN ISO 2813, PN-EN ISO 1522, PN-EN ISO 12085, PN-EN ISO 1518, ASTM D968, PN-EN ISO 2409, PN-EN ISO 1519, PN-EN ISO PN-EN ISO 2812-1, PN-EN ISO 828) nieniszczących i niszczących testów, których wyniki przedstawia Tabela 10 (P3).

Tabela 10. Wyniki testów dla wykonanych powłok

Właściwość	Kompozycja 1	Kompozycja 2	Kompozycja 3
Rozlewność, mm	34,0 ± 1,5	39,0 ± 2,0	42,0 ± 2,0
Temperatura zeszklenia, °C	65,2	57,0	51,9
Barwa, -	Biała	Biała	Biała
Grubość, µm	76,6 ± 1,0	85,2 ± 1,2	92,2 ± 1,3
Połysk (60°), GU	62,9 ± 1,2	75,4 ± 1,5	64,4 ± 1,4
Twardość, -	0,52 ± 0,003	0,53 ± 0,003	0,51 ± 0,003
Chropowatość, µm	R _a = 0,52 ± 0,03	R _a = 0,41 ± 0,02	R _a = 0,54 ± 0,03
	R _z = 2,55 ± 0,20	R _z = 2,20 ± 0,18	R _z = 3,19 ± 0,23

Tabela 10. Wyniki testów dla wykonanych powłok, cd.

Odporność na zarysowania, g	450	450	450
Odporność na ścieranie, kg/ μm	2,95	3,54	2,05
Adhezja do stalowej powierzchni	najlepsza	najlepsza	najlepsza
Elastyczność, mm	6	5	5
Odporność na ciecze, -	bez zmian (odporne)	bez zmian (odporne)	bez zmian (odporne)
Kąt zwilżania (woda), °	75,0 \pm 2,6	79,5 \pm 2,6	76,7 \pm 2,4
Kąt zwilżania (formamid), °	55,4 \pm 2,0	57,3 \pm 2,3	64,3 \pm 2,0
Kąt zwilżania (dijodometan), °	35,1 \pm 1,6	37,8 \pm 1,7	46,1 \pm 1,9
Polarny składnik wolnej energii powierzchniowej (woda-dijodometan), $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	4,62 \pm 0,95	3,09 \pm 0,80	5,67 \pm 1,09
Dyspersyjny składnik wolnej energii powierzchniowej (woda-dijodometan), $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	37,18 \pm 0,82	36,95 \pm 0,85	31,24 \pm 0,84
Polarny składnik wolnej energii powierzchniowej (formamid-dijodometan), $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	6,05 \pm 0,35	5,79 \pm 0,33	4,41 \pm 0,30
Dyspersyjny składnik wolnej energii powierzchniowej (formamid-dijodometan), $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	36,30 \pm 0,79	35,13 \pm 0,81	31,99 \pm 0,88
Wolna energia powierzchniowa (woda-dijodometan), $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	41,80 \pm 1,25	40,40 \pm 1,17	36,91 \pm 1,38
Wolna energia powierzchniowa (formamid-dijodometan), $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	42,35 \pm 0,86	40,92 \pm 0,87	36,39 \pm 0,93

Podsumowanie danych zebranych w tabeli 10 dostarcza informacji o pozytywnym wpływie dodatku syntetyzowanej żywicy MU22 na właściwości powłok. Co ciekawe, często tylko częściowa zamiana handlowego epoksydu na ciekłokrystaliczny przynosi najlepsze efekty (połysk, chropowatość, odporność na ścieranie) co jest szczególnie użyteczne pod kątem ekonomicznym. Tylko w rzadkich przypadkach, jak np. elastyczność, lepszymi parametrami cechuje się powłoka stworzona tylko z komercyjnych składników, jednak różnice te są niewielkie i można z pewnością uznać, że dodatek ciekłego kryształu jest korzystnym zabiegiem dla charakterystyki lakieru (P3).

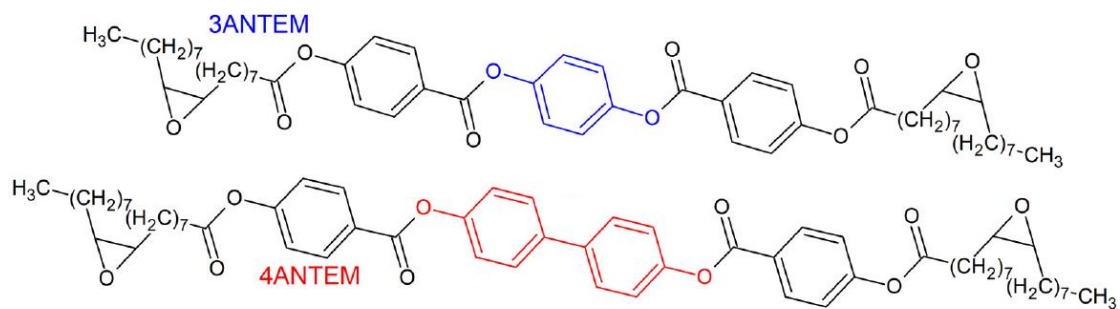
Analiza danych dotyczących kąta zwilżania, a więc i swobodnej energii powierzchniowej, pozwala na stwierdzenie, że dodatek żywicy MU22 znacząco zmienia powierzchnię powłoki. Wzrost wartości kąta zwilżania dla formamidu i wody w przypadku

kompozycji zawierających fazę LC daje dowód wzrostu hydrofobowości powłoki. Co ciekawe, wzrost kąta zwilżania obserwuje się również dla diiodometanu, a więc cieczy niepolarnej. Świadczy to o tym, że dodatek MU22 zmniejsza również zwilżalność dla cieczy niepolarnych. Dobór składu powłoki pod tym kątem zależy od konkretnych potrzeb, lecz możliwość modyfikacji lakieru przez dodatek LC lub całkowitą wymianę handlowego epoksydu na ciekłokrystaliczny znacząco poszerza zastosowanie tego typu materiałów ze względu na możliwość użycia ich w różnych środowiskach pracy. Analizując swobodną energię powierzchniową, obliczaną metodą Owensa-Wendta, można zauważyć jej spadek wraz ze wzrostem udziału MU22 w kompozycji (P3). Jest to dodatkowe potwierdzenie wzrostu hydrofobowości powłoki, a powodem tego zjawiska jest wprowadzenie długich, niepolarnych łańcuchów alifatycznych w strukturę polimeru.

Udało się potwierdzić możliwość praktycznego stosowania ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej w formulacjach lakierów proszkowych. Jest to dowód słuszności obranej tematyki i kierunku badań, ponieważ wykorzystanie tego typu związków może znacząco poprawić właściwości klasycznych produktów, jak i poszerzyć ich zastosowanie o możliwość pracy w szerszej gamie środowisk (P3).

Przedstawione dotychczasowo przeze mnie badania prowadziły do wytworzenia sieci polimerowych z relatywnie wysoką temperaturą zeszklenia: 70-90°C w przypadku użycia czystej ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej (P1, P2) oraz minimalnie 50°C w przypadku użycia jej jako dodatek do składu proszkowej mieszaniny powłokotwórczej (P3). Eliminowało to możliwość stosowania tego typu polimerów w stanie elastycznym, w temperaturze zbliżonej do pokojowej, a więc takiej, która jest wykorzystywana nadzwyczaj często. Postanowiłem, wobec tego, podjąć próbę syntez zmodyfikowanych żywic, takich których reaktywne grupy funkcyjne znajdują się w środku alifatycznego łańcucha zamiast na jego końcu (P4-P7). Ponadto, dzięki użyciu naturalnego kwasu oleinowego synteza stała się bardziej ekologiczna.

Sama procedura syntezy dwóch żywic tego typu przebiegała w ten sam sposób, opisany szczegółowo w P4, zmieniły się jedynie substraty. W jednym wariantcie kwas undek-10-enowy zmieniłem na kwas oleinowy, natomiast w drugim dodatkowo hydrochinon został zastąpiony przez 4,4'-dihydroksybifenyl. Produktom nadałem skrótowe nazwy: 3ANTEM i 4ANTEM (*3/4 aromatic non-terminal epoxy monomer*) ze względu na złożoność ich nazw systematycznych (bis[4-(9,10-epoksyoktadekanoiloksy)benzoesan] *p*-fenylenu – 3ANTEM; i bis[4-(9,10-epoksyoktadekanoiloksy)benzoesan] 4,4'-dihydroksybifenylu – 4ANTEM). Struktury ich cząsteczek przedstawia Rysunek 2.



Rysunek 2. Struktury cząsteczek 3ANTEM i 4ANTEM

Poprawność przebiegu syntez i potwierdzenie struktur produktów potwierdzono za pomocą spektroskopii ¹H-NMR, MS oraz analizy elementarnej.

Podobnie jak w przypadku MU22 badania rozpocząłem od wyznaczenia właściwości termicznych i charakteru ciekłokrystalicznego otrzymanych związków. Wykorzystałem do tego metody DSC i POM (P4). Ustaliłem, że żywica 3ANTEM przechodzi w trakcie ogrzewania trzy przemiany: polimorficzną w 96°C, wytworzenie ciekłokrystalicznej fazy nematycznej (119°C) oraz izotropizację (142°C). Otrzymano, wobec tego, ciekłokrystaliczną żywicę epoksydową, jednak o wąskim zakresie występowania mezofazy: niecałe 25°C. Jako przyczynę tego stanu rzeczy podejrzewałem dużą elastyczność cząsteczki powstałą przez wprowadzenie osiemnastowęglowego kwasu alifatycznego w jej strukturę. Aby poprawić właściwości żywicy pod tym kątem przeprowadziłem syntezę 4ANTEM, z dodatkowo usztywnionym, przez wprowadzenie czwartego pierścienia aromatycznego, mezgoenem. Analizy POM i DSC potwierdziły skuteczność tego postępowania dając informację o czterech przemianach fazowych w trakcie ogrzewania próbki 4ANTEM. Pierwszą z nich jest polimorfizm zarejestrowany w 103°C, następnie powstaje mocno uporządkowana warstwowa faza ciekłokrystaliczna SmA (134°C) płynnie przechodząca w nematyk bez uporządkowania warstwowego (144°C), który jest stabilny w zakresie 70°C, aż do temperatury 214°C, gdzie przechodzi izotropizację.

W celu oceny stabilności termicznej obu żywic przeprowadzono również analizę termogravimetryczną (P4). Eksperymenty te wykazały podobne zachowanie obu żywic, z nieco lepszą stabilnością termiczną dla żywicy czteroaromatycznej, co było oczekiwane. Diagnostyczne temperatury utraty masy wynoszące 5% to 325°C dla 3ANTEM i 330°C dla 4ANTEM. Są jednak pierwsze oznaki degradacji termicznej monomerów powyżej 300°C, ale gdy proces utwardzania osiąga tę temperaturę, nie ma już w mieszaninie nieprzereagowanych

substratów, a sieć epoksydowa zwykle zyskuje dodatkową odporność po utworzeniu. Z tego powodu degradacja termiczna żywic podczas utwardzania jest jeszcze mniej prawdopodobna. Powyżej 330°C rozpoczyna się intensywny, dwuetapowy rozkład termiczny. Pierwszy etap prawdopodobnie wiąże się z degradacją łańcuchów węglowodorowych, a drugi z niszczeniem stabilnych pierścieni aromatycznych.

W celu oceny możliwości syntezy zaawansowanych sieci polimerowych z opisanych żywic wybrałem zestaw siedmiu aromatycznych utwardzaczy aminowych i przy użyciu metody DSC zbadałem ich właściwości termiczne, a następnie proces utwardzania nimi żywic 3ANTEM i 4ANTEM oraz właściwości termiczne powstałych sieci polimerowych (P4).

Wybrane przeze mnie aminy to:

- ✓ 4,4'-diaminodifenylołometan – 4,4'-DDM,
- ✓ 3,3'-diaminodifenylołometan – 3,3'-DDM,
- ✓ *o*-fenylenodiamina – *o*-PDA,
- ✓ *m*-fenylenodiamina – *m*-PDA,
- ✓ *p*-fenylenodiamina – *p*-PDA,
- ✓ 4,4'-oksydianilina – 4,4'-ODA,
- ✓ 3,4'-oksydianilina – 3,4'-ODA.

Wytworzyłem więc czternaście różnych ciekłokrystalicznych sieci polimerowych badając równocześnie ich proces sieciowania metodą DSC.

Dane z eksperymentów DSC z udziałem żywicy 3ANTEM pozwoliły mi na wyciągnięcie następujących wniosków. Jeśli na krzywych termicznych obecne są piki endotermiczne, są one reprezentacją procesów zidentyfikowanych za pomocą analizy POM/DSC monomeru lub topnienia utwardzacza. Przemiany fazowe środków sieciujących (3,3'-DDM, *m*-PDA i 4,4'-ODA) są widoczne tylko wtedy, gdy ta przemiana nie pokrywa się z pikami o większej intensywności pochodzącymi od monomeru. Powyżej temperatury tworzenia LC występują szerokie, egzotermiczne piki utwardzania (P4).

Dane DSC pokazują, że w przypadku badanej żywicy proces utwardzania ma niską intensywność i stopniowo postępuje wraz ze wzrostem temperatury. Jest to prawdopodobnie spowodowane strukturą monomeru: grupa epoksydowa w środku alifatycznego łącznika generuje dużą przeszkodę steryczną, utrudniając jej połączenie z grupami funkcyjnymi utwardzaczy, nawet jeśli ich cząsteczki są małe. Rozmiar cząsteczki utwardzacza jest jednak istotny, co jest szczególnie widoczne w przypadku *o*-PDA, gdzie entalpia utwardzania (166,14 J/g) jest ponad dwukrotnie wyższa niż druga najwyższa (4,4'-ODA – 75,43 J/g) i około pięciokrotnie wyższa niż najniższa (3,4'-ODA – 32,40 J/g). Analiza izomerów oksydianiliny

zwraca uwagę na możliwe znaczenie symetrii struktury utwardzacza w ułatwianiu reakcji utwardzania. Możliwe jest również, że proces utwardzania jest ograniczony przez rosnącą lepkość reagującej mieszaniny i szybkość utwardzania gwałtownie rośnie po przekroczeniu pewnego progu temperatury (lepkości), co jest również szczególnie widoczne w przypadku *o*-PDA (P4). Istnieje dodatkowe zjawisko warte zauważenia: oczekiwane przesunięcie temperatury przejść fazowych do niższych wartości po zmieszaniu obu substratów (szczególnie widoczne w przypadku 4,4'-ODA) oraz wyraźne odkształcenie przejścia żywicy do stanu LC, co sugeruje podobne zachowanie do tego opisanego w artykule P1 dla żywicy MU22. W przyszłości planuję badania potwierdzające ten fenomen.

Wyniki dla żywicy 4ANTEM są zgodne z wynikami dla 3ANTEM. Włączenie czterech pierścieni aromatycznych do struktury monomeru pozwoliło mi lepiej rozróżnić wpływ lepkości na tworzenie się sieci. W stanie ciekłokrystalicznym, poniżej 220°C, tylko używając izomerów DDM byłem w stanie prowadzić utwardzanie z większą intensywnością. Dla wszystkich innych amin wyraźnie przyspiesza generowanie ciepła (szybkość reakcji) w momencie przejścia żywicy w stan izotropowy (P4). Ponieważ ciekły kryształ, ze względu na swoją uporządkowaną naturę, zawsze ma wyższą lepkość niż izotropowa ciecz z niego utworzona, wyjaśnienie wykrytych zjawisk wydaje się być jasne. Ponadto, charakterystyczne ograniczenie rotacyjne związków LC utrudnia cząsteczkom utwardzacza zbliżenie się do grup epoksydowych ze względu na ułożenie mezogenów obok siebie. Charakterystyczne dla tej żywicy jest również to, że jeśli utwardzanie rozpoczyna się w niższej temperaturze (jak w przypadku amin DDM), stopień przereagowania wydaje się być mniejszy, co potwierdza fakt, że te układy mają najniższą entalpię utwardzania (również w przeliczeniu na grupę epoksydową). Bardziej złożona struktura rdzenia niż w przypadku 3ANTEM wydaje się w ponad połowie przypadków pozwalać na lepszą infiltrację cząsteczek środka utwardzającego między rusztowania żywicy, co skutkuje większą ilością wygenerowanego ciepła wynikającego z większej konwersji. Jest to tym bardziej prawdopodobne, że w mieszaninach z 4ANTEM ilość grup epoksydowych i aminowych na 1 g próbki jest mniejsza, niż dla 3ANTEM (P4).

Dla zakresu temperatury poniżej początku utwardzania wszystkie obserwacje są zgodne z analizą 3ANTEM (P4).

Następnie podjąłem się określenia kompletności sieciowania oraz wyznaczenia temperatury zeszklenia powstałych polimerów.

Pierwsze spojrzenie na wyniki przyniosło zadowolający wniosek, że użycie nieterminalnych żywic pozwoliło na osiągnięcie znacznie niższej T_g , niż w systemach używających tego samego rdzenia mezogenicznego, ale z łącznikami wyposażonymi w grupy

epoksydowe na końcach łańcuchów węglowodorowych (P1, P2), a to przesunięcie mogło wynosić nawet 70-90°C przy użyciu tych samych środków utwardzających. Dla lepszej przejrzystości analizy wszystkie ważne dane zebrałem w Tabeli 11 (P4).

Tabela 11. Entalpie sieciowania i temperatury zeszklenia otrzymanych sieci polimerowych

Utwardzacz	3ANTEM		4ANTEM	
	ΔH , J/g	T_g , °C	ΔH , J/g	T_g , °C
4,4'-DDM	57,9	7,5	20,3	32,4
3,3'-DDM	40,5	5,5	17,6	30,8
<i>o</i> -PDA	166,1	37,0	110,2	12,8
<i>m</i> -PDA	37,7	-7,5	115,3	26,2
<i>p</i> -PDA	42,2	23,4	121,6	33,5
4,4'-ODA	75,4	32,0	87,7	32,4
3,4'-ODA	32,4	24,1	63,0	27,9

Po pierwsze, jak wspomniałem wcześniej, synteza sieci polimerowych ciekłokrystalicznych o niskim T_g zakończyła się sukcesem. Po drugie, w przypadku zaawansowanych materiałów, takich jak ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe, skomplikowanych dodatkowo przez wprowadzenie innowacyjnych niekońcowych grup epoksydowych, pojawiły się pewne trudności z przewidywaniami dotyczącymi jeszcze szerszego zastosowania utwardzaczy (P4).

Dzieląc cały zbiór danych na mniejsze podsekcje, można stwierdzić, że tylko oksydianiliny (ODA) działają w całkowicie przewidywalny sposób. Dyskutując nad tymi próbkami, doszliśmy w Zespole do wniosku, że wprowadzenie czwartego pierścienia aromatycznego w 4ANTEM spowodowało wzrost T_g polimerów w wyniku usztywnienia ich struktur cząsteczkowych. Jest to całkowicie logiczne, ponieważ witrifikacja, jako proces opisujący ruchy molekularne łańcuchów polimerowych, jest bardziej ograniczona i wymaga większej energii w przypadku większych i sztywniejszych czteroaromatycznych niż trzycaromatycznych rdzeni sieci. Ponadto, porównując stopień utwardzenia mierzony ciepłem reakcji, można stwierdzić, że większe cząsteczki żywicy ułatwiają utwardzanie w tym przypadku. Można to wyjaśnić łatwiejszym przenikaniem cząsteczek utwardzacza między większymi rusztowaniami żywicy, ponieważ trudniej jest równolegle upakować mezogeny przy ich zwiększonych wymiarach. Warto zauważyć, że mierzona entalpia na gram próbki jest

wyższa dla 4ANTEM mimo jej niższego równoważnika epoksydowego wynikającego z tej samej liczby grup oksiranowych na mol związku i większej masy molowej w porównaniu do 3ANTEM (P4).

Analiza diaminodifenylometanów (DDM) jest bardziej złożona i skomplikowana. Znacznie większe ciepło reakcji dla 3ANTEM skutkuje znacznie niższą T_g . Proponowanym wyjaśnieniem tego jest fakt, że część entalpii utwardzania dla 4ANTEM jest ukryta pod przejściem żywicy do mezofazy. Ponadto, utwardzanie 4ANTEM odbywa się głównie w stanie LC, który jest zorientowany na poziomie molekularnym. Powoduje to powstanie wysoce uporządkowanej sieci polimerowej, która zachowuje się podobnie do kryształów. Struktura krystaliczna jest znacznie sztywniejsza niż amorficzna, co może prowadzić do wzrostu T_g pomimo tego, że sieć polimerowa 3ANTEM jest utwardzana przy większej konwersji grup funkcyjnych, ale w chaotycznym, izotropowym stanie ciekłym (P4).

Istnieje również wyjaśnienie wpływu fenylenodiamin (PDA) na wartość T_g (P4). Są to najmniejsze cząsteczki spośród używanych utwardzaczy i pozwala to na efektywniejsze przenikanie cząsteczek żywicy. To doprowadziło do największego ciepła reakcji spośród całego zestawu środków utwardzających. Wysoki stopień przereagowania jest przyczyną stosunkowo wysokiej T_g sieci utworzonych z *p*-PDA. Ten izomer pozwala na osiągnięcie wysokiej T_g dzięki swojej strukturze i grupom aminowym w najdalszym możliwym położeniu. Istnieją znaczne trudności przestrzenne w tworzeniu sieci, gdy grupy epoksydowe są oddalone od siebie i dodatkowo oddzielone połowami długich, węglowodorowych łączników, więc proces ten powinien być bardziej możliwy przy użyciu *p*-PDA w porównaniu do *m*-PDA i *o*-PDA, których miejsca aktywne położone są bliżej siebie. Widocznym wyjątkiem od tej reguły jest system 3ANTEM/*o*-PDA, w którym wykryto najwyższą entalpię utwardzania. Z jakiegoś powodu (prawdopodobnie związanego z wzajemną bliskością grup aminowych) reakcja w niskiej temperaturze nie zachodzi, ale nagle rozpoczyna się utwardzanie powyżej 200°C, co może być skorelowane z niższą lepkością nieprzereagowanej, gorącej mieszaniny.

Ostatni interesujący wniosek można wyciągnąć z porównania 4,4'-DDM i 4,4'-ODA (P4). Zmiana grupy metylowej na atom tlenu nieznacznie zwiększa polarność cząsteczki, czyniąc całą sieć polimerową sztywniejszą ze względu na oddziaływania polarne między tym atomem tlenu a grupami estrowymi i hydroksylowymi pochodzącymi z żywicy. Może to skutkować subtelnym wzrostem T_g przy użyciu 4,4'-ODA zamiast 4,4'-DDM. Ponadto, interakcja między ODA, a polarnymi fragmentami mezogenu może ułatwić interkalację klastrów żywicy i pozwolić na kontakt z reaktywnymi grupami funkcyjnymi jako końcowy

efekt tego procesu. Dowodem na to są wyższe entalpie utwardzania w przypadku ODA niż w przypadku DDM.

Ze względu na możliwe wykorzystanie powstałych, bardziej elastycznych sieci polimerowych w układach elektronicznych podjęliśmy decyzję o wykorzystaniu spektroskopii dielektrycznej w dalszej charakterystyce produktu, odnosząc wyniki dla jednego z badanych układów (3ANTEM/4,4'-DDM) do swojego odpowiednika z użyciem żywicy MU22 (P5).

Badania zostały rozpoczęte od analizy monomerów. Dielektryczna odpowiedź czystego 3ANTEM została zbadana w reprezentacji przenikalności dielektrycznej, w szerokim zakresie częstotliwości i temperatury. Warto zauważyć, że część urojona przenikalności elektrycznej zmienia się w trakcie pomiaru o kilka rzędów wielkości. Obszar wysokiej temperatury i niskich częstotliwości jest silnie zdominowany przez przewodnictwo prądu stałego (DC). W rezultacie, w fazach izotropowej i nematycznej nie można zaobserwować procesów relaksacyjnych. Jedynie przejście między fazą nematyczną, a stałą jest wyraźnie widoczne w rzeczywistej części przenikalności elektrycznej (P5).

Zauważalny spadek przewodnictwa elektrycznego przy przejściu z fazy ciekło-kryształicznej nematycznej do fazy stałej jest również odzwierciedlony w urojonej części przenikalności elektrycznej, co umożliwia obserwację relaksacji β w fazie stałej (P5). Proces ten jest najprawdopodobniej związany z relaksacją polarnych grup estrowych w mezogenie. Podobne zjawisko stwierdzono wcześniej w badaniach nad MU22.

Dalsze obniżenie temperatury ujawniło kolejny proces - relaksację γ powiązaną z obecnością grup epoksydowych w łańcuchach węglowych. Punkty danych eksperymentalnych przy niskich częstotliwościach zostały dopasowane do formuły Havriliaka-Negami (dopasowanie HN) dla obu procesów β i γ . Zastosowanie dopasowania HN umożliwia uzyskanie kilku charakterystycznych parametrów procesów relaksacyjnych oraz przewodnictwa elektrycznego. Ta sama formuła została również użyta w dalszej części opisu w celu wsparcia analizy wszystkich zaobserwowanych relaksacji. Ich czas spełnia zależność Arrheniusa co pozwoliło wyznaczyć energię aktywacji dla każdego procesu (P5). Występowanie procesu γ może sugerować pewną elastyczność łańcuchów węglowych i co za tym idzie, pewne zmiany właściwości elastycznych w utwardzonym produkcie. Interesujące jest również porównanie odpowiedzi dielektrycznej z analogicznymi danymi dla MU22, gdzie taki proces nie był obserwowany w badanym zakresie temperatury. Wygląda więc na to, że wydłużenie *spacera* i usytuowanie grupy epoksydowej w jego centrum powoduje pojawienie się dodatkowego procesu relaksacji cząsteczek 3ANTEM. Temperatura odnotowanych zjawisk (P5) koresponduje z danymi otrzymanymi metodą DSC (P4, P5).

Po zakończonej analizie dielektrycznej monomerów przeszliśmy do badań sieciowania i produktów sieciowania. W celu uzyskania w pełni utwardzonych produktów podjęto wstępne próby ustalenia warunków sieciowania i dla układu 3ANTEM/4,4'-DDM była to temperatura 185°C i czas 3h, a dla układu MU22/4,4'-DDM 170°C również przez 3h (P5). Odpowiada to i jest zgodne z danymi przedstawionymi w pierwszej części autoreferatu (P2). Postęp procesu utwardzania śledziliśmy za pomocą spektroskopii dielektrycznej. Pomiar przeprowadzane *in situ* umożliwiają ciągłą ocenę stopnia konwersji. Pomogły one również określić całkowity czas trwania reakcji utwardzania w danej temperaturze. Kiedy utwardzanie odbywa się w stosunkowo wysokiej temperaturze, odpowiedź dielektryczna jest zdominowana przez przewodnictwo prądu stałego (DC) i w takich warunkach użyteczne jest przedstawienie wyników pomiarów w postaci modułu elektrycznego M' . Zmiany w położeniu piku obserwowanego w części urojonej modułu elektrycznego M'' są wtedy bezpośrednio związane ze zmianami w przewodnictwie elektrycznym materiału (P5). Reprezentatywny przykład odpowiedzi dielektrycznej dała mieszanina 3ANTEM/4,4'-DDM podczas izotermicznego utwardzania w temperaturze 185°C. Stopniowe zmiany w częstotliwości $\max(M'')$ są dowodem na to, że reakcja postępuje ciągle przez co najmniej pełną godzinę. Dla porównania, w MU22/4,4'-DDM nie obserwowano dalszych zmian w przewodnictwie elektrycznym po upływie kilku minut od rozpoczęcia reakcji. Daje to nieco odmienne dane, niż otrzymane w trakcie innych badań (P1, P2), gdzie okazało się, że do maksymalnego utwardzenia kompozycji potrzebny jest czas około 3h. Wygląda więc na to, że właściwości dielektryczne zostają ustalone na stałym poziomie już w pierwszych chwilach tworzenia sieci polimerowej (P5), pomimo tego, że jej węzły dodatkowo tworzą się jeszcze przez dłuższy czas, co stwierdzono metodami analizy termicznej (P1, P2).

Analiza produktów dowiodła kompletności zajścia reakcji chemicznej (brak przejść fazowych, poza przejściem szklistym) (P5). Porównanie temperatury zeszklenia otrzymanej metodami DSC oraz BDS pozwala stwierdzić, że obie metody charakteryzują się dokładnością i nadają się do analizy badanych zjawisk. Świadczy o tym bliskość wartości T_g otrzymanej obiema metodami: 9,4°C (DSC) oraz 10°C (BDS) dla 3ANTEM, oraz 81°C (DSC) oraz 80°C (BDS) dla MU22. Różnice wartości T_g pomiędzy danymi z P5 a P2 i P4 wynikają z metodyki eksperymentalnej i różnych partii żywic branych do reakcji, ale mieszczą się w akceptowalnym przedziale.

Porównaliśmy odpowiedzi dielektryczne obu produktów (P5). W obu przypadkach pojawiają się procesy α i β , przy czym proces α jest częściowo maskowany przez przewodnictwo elektryczne, ale nadal wykrywalny w wybranym zakresie temperatury.

Widoczny jest także podobny, znaczący spadek przewodnictwa DC poniżej przejścia szklistego.

Pomimo tych podobieństw, kilka różnic, między obiema kompozycjami, jest wyraźnie widocznych w porównaniu ich odpowiedzi dielektrycznych (P5). W produkcie uzyskanym z monomeru 3ANTEM pojawia się dodatkowy proces γ o stosunkowo dużej amplitudzie w jeszcze niższej temperaturze. Czasy relaksacji procesów β i γ podążają za zależnością Arrheniusa, podczas gdy proces α można modelować za pomocą równania VLF. Zastosowanie tego modelu pozwala na oszacowanie T_g , które jest związane z zanikiem odpowiedniego procesu relaksacyjnego (konwencjonalnie, T_g jest uważane za temperaturę, w której τ spada poniżej 10^{-2} Hz). Wartości T_g określone z eksperymentów dielektrycznych i kalorymetrycznych, jak wspominałem wcześniej, są ze sobą w bardzo dobrej zgodności.

Porównaliśmy również procesy relaksacyjne z odpowiednimi wynikami dla MU22/4,4'-DDM. Różnice w odpowiedziach dielektrycznych między tą kompozycją a 3ANTEM/4,4'-DDM są wyraźnie widoczne, chociaż obie zawierają procesy α i β . Proces α pojawia się w wysokotemperaturowym regionie, a proces β jest dobrze widoczny w niskiej temperaturze. Dopasowanie formuły Havriliaka-Negamiego do danych eksperymentalnych daje wartość T_g równą 80°C dla polimeru z MU22, czyli o około 70°C wyższą niż w produkcie z 3ANTEM. Proces β dominuje w odpowiedzi dielektrycznej w regionie poniżej T_g i w szerokim zakresie temperatury. Jest dobrze widoczny mimo stopniowego zanikania w niższej temperaturze, a jego energia aktywacji E_a jest niska (P5).

Różnice w odpowiedziach dielektrycznych otrzymanych produktów przekładają się na ich właściwości fizyczne. Po pierwsze, zmiana T_g skutkuje przesunięciem zakresu temperatury, w którym zachodzi duża zmiana przewodnictwa elektrycznego. Może to również prowadzić do różnych właściwości mechanicznych w temperaturze pokojowej. Co więcej, proces γ widoczny tylko w 3ANTEM może odpowiadać za wyższą elastyczność produktu. To spostrzeżenie potwierdza, że proces γ jest w dużej mierze związany z elastycznością łańcuchów węglowych zawierających grupy polarne (P5).

Po dokładnej charakterystyce i zidentyfikowaniu zalet monomerów nieterminalnych, podjąłem próbę syntezy materiału uporządkowanego strukturalnie polem magnetycznym (P6). Ze względu na problemy z generowaniem anizotropii przy użyciu 3ANTEM, spowodowanych wąskim zakresem występowania mezofazy i dość niską temperaturą jej występowania w porównaniu do temperatury sieciowania tego związku (P4), optymalnym rozwiązaniem okazało się wykorzystanie 4ANTEM, jako związku, który jest ciekłokrystaliczny aż do 214°C (P4, P6). Ze względu na obiecujące wyniki wcześniejszych badań (P2), jako utwardzacz

wybrano 4,4'-DDM, również w celu bezpośredniego porównania żywic 4ANTEM i MU22. Metodyka badań pozostawała spójna i niezmienna, a za warunki pozwalające uzyskać maksymalnie usieciowany polimer uznano temperaturę 205°C i czas 3h. Stosując niższą temperaturę (190°C, 200°C) na termogramach DSC odnotowałem szczątkowe procesy dla nieprzereagowanego monomeru, świadczące o niepełnym usieciowaniu próbek, jak również niższe wartości temperatury przejścia szklistego, niż dla próbki syntetyzowanej w 205°C (P6). Co ciekawe, pomimo maksymalnego utwardzenia kompozycji, temperatura zeszklenia dla sieci uzyskanej izotermicznie (16,4°C) (P6) była dużo niższa niż dla polimeru utwardzanego w ciągłym ogrzewaniu – 32,4°C (P4). Zdaje się to potwierdzać wyciągnięte wcześniej wnioski o wpływie lepkości i blokad przestrzennych na proces sieciowania badanych układów.

Właściwe próbki (P6) sieciowałem w teflonowych formach, w urządzeniu do wytwarzania jednorodnego pola magnetycznego o indukcji 1,2 T, podobnie jak w pracach P1 i P2. Wykonałem również próbkę kontrolną, powstałą bez udziału pola magnetycznego.

Analiza DSC tak wytworzonych próbek przyniosła pierwsze potwierdzenie o znaczącym wpływie pola magnetycznego na strukturę, a co za tym idzie właściwości polimeru. Próbka syntetyzowana bez pola magnetycznego była maksymalnie utwardzona, a jej temperatura zeszklenia osiągnęła wartość 16,9°C, co jest zgodne ze wstępnymi wynikami uzyskanymi dla sieci stworzonej w tyglu DSC (16,4°C). Próbka wykonana natomiast w silnym polu magnetycznym charakteryzowała się natomiast wartością T_g równą 37,5°C, co dowodzi bardzo znaczącego wpływu pola magnetycznego na strukturę produktu (P6).

W celu dodatkowej weryfikacji postępu reakcji posłużyłem się spektroskopią FTIR, która potwierdziła prawidłowy przebieg sieciowania (zanik pasm drgań rozciągających N-H w zakresie 3300-3500 cm^{-1} , zginających N-H przy 1630 cm^{-1} (grupy aminowe) i rozciągających C-O przy 920 cm^{-1} , które są charakterystyczne dla grup epoksydowych, jak również pojawienie się pasma drgań rozciągających C-O przy 900 cm^{-1} , jako dowód powstawania nowych wiązań C-O w powstałej sieci polimerowej) (P6). Należy odnotować, że opisywane pasma nie zanikły całkowicie, co świadczy o mniejszej niż 100% konwersji, ale w przypadku sieci polimerowych o tak złożonej strukturze jest to wynik klasyczny.

Wykonałem następnie szereg analiz, które pozwoliły na dokładne opisanie wielu właściwości powstałych anizotropowych ciekłokrystalicznych sieci polimerowych.

W celu określenia odporności termicznej, w toku analiz termogravimetrycznych TGA (P6) stwierdziliśmy, że uzyskane polimery charakteryzują się dobrą odpornością termiczną do temperatury około 300°C, co, biorąc pod uwagę ich zamierzone zastosowanie, jest bardzo dobrym wynikiem. Parametr diagnostyczny 5% utraty masy jest rejestrowany przy

temperaturze 351°C dla próbki utwardzonej bez obecności pola magnetycznego oraz 343°C dla próbki zsyntezowanej w obecności tego pola. Rozkład termiczny charakteryzuje się asymetrycznym pikiem, co wskazuje, że proces ten może mieć etap pośredni, a maksimum jego intensywności przypada na 381°C (4ANTEM/4,4'-DDM 0 T) i 376°C (4ANTEM/4,4'-DDM 1,2 T). Utrata masy w tym etapie rozkładu wynosi odpowiednio 90,2% i 91,6%, a pozostała masa próbki przy 700°C to 9,8% i 8,4%. Zatem pole magnetyczne nieznacznie obniża stabilność termiczną polimeru. Nie powinno to jednak być czynnikiem negatywnym ze względu na bardzo małe różnice między próbkami oraz pełną stabilność do ponad 200°C, co jest rzadko przekraczaną temperaturą w zakresie pracy materiałów polimerowych.

Różnice między uporządkowanymi i izotropowymi próbkami można przypisać różnej morfologii sieci, co powoduje różne zachowania wolnych, łatwo odłączających się grup funkcyjnych wraz z temperaturą. Oddziaływanie z polem magnetycznym zmusza cząsteczki do pozostania w określonej pozycji, co może ograniczyć dostęp do centrów reaktywnych podczas utwardzania, pozostawiając powstały polimer nieco bardziej podatnym na degradację termiczną. Wydaje się, że poprawa badanych właściwości poprzez indukowanie porządku molekularnego w tym konkretnym przypadku nie może być osiągnięta z powodu dodatkowych i sztucznie generowanych przeszkód sterycznych, ale jak wspomniałem wcześniej, ten niewielki negatywny wpływ nie powinien być czynnikiem decydującym również ze względu na jego bardzo ograniczoną obecność.

Kiedy utwardzanie odbywa się bez pola magnetycznego, a reakcja przebiega w bardziej chaotyczny sposób, bez przeszkód wynikających z porządku orientacyjnego, może istnieć możliwość łatwiejszego kontaktu grup aminowych i epoksydowych. Są one bowiem przyłączone do elastycznych łańcuchów monomerów z dużą mobilnością w objętości próbki.

Aby ocenić cechy morfologiczne uzyskanych polimerów, przeprowadziliśmy analizę SEM (P6). Analiza ta dostarcza solidnych dowodów na wpływ pola magnetycznego na strukturę uzyskanych termoutwardzalnych materiałów. Obie próbki prezentują cechy morfologiczne typowe dla domeny ciekłych kryształów, co pozwala stwierdzić, że pole magnetyczne nie indukuje tej fazy, ale zdecydowanie wprowadza porządek molekularny. Na fotografiach termoutwardzalnych zsyntetyzowanych w polu magnetycznym zauważyłem części równoległych warstw domen, co jest charakterystyczne dla smektyków. Widać również typowe dla polimerów ciekłokrystalicznych zaburzenia propagacji pęknięć, co pozwala zdecydowanie stwierdzić, że obie zsyntetyzowane próbki mają charakter ciekłokrystaliczny.

Aby w pełni ocenić porządek molekularny uzyskanych polimerów, przeprowadzono analizę WAXS (P6). Wyniki pokazały, że udało się osiągnąć pewien porządek molekularny,

ale jest on mniejszy niż dla żywicy MU22 (P2). Nie ulega jednak wątpliwości, że przedstawienie intensywności rozpraszania w funkcji kąta χ dla kluczowych wartości kąta 2Θ ($0-2^\circ$ oraz $17,2-21,5^\circ$) potwierdza uzyskanie anizotropowego produktu sieciowania. Dla niskich kątów Θ wynik ten jest zdecydowanie bardziej wyraźny. Różnice w poziomie uporządkowania między różnymi wartościami kątów Θ wynikają z faktu, że niskie jego wartości opisują duże fragmenty struktury, która jest określona przez uporządkowane mezogeny. Duże wartości kątów, opisując mniejsze części i wymiary struktury, uwzględniają również indywidualne luźne łańcuchy alifatyczne, które nie są podatne na pole magnetyczne. To jest istotne w przypadku proponowanych polimerów, ponieważ węzły sieci są w środku łańcuchów alifatycznych monomeru, co daje tym *spacerom* większą mobilność, a to może obniżyć poziom anizotropii (P6).

Dla próbki syntetyzowanej bez udziału pola magnetycznego analiza rentgenograficzna daje dowód izotropowości materiału. Nie ma żadnych istotnych zmian intensywności rozpraszania w funkcji kąta χ dla żadnych wartości kąta 2Θ (P6).

Wykonaliśmy również badania dielektryczne syntetyzowanych polimerów (P6), aby ocenić potencjalne zastosowanie przygotowanych polimerów w urządzeniach elektronicznych i potwierdzić dane uzyskane innymi metodami analitycznymi. Polimery te zostały zaprojektowane jako wysoce elastyczne dzięki długim, luźnym łańcuchom alifatycznym i niskiej gęstości usieciowania. Celem było więc wytworzenie trwałego, elastycznego polimeru z potencjałem elektrycznym ciekłych kryształów.

Zarówno wartości przenikalności elektrycznej, jak i przewodności zmieniają się znacząco w zależności od temperatury (P6). Warto zauważyć, że szybki wzrost przewodności w temperaturze powyżej 25°C zaobserwowano dla obu próbek. Ten wzrost jest wykrywany w nieco niższej temperaturze dla próbek utwardzonych bez pola magnetycznego, co jest prawdopodobnie związane z mniejszym ograniczeniem mobilności jednostek LC w nieuporządkowanej strukturze. Można również zauważyć pewne przesunięcie w procesie α (związanym z temperaturą przejścia szklistego) dla próbki sieciowanej w polu magnetycznym w porównaniu do próbek sieciowanych bez tego czynnika. Dodatkowo, w niskiej temperaturze widoczne są dwa procesy, które można interpretować jako relaksacje lokalnych grup dipolowych: jeden związany z pewną mobilnością mezogenu, drugi z mobilnością łańcuchów węglowych. Dla polimeru utwardzonego w polu magnetycznym te zjawiska są mniej widoczne, a także widoczne są pewne drobne przesunięcia w opisywanych relaksacjach. Ponieważ opisane procesy są związane z ruchem łańcuchów polimerowych lub ich części, przedstawione wyniki są dodatkowym dowodem na to, że osiągnięto

uporządkowanie molekularne przy użyciu pola magnetycznego. Polimer anizotropowy przechodzi witrifikację w wyższej temperaturze, a części jego struktury są również bardziej ograniczone pod kątem mobilności, co potwierdzają mniej widoczne procesy relaksacji w porównaniu do próbek izotropowych. Opisane wyniki (P6) potwierdzają również badania opisane we wcześniejszej części autoreferatu (P5) ze względu na widoczną relaksację w najniższym zakresie temperatury analizy. Nie zostało to wykryte dla żywic z grupami epoksydowymi na końcu alifatycznych łączników, ponieważ jest to związane z elastycznością luźnych łańcuchów węglowodorowych i większą elastycznością polimeru spowodowaną również niższą gęstością sieci.

Zmiana struktury powoduje zatem modyfikacje właściwości dielektrycznych próbki – orientacje molekularne wprowadzają ograniczenia dla mobilności łańcuchów, co skutkuje przesunięciem wzrostu przewodności elektrycznej w kierunku wyższej temperatury (co jest związane z wyższą T_g), ale jednocześnie włączenie kwasu oleinowego w strukturę żywicy sprawia, że jest ona bardziej podatna na relaksację ułatwioną przez zwisające łańcuchy węglowodorowe. Ponadto większy rdzeń mezogeniczny, składający się z czterech pierścieni aromatycznych zamiast trzech, przesuwa procesy w kierunku wyższej temperatury poprzez usztywnienie struktury. Wyniki badań dielektrycznych potwierdzają jednocześnie wnioski wyciągnięte z eksperymentów DSC (P6).

Ostatnim elementem zgłaszanego przeze mnie osiągnięcia były badania nad wprowadzeniem napełniaczy w strukturę sieci polimerowych opartych na nieterminalnych ciekłokrystalicznych żywicach epoksydowych (P7). Do tego celu użyto układu badanego wcześniej w artykule P5: 3ANTEM/4,4'-DDM wzbogaconego o TiO_2 lub SiO_2 . W przypadku tlenku tytanu, jego ilość w mieszaninie to 8,6% masowych, a krzemionki 9,7%. Do badań, razem z Zespołem Badawczym, wykorzystałem metody POM, DSC i BDS. Charakterystyka monomeru, utwardzacza oraz sieciowania poniżej temperatury startu utwardzania jest tożsama z przedstawioną wcześniej, opisaną na podstawie P4 i P5.

Wykonaliśmy dynamiczne analizy DSC, przy stałym wzroście temperatury. Na podstawie jej przebiegu stwierdziliśmy, że wprowadzenie napełniaczy spowodowało konieczność podniesienia temperatury izotermicznego prowadzenia polimeryzacji, od 185°C dla czystej matrycy, do 195°C dla próbki z krzemionką i 190°C dla tlenku tytanu (P7).

Istotną częścią naszych badań, podobnie do tych zamieszczonych w artykule P5, była dielektryczna analiza procesu sieciowania jako komplementarna do eksperymentów DSC. Znaczące zmiany przewodności DC obserwowane podczas pierwszych kilku minut ilustrują początek reakcji, gdy materiał w stanie ciekłym zaczyna się zestalać. Ten szybki

egzotermiczny etap reakcji jest następnie kontynuowany przez wolniejszą fazę, w której struktura materiału stabilizuje się, co jest widoczne jako powolny spadek przewodności.

Stopniowe zmiany przewodności elektrycznej dowodzą, że utwardzanie postępuje w sposób ciągły przez około godzinę; po tym czasie dalsze zmiany w przewodności są minimalne, ale nadal pozwalają na śledzenie postępu utwardzania (P7).

Reakcje te i zmiany fazowe obserwowaliśmy również przy użyciu mikroskopii POM, która potwierdziła wnioski wyciągnięte na podstawie badań DSC, BDS, jak również z artykułów P4 i P5: zidentyfikowano przejścia fazowe o tym samym charakterze i występujące w tej samej temperaturze, a także zaobserwowano wytworzenie trwałej struktury po pewnym czasie procesu sieciowania.

Podsumowując, zarówno obserwacje termiczne, optyczne, jak i elektryczne pomogły określić optymalny czas reakcji dla izotermicznego utwardzania w wybranej temperaturze. Ustaliliśmy, że czystą matrycę należy sieciować w wybranych 185°C przez 3h, próbkę z krzemionką w 195°C również przez 3h, natomiast kompozycję z TiO₂ w 190°C przez 2h (ze względu na bardziej intensywne zachodzenie sieciowania).

Wytworzone matryce, podobnie jak w P5, nie wykazywały już przejść fazowych podczas cyklu ogrzewania i chłodzenia; jedynie przejście szkliste pojawiło się powyżej temperatury pokojowej. Pomiar części urojonej (ϵ'') złożonej przenikalności dielektrycznej badanych mieszanin przeprowadziliśmy w szerokim zakresie częstotliwości i temperatury. W tej reprezentacji charakterystyczne procesy relaksacyjne pojawiają się bardzo wyraźnie i mogą być powiązane z właściwościami materiałów. Odpowiedź dielektryczna monomeru w podwyższonej temperaturze generalnie różni się od badanych sieci polimerowych, chociaż dwa procesy relaksacyjne (β , γ) występujące w niskiej temperaturze są podobne w monomerze i w czystej matrycy polimerowej (P7).

W następnej fazie badania pozyskano i porównano odpowiedź dielektryczną usieciowanych mieszanin. Dwa procesy relaksacyjne (α , γ) pojawiają się we wszystkich przypadkach, choć przewodność DC częściowo zakrywa proces α przy wysokiej temperaturze. Poniżej temperatury przejścia szklistego przewodność DC znacznie się zmniejsza, co jest widoczne we wszystkich matrycach. Dodatkowy proces β jest obserwowany w niskiej temperaturze w czystej matrycy (3ANTEM/4,4'-DDM) i w kompozycji z modyfikatorem TiO₂. W obu sieciach polimerowych z napełniaczami zauważalny jest również proces relaksacji α' przy wysokiej temperaturze (P7).

Proces α , który pojawia się we wszystkich utwardzonych produktach, jest związany ze zjawiskiem zeszklenia. Wtórny proces β natomiast dominuje w temperaturze poniżej T_g . Jak

wspomniałem już wcześniej (P5), jest on zazwyczaj związany z ruchem grup polarnych w mezogenie. Tej relaksacji nie widać w matrycy z SiO₂, ponieważ jest najprawdopodobniej maskowana przez silną relaksację γ , która pojawia się w jeszcze niższej temperaturze w czystej matrycy bez modyfikatorów oraz w próbkach z SiO₂ lub TiO₂. Obecność tego procesu może być powiązana ze zmianami konformacyjnymi w wolnej części łańcucha węglowego. W obu kompozytach widoczny jest również proces α' - w wysokiej temperaturze. Ta dodatkowa relaksacja nie była obserwowana w monomerze ani w czystej matrycy, dlatego naturalnie przypisuje się ją obecności napełniaczy (P7). Jest to tzw. relaksacja Maxwella-Wagnera, która występuje również w innych kompozytach heterogenicznych. W naszym przypadku ta relaksacja nie wpływa na odpowiedź dielektryczną w niższej temperaturze.

Otrzymane produkty wykazują różnice w swoich odpowiedziach dielektrycznych, co może prowadzić do zmian w właściwościach fizycznych tych produktów. Na przykład, zmiany temperatury przejścia szklistego (T_g) przekładają się na różne właściwości mechaniczne w temperaturze pokojowej. Aby dokładniej zbadać procesy występujące w badanych materiałach, analizowaliśmy zmiany w części urojonej złożonej przenikalności dielektrycznej w funkcji częstotliwości dla kilku wybranych temperatur. W obu kompozytach widoczne są trzy procesy - α , γ i α' (w wysokiej temperaturze) - a dodatkowy proces β pojawia się w kompozycie z TiO₂ w niskiej temperaturze. W tym materiale procesy β i γ zachodzą na siebie, tworząc bardzo szeroki podwójny szczyt. Również w kompozycie z krzemionką szczyt stratności jest bardzo szeroki, co może wskazywać na to, że może on składać się z dwóch zachodzących na siebie subprocesów, a proces β jest zasłonięty przez bardziej intensywny proces γ (P7).

Dla wszystkich obserwowanych procesów relaksacyjnych dopasowano formułę Havriliaka–Negami do danych eksperymentalnych z dodanym wkładem przewodności DC. Czas relaksacji podlega zależności Arrheniusa dla procesów β i γ oraz zależności VFT dla procesu α (tak jak opisywałem również dla artykułu P5). Model VFT pozwala więc oszacować T_g . Wartości uzyskane dla badanych kompozytów zebrano w Tabeli 12 w porównaniu z wartościami tych parametrów dla czystej matrycy (P7).

Warto zauważyć, że wartości temperatury przejścia szklistego określone na podstawie pomiarów DSC i BDS są bardzo zbliżone do siebie. W obu przypadkach dodatek wypełniacza do czystej matrycy epoksydowej powoduje wzrost temperatury przejścia szklistego powyżej temperatury pokojowej. Co więcej, parametr kruchości znacząco wzrasta w matrycach wzbogaconych napełniaczami. W związku z tym można stwierdzić, że stworzono stabilne termoutwardzalne materiały o mniejszej kruchości w warunkach pokojowych.

Dodatkowy proces β występujący w matrycy LCEN/TiO₂ wskazuje na pewną możliwość ruchu łańcuchów, co mogłoby być korzystnym czynnikiem przyczyniającym się do większej elastyczności produktu, także w niskiej temperaturze. Podsumowując oba kompozyty, żywica epoksydowa zmodyfikowana dwutlenkiem tytanu wymaga nieco niższej temperatury sieciowania (lub krótszego czasu) i pozwala pewną mobilność łańcuchów w niższej temperaturze, w porównaniu do matrycy z dodatkiem krzemionki (P7).

Tabela 12. Dane z badań DSC i BDS dla matrycy 3ANTEM/4,4'-DDM i jej kompozytów

Napełniacz	T _{gDSC} , °C	T _{gBDS} , °C	T _v [*] , °C	D ^{**}	m ^{***}	E _a '(T _g), kJ/mol
-----	10	16 ± 10	-91 ± 9	23,9 ± 4,5	47,7	264
TiO ₂	50	50 ± 8	-34 ± 7	14,6 ± 1,9	69,4	429
SiO ₂	47	53 ± 5	-2 ± 4	7,1 ± 0,8	90,1	562

*T_v – temperatura Vogla, „idealna temperatura zeszklenia”, poniżej której czas relaksacji rośnie bardzo szybko, a ruchy łańcuchów zanikają; zwykle znacznie niższa niż T_g oznaczana innymi metodami

**D – współczynnik kruchości - opisuje odchylenie zależności temperatury od czasu relaksacji τ od prawa Arrheniusa.

***m – dynamiczny współczynnik kruchości, jego niska wartość oznacza szybsze zmiany czasów relaksacji w porównaniu do materiałów z m o wysokiej wartości

Na podstawie badań przedstawionych w artykule P7, matryca stworzona z nieterminalnej, ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej 3ANTEM potwierdziła swoje właściwości związane z wysoką elastycznością i niską temperaturą zeszklenia (P4, P5). Co bardzo ważne, w razie potrzeby istnieje prosty sposób na podniesienie wartości temperatury przejścia szklistego poprzez dodatek nieorganicznych napełniaczy. Jest to bardzo istotne pod kątem projektowania zaawansowanych sieci polimerowych do zastosowania w konkretnym środowisku pracy.

4.6 Podsumowanie

Podsumowując wyniki badań przedstawionych przeze mnie w ramach zgłaszanego osiągnięcia chciałbym podkreślić, że opisany cykl publikacji obejmuje kompletny zestaw zaawansowanych sieci polimerowych syntetyzowanych z ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych o różnej strukturze. Proces sieciowania tych żywic został przeze mnie dogłębnie zbadany i zrozumiany, a produkty sieciowania dokładnie scharakteryzowane szeroką gamą metod instrumentalnych. Ich właściwości wydają się być bardzo dobre, a ich praktyczne

Autoreferat (Z2)

zastosowanie możliwe. Podjąłem również zakończone sukcesem próby wykorzystywania ich jako polepszający właściwości dodatek do materiałów komercyjnych (P3), co przedstawiają opisane przeze mnie wyniki badań. W trakcie syntezy i opisywania produktów reakcji terminalnej żywicy epoksydowej MU22 (P1-P3) napotkałem na problem relatywnie wysokiej temperatury zeszklenia. Udało mi się go rozwiązać przez stworzenie według mojej najlepszej wiedzy autorskiej i oryginalnej koncepcji nieterminalnych ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych (P4-P7), którą skutecznie wdrożyłem w życie. Dzięki zastosowaniu monomerów 3ANTEM i 4ANTEM skutecznie obniżyłem temperaturę zeszklenia sieci polimerowych nawet o około 90°C. Skok ten był tak duży, że powstała luka w zakresie temperatury 40-70°C, którą jednak udało się wypełnić poprzez stosowanie wraz z żywicami nieorganicznych napełniaczy. Wariant 4ANTEM wciąż pozwala również na uzyskiwanie anizotropii strukturalnej, a co za tym idzie, anizotropii właściwości. Całość badań przedstawionych w tym autoreferacie stanowi spójną, uzupełniającą się całość o dużej wartości naukowej.

Moje przyszłe badania planuję rozszerzać dla zaprezentowanych układów, a także wprowadzać nowe, badając zarówno sam proces sieciowania i właściwości jego produktów, jak również wykorzystanie ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych jako składnik poprawiający zdolności do samoleczenia witymerów epoksydowych. Wstępne wykonane przeze mnie próby przynoszą informację o słuszności podjętego przeze mnie kierunku rozwoju mojej tematyki naukowej.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

W czasie swojej aktywności naukowej brałem udział w dwóch stażach w Uczelniach innych niż macierzysta. Dokładne informacje przedstawiono poniżej:

- ✓ 16.10.2023 – 15.11.2023 – staż „Po sąsiedzku” (Katedra Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska; opiekun: dr hab. inż. Jarosław Bieniaś, prof. Uczelni) w ramach Politechnicznej Sieci Via Carpatia (MEiN/2022/DPI/2578; NN-1450-63/23). Staż badawczy rozliczony pozytywnie wg decyzji Prorektora ds. rozwoju i współpracy z otoczeniem Politechniki Rzeszowskiej z dnia 11.04.2024 (decyzja NN-1450-68-2/23/24). Staż obejmował następujące prace badawcze:
- badania struktury i morfologii polimerów za pomocą mikrotomografu komputerowego i dyfraktometru,
 - badania mikroskopowe, szczególnie z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego,
 - badania mechaniczne i wytrzymałościowe,
 - badania metodą termowizyjną
 - udział w badaniach i interpretacji FTIR w ramach wsparcia Jednostki Przyjmującej
 - udział w zebraniach Katedry Inżynierii Materiałowej, na których opracowywane były koncepcje badawcze, plany badań i rozwiązywane były bieżące problemy naukowe.

W ramach stażu wykonałem i opublikowałem badania zgłaszane w ramach osiągnięcia habilitacyjnego (Publikacja P6), a także prowadziłem wykład pt. *Projektowanie i synteza inteligentnych polimerów opartych na ciekłokrystalicznych żywicach epoksydowych*.

- ✓ 22-26.04.2024 – staż w ramach programu Erasmus+ STA, Charles University, Faculty of Science, Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Prague, Czechia. W toku stażu zapoznałem się z tematyką badań i aparaturą badawczą wykorzystywaną przez grupę dr. Mariusza Uchmana oraz prowadziłem wykłady dla Jego Grupy oraz studentów Uniwersytetu Karola w Pradze.

Ponadto, prowadzę badania w bliskiej współpracy z grupą „Nanostructured Polymers and Composites”, Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Academy of Sciences. Efektem tej współpracy są publikacje naukowe z listy filadelfijskiej:

- ✓ S. Horodecka, A. Strachota, B. Mossety-Leszczak, **M. Kisiel**, B. Strachota, M. Šlouf, *Low-Temperature-Meltable Elastomers Based on Linear Polydimethylsiloxane Chains Alpha, Omega-Terminated with Mesogenic Groups as Physical Crosslinker: A Passive Smart Material with Potential as Viscoelastic Coupling. Part II—Viscoelastic and Rheological Properties*, *Polymers*, 12, 2840 (2020) 1-31; <https://doi.org/10.3390/polym12122840>; IF=4.329
- ✓ **M. Kisiel***, B. Mossety-Leszczak, B. Strachota, A. Strachota, *Achieving structural anisotropy of liquid crystalline epoxy by manipulation with crosslinking parameters*, *Express Polymer Letters*, 15, 3 (2021) 274-287; <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2021.24>; IF(2021)=3,952
Publikacja P2 w ramach zgłaszanego osiągnięcia habilitacyjnego.

Obecnie przygotowujemy wniosek się o międzynarodowy grant WEAVE-UNISONO.

Ściśle współpracuję również z naukowcami z Politechniki Łódzkiej (dr hab. inż. Magdalena Włodarska, dr hab. inż. Lidia Okrasa), wraz z którymi prowadzimy badania głównie dotyczące syntetyzowanych przeze mnie ciekłokrystalicznych żywic i polimerowych sieci epoksydowych. Efektem tej współpracy są artykuły, z których część opisuję w ramach zgłaszanego osiągnięcia:

- ✓ M. Włodarska, B. Mossety-Leszczak, G. W. Bąk, M. Kisiel, M. Dłużniewski, L. Okrasa, *Epoxy matrix with triaromatic mesogenic unit in dielectric spectroscopy observation*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 194 (2018) 102-110; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.01.001>; IF(2018)=2,931,
- ✓ B. Mossety-Leszczak, **M. Kisiel**, P. Szałański, M. Włodarska, U. Szeluga, S. Pusz, *The influence of a magnetic field on the morphology and thermomechanical properties of a liquid crystalline epoxy carbon composite*, *Polymer Composites*, 39, S4 (2018) 2573-2583; <https://doi.org/10.1002/pc.24848>; IF(2018)=2,268,
- ✓ B. Mossety-Leszczak, **M. Kisiel**, J. Lechowicz, N. Buszta, R. Ostatek, M. Włodarska, *Analysis of curing reaction of liquid-crystalline epoxy compositions by using temperature-modulated DSC TOPEM®*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*,

138, 4 (2019), 2435-2444; <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08193-w>;
IF(2019)=2,731,

- ✓ B. Mossety-Leszczak, B. Pilch-Pitera, J. Karaś, M. Kisiel, W. Zając, M. Włodarska, *The application of liquid crystalline epoxy resin for forming hybrid powder coatings*, Progress in Organic Coatings, 168, 106873 (2022) 1-10; <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106873>; IF(2022)=6,6,

Publikacja P3 zgłaszana w ramach osiągnięcia.

- ✓ M. Włodarska, B. Mossety-Leszczak, **M. Kisiel**, W. Zając, L. Okrasa, *Changes in molecular relaxations and network properties of a triaromatic liquid crystal epoxy resin with nonterminal functional groups*, Journal of Polymer Science 2023, 61(24), 3244-3255; <https://doi.org/10.1002/pol.20230351>; IF(2023)=3,9,

Publikacja P5 zgłaszana w ramach osiągnięcia.

- ✓ **M. Kisiel***, W. Zając, M. Włodarska, Ł. Byczyński, D. Czachor-Jadacka, B. Mossety-Leszczak, G. Pietruszewska, M. Drożdziel-Jurkiewicz, J. Bieniaś, *Nonterminal liquid crystalline epoxy resins as structurally ordered low T_g thermosets with potential as smart polymers*, Express Polymer Letters 2024, 18(5), 516-532; <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2024.38>; IF(2024)=2,7,

Publikacja P6 zgłaszana w ramach osiągnięcia.

- ✓ L. Okrasa, M. Włodarska, **M. Kisiel**, B. Mossety-Leszczak, *Modification of the Dielectric and Thermal Properties of Organic Frameworks Based on Nonterminal Epoxy Liquid Crystal with Silicon Dioxide and Titanium Dioxide*, Polymers, 16(10), 1320 (2024) 1-15; <https://doi.org/10.3390/polym16101320>; IF(2024)=4,7,

Publikacja P7 zgłaszana w ramach osiągnięcia.

- ✓ W. Zając, B. Mossety-Leszczak, **M. Kisiel**, M. Włodarska, P. Szałański, *Investigating Cross-Linking Parameters and Molecular Arrangement in Liquid Crystalline Epoxy Monomer with Aromatic Diamine: DSC-TOPEM® and WAXS Analysis*, Polymers, 16(14), 2034 (2024) 1-16; <https://doi.org/10.3390/polym16142034>; IF(2024)=4,7,

Publikacja P1 zgłaszana w ramach osiągnięcia.

Ponadto, dr hab. inż. Magdalena Włodarska była wykonawcą w kierowanym przeze mnie projekcie pt. *Ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe jako inteligentne materiały przewodzące do przemysłu lotniczego* (65/PRZ/1/DG/PCI/2021, wartość projektu 340 440 zł), finansowanym przez Podkarpackie Centrum Innowacji.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

6.1 Osiągnięcia dydaktyczne

W czasie mojej pracy, po uzyskaniu stopnia doktora, prowadziłem zajęcia dydaktyczne dla studentów Wydziału Chemicznego PRz (kierunki Technologia Chemiczna, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, Biotechnologia, Inżynieria Farmaceutyczna) oraz wydziału Mechaniczno-Technologicznego PRz (Mechanika i Budowa Maszyn, Zarządzanie i Inżynieria Produkcji). Poszczególne moduły wymieniono poniżej:

- ✓ Angielska terminologia techniczna, Technologia Chemiczna i Biotechnologia, studia drugiego stopnia, ćwiczenia, koordynator przedmiotu,
- ✓ Język angielski – terminologia techniczna, Mechanika i Budowa Maszyn, studia drugiego stopnia, lektorat,
- ✓ Fizyka metali, Mechanika i Budowa Maszyn, studia pierwszego stopnia, laboratorium
- ✓ Chemia medyczna i synteza substancji leczniczych, Technologia Chemiczna, studia drugiego stopnia, laboratorium,
- ✓ Mechanika płynów, Zarządzanie i Inżynieria Produkcji, studia pierwszego stopnia, laboratorium,
- ✓ Biomateriały, Technologia Chemiczna, studia drugiego stopnia, laboratorium
- ✓ Projektowanie i synteza leków, Biotechnologia, studia pierwszego stopnia, laboratorium,
- ✓ Technologia monomerów, Technologia Chemiczna, studia pierwszego stopnia, laboratorium,
- ✓ Technologia produkcji monomerów, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, studia pierwszego stopnia, laboratorium,
- ✓ Inżynieria produktu, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, studia pierwszego stopnia, laboratorium,
- ✓ Metody analizy polimerów, Technologia Chemiczna, studia drugiego stopnia, laboratorium,
- ✓ Metody badań tworzyw polimerowych, Technologia Chemiczna, studia pierwszego stopnia, laboratorium
- ✓ Podstawy nauki o materiałach, Technologia Chemiczna, studia pierwszego stopnia, ćwiczenia,

Autoreferat (Z2)

- ✓ Technologia chemiczna – surowce, Technologia Chemiczna, studia pierwszego stopnia, laboratorium,
- ✓ Surowce dla produktów leczniczych, Inżynieria Farmaceutyczna, studia pierwszego stopnia, wykład i laboratorium, koordynator przedmiotu,
- ✓ Chemia fizyczna polimerów, Technologia Chemiczna, studia drugiego stopnia, laboratorium,
- ✓ Inteligentne materiały dla nanomedycyny i farmacji, Inżynieria Farmaceutyczna, studia pierwszego stopnia, laboratorium,
- ✓ Nowoczesne metody fizykochemiczne w analizie produktów leczniczych, Inżynieria Farmaceutyczna, studia pierwszego stopnia, laboratorium.

Jestem autorem wykładu, ćwiczeń tablicowych i laboratoryjnych do przedmiotów: Angielska terminologia techniczna, Inżynieria produktu, Surowce dla produktów leczniczych, Inteligentne materiały dla nanomedycyny i farmacji, Nowoczesne metody fizykochemiczne w analizie produktów leczniczych. Dodatkowo, w ramach Seminariów dyplomowych na studiach magisterskich prowadzę zajęcia dotyczące przygotowania prezentacji naukowej oraz zasad autoprezentacji.

Przygotowałem materiały e-learningowe z przedmiotów: Angielska terminologia techniczna, Technologia chemiczna - surowce, Technologia monomerów, Technologia produkcji monomerów, Inżynieria produktu, Biomateriały, Projektowanie i synteza leków, Metody analizy polimerów, Podstawy nauki o materiałach, Fizyka metali.

W okresie od uzyskania stopnia doktora pełniłem lub pełnię funkcje:

- ✓ promotora pomocniczego (dwukrotnie); praca dr inż. Dominiki Czachor-Jadackiej pt. *Badania nad syntezą środków sieciujących do niskotemperaturowych lakierów proszkowych* uzyskała pozytywne opinie recenzentów i została obroniona z wyróżnieniem w grudniu 2023 r. obecnie jestem promotorem pomocniczym w doktoracie mgr inż. Weroniki Zając (praca pt. *Kompozyty epoksydowe o anizotropowej, uporządkowanej strukturze molekularnej*),
- ✓ opiekuna pracy magisterskiej (siedmiokrotnie),
- ✓ opiekuna pracy lub projektu inżynierskiego (cztery prace, sześć projektów),
- ✓ recenzenta prac dyplomowych (10 prac inżynierskich i 13 magisterskich).

6.2 Osiągnięcia organizacyjne

W ramach działalności organizacyjnej pełniłem lub pełnię funkcje oraz wykonywałem następujące działania:

- ✓ Prodziekan ds. Współpracy z Otoczeniem, Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej; w związku z pełnioną funkcją zajmuję się kwestiami m.in.: promocji Wydziału, BHP i ochrony Ppoż., gospodarki chemikaliami i utylizacji odpadów, kontaktów z otoczeniem społeczno-gospodarczym,
- ✓ członek komitetu naukowego 1st International Young Researchers Conference, 04-06.09.2024, Białystok,
- ✓ członek Wydziałowej Komisji ds. Zapewnienia Jakości Kształcenia,
- ✓ członek Zespołu ds. promocji i kontaktu ze szkołami,
- ✓ członek Komisji Rekrutacyjnej,
- ✓ członek Podkarpackiej Sieci Laboratoriów Badawczych i Wzorcujących, jako członek Laboratorium Analizy Termicznej i Badania Reaktywności Polimerów,
- ✓ członek Polskiego Towarzystwa Kalorymetrii i Analizy Termicznej,
- ✓ organizator i współpomysłodawca Dyplomowej Sesji Posterowej POSTER MASTER (cztery edycje) organizowanej na całej Politechnice Rzeszowskiej,
- ✓ współautor prezentacji multimedialnej do programu Uniwersytety Europejskie,
- ✓ osoba kontaktowa w sprawie organizacji wykładów dla studentów prowadzonych przez wybranych specjalistów z przemysłu,
- ✓ bliska współpraca z Samorządem Studenckim (organizacja i pomoc przy wydziałowych wydarzeniach i pomoc w realizacji bieżących potrzeb),
- ✓ wsparcie prowadzenia mediów społecznościowych Wydziału,
- ✓ wizyty promujące Wydział Chemiczny PRz w szkołach ponadgimnazjalnych,
- ✓ zgłoszenie, organizacja i koordynowanie akcji charytatywnej „Szlachetna Paczka” na Wydziale Chemicznym PRz,
- ✓ przygotowanie filmu promującego Wydział Chemiczny PRz, opieka nad kontem YouTube wydziału,
- ✓ przed uzyskaniem stopnia doktora pełniłem funkcję przewodniczącego Wydziałowego Samorządu Doktorantów biorąc czynny udział w życiu Wydziału i Uczelni oraz byłem członkiem komitetu organizacyjnego IV Podkarpackiej Konferencji Młodych Naukowców, Rzeszów, 15-16.11.2018.

6.3 Osiągnięcia popularyzujące naukę.

W ramach popularyzacji nauki:

- ✓ prowadziłem wykład w czasie Dni Otwartych Politechniki Rzeszowskiej,
- ✓ udział w kilku edycjach Dni Otwartych Wydziału Chemicznego PRz,
- ✓ prowadziłem wykład w czasie wydziałowego wydarzenia „Wybrane problemy chemii”,
- ✓ brałem udział w oprowadzaniu uczniów, przygotowywaniu i przeprowadzeniu zajęć w ramach kilku edycji „Wybranych Problemów Chemii”,
- ✓ kilkakrotnie brałem udział w „Nocnych spotkaniach z nauką” oraz „Nocy odkrywców” - wydarzeniach uczelnianych skierowanych do mieszkańców Rzeszowa ze szczególnym uwzględnieniem dzieci,
- ✓ kilkakrotnie występowałem w radiu jako ekspert z dziedziny chemii, w tym również w audycji dla dzieci „Zamkolandia” (poruszana tematyka: spalanie, pierwiastki, nawozy, detergenty, atom, praca chemika w laboratorium i inne),
- ✓ prowadziłem zajęcia laboratoryjne dla dzieci szkół podstawowych w ramach projektu Politechnika Młodego Odkrywcy (POWR.03.01.00-00-U101/17-00),
- ✓ organizacja transmisji online z Wydziałowych wydarzeń promocyjnych,
- ✓ jestem założycielem i opiekunem studenckiego Koła Naukowego PRzy Piwie. Koło zajmuje się piwowarstwem i zgłębianiem związanego z tym procesem obszaru chemii i biotechnologii,
- ✓ wraz z Kołem Naukowym PRzy Piwie wystawiałem stoiska promocyjne na wymienionych wcześniej wydarzeniach,
- ✓ prowadzenie zajęć dla uczniów w ramach projektu Via Carpatia.
- ✓ organizacja i udział w wydarzeniu Orlen Południe Day,
- ✓ przed uzyskaniem stopnia doktora również brałem udział w wymienionych wydarzeniach odbywających się na Wydziale i Uczelni, moja rola była głównie organizacyjna.

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.

Oprócz osiągnięć i działań wymienionych wcześniej, w ramach mojej aktywności zawodowej i naukowej:

- ✓ odbyłem staż przemysłowy w firmie CIS Sp. z o.o. związany z projektem RPPK.01.02.00-18-0007/18-00 pt. *Prace badawczo-rozwojowe w zakresie opracowania nowej jakości produkcji elastycznych pianek poliuretanowych*. Czas trwania 07-2020-09.2021 z zawieszeniem na okres 09.2020-03.2021 z powodu pandemii (8 miesięcy faktycznego stażu);

W trakcie stażu zajmowałem się:

- testowaniem pianek PUR wykorzystujących folię jako podstawowy materiał zabezpieczający,
 - optymalizacją podstawowych receptur na piany typu T pod względem parametrów jej wzrostu oraz przylegania folii do bloku pianek PUR,
 - badaniu parametrów fizykochemicznych uzyskanych produktów,
 - wsparciem w przeprowadzeniu optymalizacji w środowisku wirtualnym,
 - testowaniem technologii produkcji pianek poliuretanowych.
- ✓ od 05.2023 roku jestem zatrudniony w firmie POLIMER INNO TECH Sp. z o.o. na stanowisku *konsultant ds. badań*, do realizacji agendy badawczej w ramach projektu wspartego z środków UE pt. *Rozwój infrastruktury B+R dla opracowania i wdrażania nowych procesów technologicznych przetwarzania tworzyw sztucznych, w celu produkcji regranulatów*;

Szczegóły techniczne pracy w ww. firmie objęte są podpisaną przeze mnie klauzulą poufności.

Ponadto, brałem udział w następujących seminariach, kursach i szkoleniach:

- ✓ Zastosowania analizy termicznej w badaniach materiałów polimerowych, Mettler Toledo, 12.10.2016,
- ✓ Analiza termiczna – innowacyjna metoda FlashDSC oraz praktyczne porównanie technik badawczych na przykładzie oznaczeń glass transition, Mettler Toledo, 23.10.2018,
- ✓ Innowacyjne metody nauczania w pracy wykładowcy akademickiego podwyższające jakość dydaktyki, Zespół Ekspertów Manager Pelczar Spółka Jawna, 31.05.2023,

Autoreferat (Z2)

- ✓ Budowanie wizerunku i systemu tożsamości nauczyciela akademickiego, Politechnika Rzeszowska, 19.06.2023.

Czterokrotnie otrzymałem również Nagrodę Rektora Politechniki Rzeszowskiej:

- ✓ za uzyskanie stopnia naukowego doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna, 2020,
- ✓ za autorstwo/współautorstwo publikacji, 2021; 2022; 2023.