INSTYTUT WŁÓKIEN NATURALNYCH I ROŚLIN ZIELARSKICH

dr inż. Maria Władyka – Przybylak

AUTOREFERAT

prezentujący dorobek i osiągnięcia naukowe

Poznań 2015

Spis treści: **str**

1. Wykształcenie, uzyskane stopnie naukowe i przebieg pracy zawodowej……3

2. Charakterystyka osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę wniosku habilitacyjnego……9

a) tytuł osiągnięcia naukowego……10

b) omówienie celu naukowego wykonywanych badań i osiągniętych wyników……10

b.1. Wprowadzenie 10

b.2. Cel i zakres pracy 13

b. 3. Omówienie uzyskanych wyników……13

b.4. Podsumowanie……33

Literatura……36

c) publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego……42

d) sumaryczny dorobek publikacyjny i wynalazczy……44

Tabela 1. Liczbowe zestawienie dorobku naukowego przed i po uzyskaniu stopnia doktora ……45

Tabela 2. Syntetyczne zestawienie dorobku naukowego……46

Tabela 3. Udział w projektach międzynarodowych i krajowych……47

1. Wykształcenie, uzyskane stopnie naukowe i przebieg pracy zawodowej

Edukację na poziomie średnim odbyłam w Technikum Chemicznym w Poznaniu, gdzie 1974 roku zdałam maturę z wyróżnieniem i bez zdawania egzaminów mogłam podjąć studia (w latach 1974-1979) na Akademii Rolniczej w Poznaniu (obecnie Uniwersytet Przyrodniczy) na Wydziale Technologii Drewna, kierunek chemiczny. Pracę magisterską pt. *„Wpływ organicznych związków fosforu na palność lignomeru sosnowego i olchowego”* wykonałam w Katedrze Ochrony Drewna pod kierunkiem prof. dr hab. Kazimierza Lutomskiego. Uczelnię tę ukończyłam z wyróżnieniem w 1979 roku, uzyskując z wynikiem bardzo dobrym stopień magistra inżyniera technologii drewna.

Po ukończeniu studiów podjęłam pracę w Instytucie Włókien Naturalnych, w Zakładzie Płyt Lignocelulozowych i Produktów Ubocznych kierowanym przez pana prof. dr Ryszarda Kozłowskiego na stanowisku asystenta, następnie starszego asystenta a od 1984 do 2008 roku w Zakładzie Kompozytów na stanowisku adiunkta.

W latach 1980-1983 po zdaniu egzaminu konkursowego kontynuowałam naukę na Studiach Doktoranckich dla pracujących z zakresu Chemicznej Technologii Drewna na Akademii Rolniczej w Poznaniu. Studia ukończyłam w 1983 roku i wszczęłam przewód doktorski na temat *„Działanie grzybów z klasy Basidiomycetes występujących w klimacie umiarkowanym i tropikalnym na drewno sosny zabezpieczone wybranymi środkami chemicznymi”*. Promotorem mojej rozprawy doktorskiej był pan prof. dr hab. Kazimierz Lutomski. Założenie rodziny, urodzenie dzieci, urlopy wychowawcze oraz nowe warunki ekonomiczne w Instytucie uniemożliwiły mi kontynuację rozpoczętej pracy doktorskiej pomimo siedemdziesięcioprocentowego zaawansowania badań.

Po powrocie do pracy przed uzyskaniem stopnia doktora moje zainteresowania naukowe nadal skoncentrowane były na zagadnieniach dotyczących ochrony drewna, tworzyw drzewnych i wyrobów włókienniczych przed destrukcyjnym działaniem czynników biotycznych i abiotycznych oraz pracach stosowanych związanych z zabezpieczaniem przed działaniem ognia palnych materiałów takich jak drewno, tworzywa lignocelulozowe, polimery, tkaniny i wyroby włókiennicze. Uczestniczyłam w szeregu pracach naukowo-badawczych, takich jak :

- opracowanie preparatów przeciwogniowych i przeciwgrzybowych do zabezpieczania drewna i tworzyw drzewnych
- opracowanie technologii i przygotowanie produkcji trudnopalnych płyt lignocelulozowych
- opracowanie impregnacji ogniochronnej i impregnacji odpornej na warunki klimatu tropikalnego dla materiałów wyposażeniowych w przemyśle taboru kolejowego
- opracowanie technologii zabezpieczania ogniochronnego istniejących i projektowanych drewnianych konstrukcji stropów w budynkach zabytkowych
- opracowanie technologii wytwarzania materiałów do izolacji przeciwpożarowej przewodów zbiorczych systemu mechanicznej wentylacji wywiewnej mieszkań
- opracowanie krajowego zestawu fungicydów i insektycydów nadających się do utoksyczniania impregnatów rozpuszczalnikowo-olejowych typu „GORI”
- badania nad ograniczeniem emisji substancji toksycznych powstających w procesie spalania materiałów stosowanych w wyposażaniu wnętrz mieszkalnych

- prefabrykaty z mas Antyflam Werizol i Antyflam Pianowerizol do wykonywania zabezpieczeń ogniochronnych konstrukcji stalowych
- opracowanie metody konserwacji i zabezpieczania reliktów drewnianej konstrukcji przyczółka „mostu gnieźnieńskiego" dla Muzeum Pierwszych Piastów na Lednicy
- badania nad uzyskaniem pęczniejącego zestawu ogniochronnego do zabezpieczania drewna i materiałów drewnopochodnych o walorach powłoki transparentnej
- opracowanie układów środków do ogniochronnego i grzybobójczego zabezpieczania strzech słomianych odpornych na działanie zewnętrznych czynników atmosferycznych.

Badania w powyższym zakresie realizowałam w Instytucie Włókien Naturalnych w zespole badawczym kierowanym przez pana prof. dr Ryszarda Kozłowskiego w ramach różnych projektów badawczych przedstawionych w *Załączniku nr 3 p. IV Dorobek naukowo badawczy przed doktoratem, p. D) Projekty oraz dokumentacje z prac naukowo-badawczych.*

Niektóre z tych prac zostały później nagrodzone w konkursach na najlepsze prace naukowo-badawcze wykonywane w IWN:

- 1981 roku - wyróżnienie za pracę pt. „Opracowanie preparatów przeciwogniowych i przeciwgrzybowych do zabezpieczania drewna i tworzyw drzewnych z uwzględnieniem preparatów nadających się do utoksyczniania żywic" *Praca naukowo-badawcza w ramach Problemu Węzłowego 09.11 MLiPD - realizowana przez Kozłowski R., Władyka M., Kozłowska J.*
- 1990 roku - I nagroda za pracę pt. „Badania nad ograniczeniem emisji substancji toksycznych powstających w procesie spalania materiałów stosowanych w wyposażaniu wnętrz mieszkalnych. *Praca naukowo-badawcza w ramach Problemu Resortowego MNiSzW PRI.03, - realizowana przez Kozłowski R., Władyka-Przybylak M., Muzyczek M., Wesołek D.*
- 1992 - III nagroda w konkursie IWN pt. "Niekonwencjonalne zastosowania lnu, słomy, włókna, przędzy, tkanin" za pracę pt. Otrzymywanie furfuralu przez hydrolizę pentozanów zawartych w odpadach przemysłu lniarskiego oraz słomie, za pomocą kwasów nieorganicznych do pentoz" *metoda zgłoszona przez Władyka-Przybylak M*.

Rezultaty tych prac prezentowane były na konferencjach krajowych i zagranicznych oraz publikowane w recenzowanych czasopismach krajowych. (*Załącznik nr 3 p. IV A) Dorobek naukowo badawczy przed doktoratem, publikacje w czasopismach oraz p. IV B) publikacje w materiałach konferencyjnych w języku angielskim*. Ponadto byłam współtwórcą opracowania i uruchomienia produkcji szeregu oryginalnych preparatów i rozwiązań, które dzięki swej wysokiej skuteczności znalazły szerokie zastosowanie w gospodarce krajowej wypierając środki importowe. Wiele tych rozwiązań zostało opatentowanych i wdrożonych. *(Załącznik 3 p. IV D) Projekty oraz dokumentacje z prac naukowo badawczych oraz IV E– patenty oraz wdrożone projekty wynalazcze „Know How"*

Praca naukowo-badawcza realizowana w ramach projektu celowego nr 7 7273 92C / 0965, w której brałam udział, przyczyniła się do opracowania technologii produkcji lakieru ogniochronnego wdrożonego w Zakładach Polifarb Cieszyn.[1,2,3,4,5] Wyniki tych badań, przede wszystkim eksperymentalne, jak i również poznawcze zainspirowały mnie do poznania mechanizmów działania ochronnego uzyskanych powłok. Badania te realizowałam w ramach projektu badawczego nr J S204.015.07 - grant doktorski i były one podstawą opracowania mojej pracy doktorskiej *pt. „Badanie skuteczności ogniochronnej powłok*

pęczniejących do drewna w zależności od wybranych modyfikatorów". **Stopień doktora nauk leśnych w zakresie drzewnictwa uzyskałam w roku 1997 na Wydziale Technologii Drewna w Poznaniu**. Promotorem mojej pracy był prof. dr Ryszard Kozłowski a recenzentami prof. dr hab. Kazimierz Lutomski oraz prof. dr hab. Melania Pofit-Szczepańska.

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora kontynuowałam prace badawcze związane z mechanizmami działania ochronnego a także praktycznego wykorzystania środków ogniochronnych do zabezpieczania przed ogniem palnych materiałów. Duża samodzielność w organizacji pracy naukowej zaowocowała moim zaangażowaniem się w realizację wielu projektów badawczych, w których pełniłam funkcję kierowniczą.

W latach 1997-2000 byłam kierownikiem projektu badawczego pt. *„Określenie wpływu środków ogniochronnych na szybkość wydzielania ciepła oraz generację dymów z materiałów stosowanych w wyposażaniu wnętrz przy użyciu kalorymetru stożkowego"*[.6] Rezultatem moich badań było określenie wpływu środków ogniochronnych na szybkości wydzielania ciepła HRR i generację dymów SEA z szerokiej gamy materiałów wyposażeniowych stosowanych w budownictwie oraz określenie efektywności działania tych środków w różnym zakresie zmian intensywności promieniowania**.** W ramach realizowanego projektu przebadałam bardzo szeroką grupę materiałów takich jak: drewno i materiały drewnopochodne wraz z elementami wyposażenia wnętrz o różnym wykończeniu powierzchni – w tym zabezpieczone ogniochronnie środkami solnymi i powierzchniowymi; szeroką gamę materiałów włókienniczych – surowych i modyfikowanych, ogniochronnie zarówno z włókien naturalnych, jak i syntetycznych oraz trudno zapalnych; wykładziny podłogowe; układy tapicerskie; polimery termoplastyczne takie jak polipropylen, polietylen, PLA oraz tworzywa sztuczne takie jak poliester, w tym również zabezpieczone ogniochronnie. Na podstawie pomiarów i przy pomocy analizy komputerowej wyznaczyłam następujące właściwości ogniowe materiałów: szybkość wydzielania ciepła /HRR/, całkowitą ilość uwalnianego ciepła /THR/, efektywne ciepło spalania /HOC/, szybkość ubytku masy /MLR/, dymotwórczość wyrażona współczynnikiem ekstynkcji /EC/ wraz z gęstością optyczną dymów /SEA/ oraz czas do zapalenia się /TTI/.

W latach 2001 – 2003 kierowałam w IWN polsko–egipskim projektem badawczym pt. *"Flammability and Toxicity of Combustion Products of Different Materials. Development of Environmentally Friendly Nano-Flame Retardants"*.[7] Badania w tym projekcie wykonywałam razem z National Institute for Standards w Kairze, Egipt. W ramach projektu jako jedna z pierwszych w Polsce podjęłam badania nad otrzymywaniem nanokompozytów. W badaniach tych skoncentrowałam uwagę na chemiczną modyfikację montmorilonitu metal chelatami, które następnie wprowadzałam do polipropylenu. Układ nanokompozytowy polipropylen krzemian otrzymałam w extruderze Brabender gdzie montmorylonit był interkalowanym polipropylenem.

Badania te następnie kontynuowałam w ramach w projektu badawczego zamawianego pt. *„Materiały polimerowe modyfikowane nanocząstkami. Technologie – właściwości – zastosowanie*" realizowanego w latach 2003 – 2006.[8] W projekcie tym realizowałam w IWN zadanie badawcze pt. *„Badanie synergizmu nanocząstek montmorillonitu i bentonitu z wybranymi uniepalniaczami (FR) w kierunku uzyskania polipropylenu o obniżonej palności, wstępne próby technologii napełniania".* W rezultacie moich badań udowodniłam synergizm modyfikowanych nanocząstek montmorillonitu i bentonitów z wybranymi środkami ogniochronnymi i uzyskałam polipropylen o obniżonej

palności. Określiłam również wpływ sposobu modyfikacji montmorylonitu na palność polipropylenu i zwiększenie stabilności termicznej, a także zastosowanych promotorów adhezji na parametry procesu przetwórstwa i właściwości fizyko-mechaniczne nanokompozytów.

W latach 2006-2008, w ramach umowy z Fundacją Partnerstwa Technologicznego „Technology Partners" z firmą AIRBUS S.A.S **wykonywałam badania w projekcie *"Electro-conductive polymer matrix composites with improved mechanical properties"* ELECTROPOL**. Projekt ten był koordynowany przez Politechnikę Warszawską, Wydział Inżynierii Materiałowej. Badania te miały na celu opracowanie nowych materiałów kompozytowych dla lotnictwa poprzez polepszenie właściwości mechanicznych i elektrycznych żywic epoksydowych z nanorurkami węglowymi.[9] W IWN byłam koordynatorem i głównym wykonawcą tego projektu.

Również **w latach 2006-2008** kierowałam w Instytucie Włókien Naturalnych projektem realizowanym w ramach POIG **- *FORESIGHT technologiczny w zakresie materiałów polimerowych w Polsce* -** finansowanym przez *Sektorowy Program Operacyjny – Wzrost Konkurencyjności Przedsiębiorstw na lata 2004-2006. Poddziałanie 1.4.5 Projekty badawcze i celowe w obszarze monitorowania i prognozowania rozwoju technologii***.** Koordynatorem całego projektu był Główny Instytut Górnictwa. W projekcie tym byłam koordynatorem panelu dotyczącego kompozytów polimerowych oraz ekspertem w obszarach termoplastycznych tworzyw sztucznych i ich przetwórstwa; w obszarze napełniaczy, nanonapełniaczy, materiałów wzmacniających oraz w obszarze materiałów polimerowych dla budownictwa.[10]

W projekcie rozwojowym realizowanym **w latach 2008 – 2012 pt: *„Nowe przyjazne dla środowiska kompozyty polimerowe z wykorzystaniem surowców odnawialnych"* wykonywałam badania i kierowałam zadaniem pt. *„Opracowanie składu oraz technologii otrzymywania termoplastycznych kompozytów z napełniaczami i wzmocnieniami naturalnymi na osnowie polietylenu*.**[11] Projekt realizowany był w ramach POIG 1.3.1, a koordynowany był przez Główny Instytut Górnictwa w Katowicach. Przeprowadzone badania przyniosły oprócz efektów poznawczych konkretne rozwiązania technologiczne. W ramach projektu opracowałam szereg materiałów kompozytowych nowej generacji charakteryzujących się podwyższonymi właściwościami mechanicznymi i użytkowymi w stosunku do materiałów niewzmacnianych, a w szczególności wyższą wytrzymałością na rozciąganie i modułem Younga. Ogólnym celem projektu było zwiększenie innowacyjności i konkurencyjności polskiej gospodarki poprzez wprowadzenie na rynek krajowych surowców odnawialnych pochodzenia rolniczego do wytworzenia nowych kompozytów polimerowych przyjaznych dla środowiska.

W tym samym czasie **podjęłam współpracę z Research Institute of Material Science and Technology (INTEMA) z Argentyny**. Celem projektu było opracowanie uniepalnionych kompozytów na bazie żywic termoutwardzalnych**.** Moja rola w tym projekcie polegała na wykonaniu badań nad możliwością uniepalnienia kompozytów wzmacnianych włóknami naturalnymi. Matrycami polimerowymi były nienasycone żywice poliestrowe, nienasycone żywice poliestrowe modyfikowane żywicą akrylową oraz żywice winylowe i fenolowe. Matryce te wzmacniane były włókniną lnianą, sizalową oraz jutową.

Badania te następnie kontynuowałam w projekcie ERA CHEMISTRY ***Development of Innovative and Environmental Ways for Reactive Fire Retardancy of Polymer Systems***

Reinforced with Bio-fibres **(InnoFiRetPolyBio)**.[12] Project ten realizowany był z Budapest University of Technology and Economics, Department of Organic Chemistry and Technology, Węgry, a finansowany przez NCBiR w latach 2010-2013. Współpraca pomiędzy Instytutem Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich oraz Budapesztańskim Uniwersytetem Technologii i Ekonomii polegała na znalezieniu wydajnych i ekonomicznych metod otrzymywania bezpiecznych w stosowaniu kompozytów z naturalnych komponentów o obniżonej palności. W projekcie tym pełniłam w IWN rolę kierowniczą i sprawowałam nadzór merytoryczny nad przebiegiem prac.

Aktualnie jestem kierownikiem projektu badawczego OPUS, finansowanego przez NCN (**2013-2016) pt.** ***"Badanie występowania zjawiska synergizmu w obniżaniu palności kompozytów pomiędzy modyfikowanymi włóknami naturalnymi a bezhalogenowymi środkami ogniochronnym"*** w którym prowadzę badania w kierunku podwyższenia stabilności termicznej biokompozytów.

Również jestem Członkiem Komitetu Zarządzającego dwóch COSTów (*MC management committee member*)

- COST Action MP1105: *Sustainable flame retardancy for textiles and related materials based on nanoparticles substituting conventional chemicals*. Akronim. FLARETEX (2012 -2016)
- COST Action MP1206: *Electrospun Nano-fibres for bio inspired composite materials and innovative industrial applications*. (2013-2017)

W COSTach tych bardzo aktywnie uczestniczę o czym świadczy fakt, że zakończeniowa, podsumowywująca konferencja COSTu MP 1105 FLARETEX odbędzie się w 25-28 kwietnia w 2016 roku w Poznaniu u mnie w Instytucie. Głównym celem tego COSTu jest zastąpienie istniejących środków zmniejszających palność, trwałymi i przyjaznymi dla środowiska środkami alternatywnymi. Mają być to innowacyjne, nie halogenowe środki zmniejszające palność dla tkanin i materiałów pokrewnych, o niskiej toksyczności i oddziaływaniu na środowisko. W ramach COSTu została stworzona europejska multidyscyplinarna platforma wiedzy na temat ognioodporności, aby ułatwić rozwój bezpiecznych tkanin i materiałów pokrewnych o niskiej toksyczności i ekotoksyczności, przy użyciu wszystkich dostępnych ekotechnologii

W czasie przeszło 35-letniej pracy, najpierw w Instytucie Włókien Naturalnych, a po reorganizacji w 2009 w Instytucie Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich zajmowałam stanowiska od asystenta, adiunkta, zastępcy kierownika Zakładu Kompozytów, kierownika Międzyzakładowego Zespołu Kompozytów i Banku Włókien do Zastępcy Dyrektora ds. Naukowych.

Zgodnie z Ustawą o Instytutach Badawczych z dnia 30 kwietnia 2010 roku po dokonaniu przez recenzentów oceny mojego dorobku naukowego Rada Naukowa IWNiRZ rekomendowała objęcie przeze mnie stanowiska profesora nadzwyczajnego z dniem 5 lipca 2011 roku.

Od 2009 roku pełnię funkcję Zastępcy Dyrektora ds. Naukowych w Instytucie Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich powstałego z połączenia dwóch Instytutów, Instytutu Włókien Naturalnych i Instytutu Roślin i Przetworów Zielarskich. Do moich obowiązków należy kierowanie merytoryczne, organizowanie i sprawowanie nadzoru nad prawidłową i

terminową realizacją zadań Pionu Naukowo-Badawczego**.** Objęcie tej funkcji pozwoliło mi na dalsze pogłębianie wiedzy i doświadczenia w zakresie organizowania pracy naukowej i badawczej nie tylko na poziomie zespołu, ale również całego Instytutu. Praca ta wymaga ode mnie dużych umiejętności organizacyjnych połączonych z wykorzystaniem predyspozycji do zarządzania i dużej samodzielności w podejmowaniu istotnych decyzji.

Zajmowane stanowiska

Nazwa jednostki	Stanowisko	Okres pracy
Instytut Włókien Naturalnych w Poznaniu	st. asystent	1979-1984
	adiunkt	1984-
	Kierownik Grupy Problemowej „Środki i metody konserwacji biologicznej drewna i materiałów lignocelulozowych”	1989-1992
	Kierownik Grupy Problemowej : „Środki i metody konserwacji biologicznej drewna i materiałów lignocelulozowych”	1992-1993
	Kierownik Grupy problemowej „Prace aplikacyjne i wdrożeniowe w zakresie opracowań sposobów i technologii zabezpieczeń ogniochronnych materiałów stosowanych w budownictwie i placówkach użyteczności publicznej”	1993 -1997
	Kierownik projektu badawczego nr 7 T08E 025 12 „Określenie wpływu środków ogniochronnych na szybkość wydzielania ciepła oraz generację dymów z materiałów stosowanych w wyposażaniu wnętrz przy użyciu kalorymetru stożkowego”	1997-2000
	Kierownik Panelu Roboczego M6 „Kompozyty polimerowe” w projekcie „Foresight technologiczny w zakresie materiałów polimerowych"; projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego	2006-2008
	Kierownik Międzyzakładowego Zespołu Kompozytów i Banku Włókien i Informacji o Włóknach	2004 -2008
	Z-ca Kierownika Zakładu Kompozytów	2006 -2008
Instytut Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich w Poznaniu	Z-ca Kierownika Instytutu Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich	01.01.-31.01.2009-
Instytut Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich w Poznaniu	Z-ca Dyrektora ds. Naukowych Stanowisko profesora nadzwyczajnego IWNiRZ	Od 31.06. 2009 - od 05 2011 -

Do najważniejszych moich osiągnięć zawodowych zdobytych w trakcie pracy zawodowej w Instytucie należą m.in.:

- wieloletnia działalność naukowo-badawcza udokumentowana dorobkiem naukowym w zakresie obejmującym zagadnienia związane z:
    - ✓ pracami stosowanymi związanymi z teoretycznymi podstawami otrzymywania oraz mechanizmami działania ochronnego a także praktycznego wykorzystania środków ogniochronnych do zabezpieczania przed działaniem ognia palnych materiałów takich jak drewno, tworzywa lignocelulozowe, polimery, tkaniny i wyroby włókiennicze w szczególności chemizm działania pęczniejących systemów ogniochronnych
    - ✓ kompozytami na bazie włókien naturalnych
    - ✓ chemiczną modyfikacją materiałów lignocelulozowych
    - ✓ technologią zastosowania produktów ubocznych do produkcji kompozytów oraz z nowymi możliwościami zastosowań naturalnych surowców lignocelulozowych
    - ✓ nanokompozytami i nanowłóknami
- kierowanie dużymi projektami badawczymi realizowanymi w interdyscyplinarnych konsorcjach krajowych i międzynarodowych, w tym w ramach Programów Ramowych UE i Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka
- udział w pracach Rady Naukowej Instytutu Włókien Naturalnych a potem Instytutu Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich
- pozyskiwanie środków finansowych na badania naukowe krajowe i międzynarodowe w ramach konkursów na projekty badawcze
- doświadczenie w ustawodawstwie krajowym i unijnym, zwłaszcza w zakresie finansowania projektów badawczych z różnych funduszy unijnych i krajowych
- doświadczenie w pracach eksperckich, w organizacjach naukowych i naukowo-technicznych, w Radach Programowych i Komitetach Naukowych w zespołach międzynarodowych i krajowych.

2. Charakterystyka osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę wniosku habilitacyjnego

Moim osiągnięciem stanowiącym podstawę wniosku habilitacyjnego określonym w art. 16 ust. 4 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz.595, z późn.zm.), Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 1 września 2011 r. w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego (Dz. U. nr 196, poz. 1165), Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. nr 2004, poz. 1200) jest **cykl powiązanych tematycznie publikacji,** o tytule jak poniżej.

a) tytuł osiągnięcia naukowego

Badanie palności biokompozytów oraz sposoby ich uniepalniania

b) omówienie celu naukowego wykonywanych badań i osiągniętych wyników

b.1. Wprowadzenie

Głównym kierunkiem moich badań opisanych w niniejszym autoreferacie było *poznanie cech pożarowych biokompozytów, a w szczególności kompozytów wzmacnianych surowcami lignocelulozowymi, oraz badania związane z obniżeniem ich palności.*

Kompozyty wzmacniane surowcami lignocelulozowymi zarówno drewnem jak włóknami naturalnymi, znane pod angielskojęzyczną nazwą *Wood Plastic Composites* (WPC) lub *Natural Fiber Reinforced Composites* (NFRC), znajdują coraz częściej nowe zastosowania w wielu sektorach gospodarki. Różnią się one od znanych tworzyw drzewnych typu MDF i materiałów takich jak sklejka, płyta wiórowa, OSB itp.[13] Materiały lignocelulozowe są odpowiednimi surowcami w produkcji szerokiej gamy materiałów kompozytowych do różnych zastosowań i stanowią znakomitą alternatywę dla włókien szklanych i napełniaczy nieorganicznych.[14]

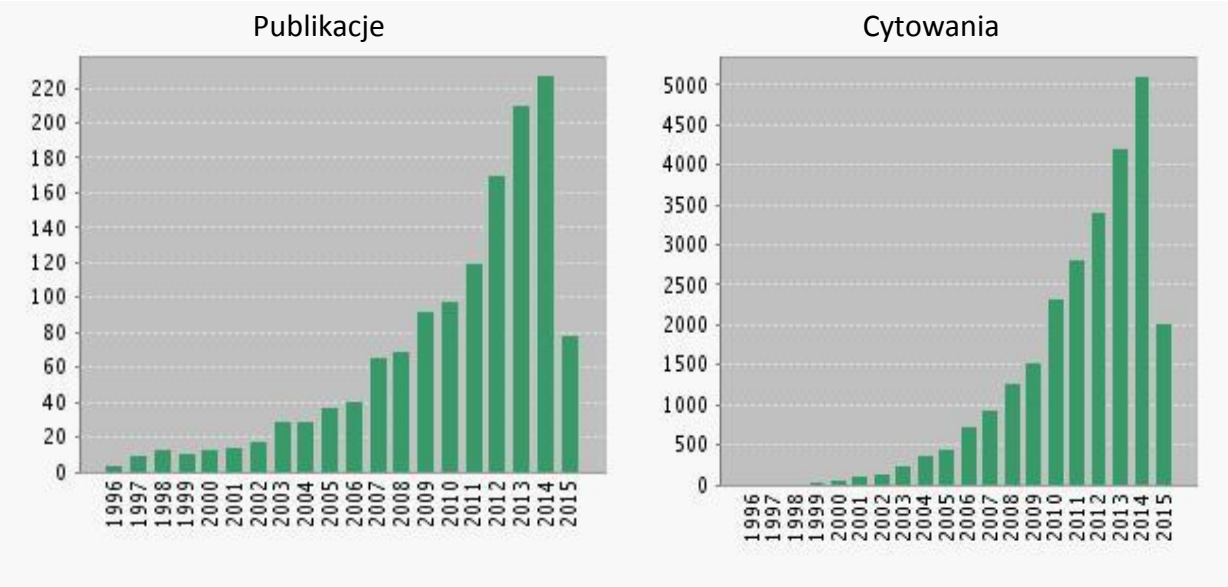
Rozszerzenie zastosowań tych kompozytów w niektórych gałęziach przemysłu, takich jak budownictwo i transport, sprawia że obniżona palność staje się kluczowym parametrem i wymogiem. Wiedza na temat palności kompozytów wzmacnianych surowcami lignocelulozowymi oraz metod stosowanych do ich uniepalnienia jest niezbędna, aby zapewnić możliwość użycia tych materiałów w wyżej wymienionych i innych nowych gałęziach przemysłu.

Zainteresowanie biokompozytami gwałtownie rośnie zarówno pod względem ich zastosowania w przemyśle jak i w badaniach podstawowych. Spowodowane jest to obowiązującymi obecnie w Unii Europejskiej regulacjami prawnymi dotyczącymi stosowania łatwych w recyklingu materiałów biodegradowalnych. Wyrazem tego są takie inicjatywy jak projekt: *„Development of a new bio-composite from renewable resources with improved thermal and fire resistance for manufacturing a truck internal part with high quality surface finishing" NATURTRUCK, FP7-SME-2013 nr 605658, 1.01.2014 - 31.08.2016*, w którym Instytut bierze aktywny udział. Głównym celem projektu jest opracowanie materiałów kompozytowych na bazie surowców biodegradowalnych, służących do wytwarzania elementów wewnętrznych w samochodach ciężarowych np. VOLVO. Matrycę stanowi polilaktyd a wzmocnienie – włókna naturalne tj. len, konopie oraz kenaf. Zarówno PLA jak i włókna naturalne są poddawane różnym modyfikacją mającym na celu poprawę odporności termicznej i nadanie właściwości trudnopalnych gotowym produktom.

Pierwsze badania związane z kompozytami wzmacnianymi włóknami naturalnymi rozpoczęłam w 2002 roku. Wyniki badań pt. *„Natural Fiber Reinforced Composites"*

przedstawiłam w 2003 roku na *„International Conference on Flax and Allied Fibre Plants for Humanity Welfare*" w Kairze.[15] W 2004 roku na zaproszenie Wallenbergera i Weston napisałam razem z prof. dr Ryszardem Kozłowskim rozdział pt.„ *Composites from Natural Fibers and Plastics*" w monografii "*Natural Fibers, Plastics and Composites*" wydanej przez Kluwer Academic Publishers.[16] Była to jedna z pierwszych monografii dokonująca przeglądu literatury i informacji na temat właściwości różnych włókien naturalnych i możliwości ich użycia w biokompozytach. W rozdziale dotyczącym zastosowania włókien naturalnych do wzmacniania polimerów przedstawiłam budowę włókien naturalnych pochodzenia roślinnego, ich właściwości fizyczne i chemiczne w porównaniu do włókien szklanych; metody ich modyfikacji, zarówno fizyczne jak i chemiczne, w celu poprawy ich adhezji do polimerów. Omówiłam zalety i wady tych kompozytów, metody ich wytwarzania i uniepalniania, jak i możliwości zastosowania. (załącznik 8)

Na *rysunku 1* przedstawiłam tendencję wzrostową liczby publikacji i cytowań związanych z kompozytami wzmacnianymi włóknami naturalnymi (wg. Web of Science).
Słowami kluczowymi według których wyszukiwałam prace były: *natural fiber, reinforced polymer, composite*



Rys. 1. Liczba publikacji i cytowań dotyczących kompozytów wzmacnianych włóknami naturalnymi na przestrzeni ostatnich 20 lat

Jak widać na *rysynku 1* w ostatniej dekadzie nastąpił, gwałtowny wzrost zainteresowania kompozytami wzmacnianymi włóknami naturalnymi. Spowodowany jest on głównie naciskami decydentów w wielu krajach europejskich na przemysł w kierunku ponownego wykorzystania i recyklingu materiałów. Kompozyty wzmacniane włóknami naturalnymi są bardziej przyjazne dla środowiska i stosuje się coraz częściej w przemyśle

transportowym do wytwarzania elementów samochodowych, w wagonach kolejowych, jak również w zastosowaiach wojskowych, budowlanych, jako panele sufitowe, podłogowe, do opakowań i innych produktów powszechnego użycia. Szerokie możliwości zastosowania tych kompozytów zwłaszcza w budownictwie i transporcie zmuszają do wprowadzania odpowiednich zabezpieczeń przed ogniem**. Zainteresowanie tymi kompozytami ostatnio wzrasta również w przemyśle lotniczym i morskim, gdzie przepisy przeciwpożarowe są bardziej rygorystyczne niż w sektorze motoryzacyjnym**.

Dobór odpowiednich środków ogniochronnych pozwala zakwalifikować łatwo zapalne zazwyczaj kompozyty do materiałów trudno zapalnych i rozszerzyć zakres ich stosowania. W wyniku użycia środków ogniochronnych można wydłużyć czas potrzebny do zapalenia kompozytu, ograniczyć lub wyeliminować płomieniową fazę spalania, zmniejszyć szybkość wydzielania ciepła oraz powierzchniowego rozprzestrzeniania płomieni a także wyeliminować niebezpieczne wykraplanie. W monografii pt. *„Fire Retardant Materials" w* rozdziale pt. *"Natural Polymers Wood and Lignocellulosic*", przedstawiłam razem prof. dr Ryszardem Kozłowskim palność naturalnych polimerów, drewna i materiałów lignocelulozowych, mechanizmy działania środków ogniochronnych oraz strategie uniepalniania tych materiałów.[17] (załącznik 8)

Tak jak istnieje wiele publikacji dotyczących badań nad właściwościami fizycznymi i sposobem wytwarzania biokompozytów, tak **niewiele jest doniesień literaturowych dotyczących palności i ich uniepalniania.** W 2005 roku Matko i inni [18] donosili, że stabilność termiczna i odporność ogniowa biokompozytów nie były prawie wcale badane. Następnie w latach 2007 i 2008, Hapuarachchi i inni[19] również stwierdzili, że przeprowadzono jedynie niewiele badań nad zachowaniem kompozytów wzmacnianych włóknami naturalnymi w czasie pożaru.

Środki ogniochronne w moich badaniach były wprowadzane bezpośrednio na powierzchnię włókien lub do polimeru. **Opracowanie sposobu aplikacji i dobór odpowiednich środków ogniochronnych uzależniony był od rodzaju kompozytu oraz dotychczasowych moich doświadczeń w tym zakresie**. Skuteczne zabezpieczenie związane było z wprowadzeniem do kompozytu środków uniepalniających we właściwy sposób i w niezbędnej ilości.

Istnieje również wiele wad zastosowania włókien naturalnych do kompozytów, między innymi są nimi niska kompatybilność z hydrofobowymi matrycami polimerowymi, wrażliwość termiczna w temperaturze procesów mieszania oraz absorpcja wilgoci. **Aby poprawić przyczepność między hydrofilowymi włóknami a hydrofobową matrycą, włókna były zazwyczaj powierzchniowo modyfikowane lub dodawałam do matrycy polimerowej kompatybilizatory** i również badałam ich wpływ na palność. Badania związane z tymi problemami oprócz uniepalniania, były również prowadzone w kierowanych i realizowanych przeze mnie projektach badawczych.

b.2. Cel i zakres pracy

Celem naukowym moich badań było poznanie opisanego w osiągnięciu naukowym, zawartym w cyklu wymienionych publikacji, wpływu rodzaju i sposobu przygotowania surowca lignocelulozowego, rodzaju wzmocnienia, zastosowanych metod uniepalniania, zastosowanych promotorów adhezji i innych dodatków na palność materiałów kompozytowych o osnowie z różnych polimerów. W badaniach przedstawiłam jak poszczególne składniki ulegają degradacji termicznej i jak najlepiej zmodyfikować te materiały, aby charakteryzowały się podwyższoną odpornością termiczną bez zmiany ich właściwości fizyko-mechanicznych.

Badania te miały również aspekt utylitarny, gdyż palność jest jednym z ważnych parametrów ograniczających często zastosowanie kompozytu. Wiedza na temat palności kompozytów wzmacnianych włóknami naturalnymi oraz metod stosowanych do poprawy ich uniepalniania są niezbędne aby zapewnić możliwość użycia tych materiałów w wielu gałęziach przemysłu.

b.3. Omówienie uzyskanych wyników

W publikacji [A] zaprezentowałam istniejący stan wiedzy w zakresie palności kompozytów wzmacnianych włóknami naturalnymi oraz przedstawiłam sposoby obniżenia ich palności.

Kompozyt jest materiałem, który zawiera co najmniej dwa różne komponenty o różnych właściwościach, wyraźnie oddzielone jeden od drugiego. Komponenty kompozytu tworzą go przez udział w całej objętości w taki sposób, że ma właściwości lepsze w stosunku do komponentów użytych osobno. Włókna naturalne są odpowiednimi surowcami do produkcji szerokiej gamy materiałów kompozytowych do różnych zastosowań. Włókna te są używane do wzmacniania tworzyw termoplastycznych, termoutwardzalnych lub naturalnych polimerów. Właściwości fizyczne i mechaniczne wybranych włókien naturalnych różnią się od właściwości włókien szklanych.

Włókna naturalne można podzielić, pod względem pochodzenia, na włókna otrzymywane z roślin, zwierząt i pochodzenia mineralnego. Włókna roślinne można podzielić w zależności od miejsca, z którego pochodzą w roślinie, na włókna łykowe (np. len, konopie, ramia), włókna z liści (np. sizal, abaka), włókna z nasion (np. bawełna), z owoców oraz z drzew i traw. Spośród włókien roślinnych, włókna juty, ramii, lnu i sizalu są najczęściej wykorzystywane do kompozytów.

Zaprezentowałam również rodzaje polimerów, które mogą być użyte do wytwarzania kompozytów. Ze względu na typ polimeru i w konsekwencji na metody technologiczne wytwarzania, rozróżnia się polimerowe kompozyty termoutwardzalne, termoplastyczne oraz biopolimery. Obecnie wytwarza się materiały kompozytowe praktycznie z użyciem

wszystkich produkowanych polimerów termoutwardzalnych i termoplastycznych, jednak ich udział jest bardzo różny. **Kompozyty zawierające włókna naturalne lub inne surowce lignocelulozowe i syntetyczne niebiodegradowalne polimery (PE, PP, PS itp.) nazywane są biokompozytami**. Biokompozyty, w których oba składniki są naturalne, nazywa się często „zielonymi kompozytami" i są najbardziej przyjazne środowisku. Włókna naturalne, w porównaniu z włóknami sztucznymi charakteryzują się na ogół mniejszą gęstością, stosunkowo dobrą wytrzymałością, biodegradowalnością, a ponadto są tańsze. Biokompozyty jako materiały przyjazne środowisku mają szansę przyczynić się do rozwiązania problemów ekologicznych, przynajmniej częściowego.[20] (załącznik 8)

Właściwości włókien naturalnych wynikają głównie z ich budowy i składu chemicznego. Włókna roślinne to trójwymiarowe „naturalne kompozyty polimerowe" zbudowane z szeregu różnych związków organicznych. Głównymi związkami wielkocząsteczkowymi występujących we włóknach roślinnych są: celuloza, hemiceluloza, lignina, pektyny, woski i tłuszcze. Im bardziej równolegle do osi ułożone są mikrofibryle celulozy, tym wyższa jest wytrzymałość włókna. Większość włókien roślinnych ma widoczną w przekroju budowę porowatą, która jest czynnikiem ułatwiającym przesycanie ich polimerami.[21] (załącznik 8) Napełniacze lignocelulozowe są surowcem odnawialnym, są tanie i w całości ulegają biodegradacji. Powodują one również zmniejszanie wydzielania CO_2 do atmosfery a wytworzone z ich udziałem kompozyty spełniają założenia tzw. „zielonej chemii". Rośliny, takie jak bawełna, len, konopie, juta, sizal, kenaf, ananas, ramia, bambus, itd., jak również drewno, stosowane od wieków jako źródła włókien lignocelulozowych, są coraz częściej stosowane jako wzmocnienia kompozytów. Ich dostępność, odnawialność, niska gęstość i cena, a także zadowalające właściwości mechaniczne są atrakcyjną ekologiczną alternatywą dla włókna szklanego, węglowego i włókien sztucznych wykorzystywanych do produkcji kompozytów. [22,23]

Palność kompozytu różni się od właściwości materiałów składowych, a czynniki takie jak struktura kompozytu, adhezja pomiędzy włóknami a matrycą, rodzaj polimeru stanowiącego matrycę oraz rodzaj włókna – wszystko to odgrywa kluczową rolę decydującą o palności kompozytu.

Wszystkie polimery używane do wytwarzania kompozytów są palne. W wysokich temperaturach polimery ulegają rozkładowi termicznemu. Początkowo wytwarza się wysoka temperatura, dym oraz substancje lotne. Te ostatnie składają się z mieszanki łatwopalnych substancji lotnych takich jak monomery, węglowodory, tlenek węgla oraz niepalnych lotnych gazów m.in. dwutlenku węgla. Rzeczywista ilość wytworzonych substancji lotnych zależy od właściwości chemicznych polimeru. Wytworzone łatwopalne substancje lotne wchodzą w kontakt z tlenem tworząc wysoce reaktywne rodniki wodorowe i wodorotlenowe, które pociągają za sobą dalszy rozkład termiczny i spalanie polimeru. Niektóre polimery mogą ulec zupełnemu rozpadowi podczas termicznego rozkładu, podczas gdy inne mogą tworzyć zwęglone lub nieorganiczne pozostałości. Produkty rozkładu termicznego, jego tempo i

mechanizmy zależą nie tylko od składu chemicznego polimeru, ale również od jego właściwości fizycznych.[24] Właściwości fizyczne, takie jak temperatura zeszklenia, topnienia i rozkładu mają wpływ na procesy rozkładu termicznego, ponieważ w tych temperaturach polimer przechodzi przez zmianę fazy, co powoduje zmiany we właściwościach fizycznych, takich jak przewodnictwo cieplne, lepkość i gęstość. W przypadku wielu termoutwardzalnych polimerów aromatycznych temperatura rozkładu jest niższa niż temperatura topnienia, tak więc wynikające z tego procesu przemiany fizyczne poprzedzające rozkład są minimalne. [14]

Indeks tlenowy (LOI) jest używany często do zobrazowania porównywalnej palności różnych polimerów, gdzie według parametrów badanych testem LOI, polimer z wyższą wartością LOI charakteryzuje się niższą palnością od polimeru z niższą wartością LOI. Najniższe LOI i HRR_{max} ma polipropylen i polietylen i należą one do polimerów łatwopalnych najwyższe LOI ma polichlorek winylu i polyimid, tak więc charakteryzują się one najniższą palnością i równocześnie najniższą szybkością wydzielania ciepła HRR_{max}. Spośród wartości LOI przedstawionych w publikacji w Tabeli 1, polichlorek winylu PCV, przy wartości LOI na poziomie 23–45, wydawałby się odpowiednim do zastosowania jako matryca polimerowa z punktu widzenia palności. Jednakże, kiedy PCV pali się, powstaje ciężki dym i korodujący chlorowodór, a to wyklucza użycie tego polimeru jako matrycy do kompozytów przeznaczonych do budowy statków i samolotów. Należy pamiętać, że indeks tlenowy LOI jako miara palności polimeru musi być traktowany z ostrożnością, ponieważ w sytuacji prawdziwego pożaru, czynniki takie jak niski dostęp tlenu i wyższa prędkość i temperatura powietrza niż ta występująca przy badaniu LOI wg normy ASTM D-2863 mogą wpłynąć na LOI polimeru[25]. Dodatkowo, powiązanie pomiędzy LOI a pozostałymi parametrami ogniowymi, takimi jak szybkość wydzielania ciepła (HRR), gęstość dymu i innymi jest niewielkie. [26]

Włókna naturalne nie są termoplastyczne i jako takie temperatura ich rozkładu (pyrolizy) jest niższa niż ich temperatura zeszklenia i/lub topnienia[27]. W odróżnieniu od włókien białkowych np. wełny, włókna roślinne mają niską odporność termiczną – bawełna ma indeks tlenowy na poziomie 18–20, wełna ma LOI na poziomie 25.[14]

Rozkład termiczny włókien roślinnych składa się z szeregu procesów w tym: desorpcji wchłoniętej wody, sieciowania łańcuchów celulozowych z przejściem wody aż do powstania dehydrocelulozy, rozkładu dehydrocelulozy i powstania zwęglenia i substancji lotnych, wytworzenia się lewoglukozanu i jego rozpadu na palne i niepalne substancje lotne i gazy, smołę i zwęglenie. [28, 29] Termostabilność włókien naturalnych zależy od składu chemicznego włókien.

Badałam rozkład termiczny włókien łykowych i włókien pochodzących z liści. W publikacji przedstawiłam przykład TGA dwóch włókien naturalnych łykowych, konopi i lnu o zawartości ligniny 2-5% w porównaniu do włókien pochodzących z liści cabuya i abaka o 7-13% zawartości ligniny. Zaobserwowałam, że wszystkie włókna zaczęły ulegać degradacji przy około 230^0C. Przebieg krzywych był podobny, z wyjątkiem tego, że proces rozkładu włókien łykowych był jednoetapowym procesem, natomiast włókien liściowych

dwuetapowym. W niższej temperaturze (230-280^{0}C) wykazany został rozkład hemicelulozy a wyższej (280-300^{0}C) rozkład ligniny. Rozkład celulozy zachodzi w temperaturze pomiędzy 260^{0}C a 350^{0}C i prowadzi do wytworzenia się palnych substancji lotnych i gazów, niepalnych gazów, smoły oraz niewielkiego zwęglenia.[30,31] Wysoka zawartość celulozy zwykle zwiększa palność włókien. Hemiceluloza rozpada się w temperaturze pomiędzy 200^{0}C a 260^{0}C ale tworzy więcej niepalnych gazów i mniej smoły niż celuloza. Lignina rozpoczyna rozkład od około 160^{0}C i proces ten trwa aż do temperatury około 400^{0}C. W niższych temperaturach stosunkowo słabe wiązania ulęgają zerwaniu, podczas gdy w wyższej temperaturze zachodzi rozszczepienie wiązań w łańcuchach aromatycznych ligniny. Lignina przyczynia się bardziej do wytworzenia się zwęglenia niż zarówno celuloza i hemiceluloza. Tak więc, w oparciu tylko o skład chemiczny można stwierdzić, że włókno kokosowe z niską zawartością celulozy (36–43%) i wysoką ligniny (41–45%), oraz włókno z drzew liściastych z niską zawartością celulozy (38–49%), wysoką ligniny (23–30%), oraz hemicelulozy (19–26%) charakteryzuje się niższą palnością niż na przykład bawełna, która ma bardzo wysoką zawartość celulozy (85–90%). [14, 32].

Oprócz składu chemicznego, struktura włókna również odgrywa rolę w jego palności.[32,33] W przypadku włókien celulozowych w szczególności, wyższe poziomy krystalizacji przynoszą w rezultacie wyższe poziomy lewoglukozanu w trakcie pyrolizy, a co za tym idzie zwiększoną palność. Wyższa temperatura zapłonu, z drugiej strony, również wynika z wyższej krystalizacji, ponieważ więcej energii (energii aktywującej) potrzeba do rozłożenia struktury krystalicznej. Przykładowo, energia aktywacyjna celulozy amorficznej wynosi około 120 kJ/mol, podczas gdy dla krystalicznej bawełny i ramii wynosi około 200 kJ/mol.[42] Stopień polimeryzacji oraz ułożenie fibryli również wpływają na palność włókien. Większa orientacja (ułożenie) lub wyższy stopień polimeryzacji dają niższą pyrolizę. Katsoulis i inni [34,32] wiążą wysoką stabilność termiczną ramii, w porównaniu z bawełną, z jej bardzo wysoką orientacją (uporządkowaniem), gdyż zarówno stopień polimeryzacji jak i krystalizacji obu włókien jest podobny. Ułożenie decyduje o ilości tlenu penetrującego w głąb włókien – im jest ona wyższa, tym niższa jest przepuszczalność włókien dla tlenu. [32] Włókno z niską krystalizacją i wysokim stopniem polimeryzacji i ułożenia będzie zatem, z punktu widzenia palności, najlepszym materiałem do użycia jako wzmocnienie w materiałach kompozytowych.

Palność włókien badałam również metodą kalorymetru stożkowego przy promieniowaniu 35kW/m^2. Włókna lnu i konopi wykazały niższą szybkość uwalniania ciepła HRR i ubytku masy MLR w porównaniu z włóknami pochodzącymi z liści abaka i cabuya. Włókna lnu i konopi wykazały również niższą szczytową wartość HRR i niższą szybkość utraty masy MLR.

Dodatek włókien naturalnych do polipropylenu PP powoduje obniżenie szybkości wydzielania ciepła HRR, wraz ze wzrostem zawartości włókien maleje HRR. Szybkość wydzielania ciepła HRR zależy od rodzaju surowca lignocelulozowego. Różne włókna przy

30% zawartości w kompozycie obniżają HRR w sposób bardzo podobny. Krzywe te charakteryzują się dwoma pikami HRR. Pierwszy to moment zapłonu kompozytu, później tworząca się warstwa zwęglenia izoluje kompozyt przed dostępem tlenu i spowalnia spalanie, w końcu następuje ponowne zapalenie charakteryzujące się drugim pikiem.

Obniżenie palności kompozytów może być prowadzone poprzez stosowanie strategii, które obejmują obniżanie palności matrycy i/lub wzmocnienia z włókien i/lub kompozytu jako całości. Istnieje szereg bieżących artykułów i przeglądów literatury, które przytaczają pogłębione informacje na temat stanu badań i rozwiązań w zakresie uniepalniania i stosowania wypełniaczy mineralnych do uniepalniania polimerów, na przykład na temat uniepalniaczy opartych na związkach fosforowych[35] oraz bezhalogenowych uniepalniaczy w tym nanokompozytów[36], wypełniaczy mineralnych[37,38] oraz specjalnych uniepalniaczy dla konkretnych polimerów takich jak poliolefiny [39], polistyreny[40] oraz polichlorki winylu[41]. Badana jest także odporność na ogień materiałów tekstylnych[42,43,], w tym włókien naturalnych, a także kompozytów.[44,45,46]

Ostatnio przeglądu literatury na temat palności kompozytów wzmacnianych włóknami naturalnymi i strategiami ich uniepalniania dokonali Kandola[47] oraz Chapple i Anandjiwala.[48]. W publikacjach tych w wielu miejscach cytowane są moje prace. Wiele strategii uniepalniania tych materiałów zostało zaadoptowanych z uniepalniania polimerów termoplastycznych i termoutwardzalnych oraz materiałów tekstylnych.

Wyniki badań palności kompozytów polimerowych na bazie polipropylenu wzmacnianego odpadowymi surowcami lignocelulozowymi (paździerze lniane i konopne). przedstawiłam w **publikacjach [B, C, D]**. Stwierdziłam, że znacznie lepszą charakterystykę pożarową mają kompozyty wzmacniane paździerzami konopnymi i lnianymi w porównaniu z czystym polipropylenem. Szybkość wydzielania się ciepła HRR malała wraz ze wzrostem zawartości paździerzy. W przypadku maksymalnej szybkości wydzielania ciepła HRR_{max} zaobserwowałam, że dodatek paździerzy w ilości 30% spowodował redukcję jej wartości o prawie 70%. Również średnia szybkość ubytku masy MLR_{av} malała wraz ze wzrostem zawartości paździerzy w kompozycie, co jest zjawiskiem niezwykle korzystnym z punktu widzenia zachowania się materiału w warunkach pożarowych. Chociaż kompozyty na bazie PP i paździerzy, zarówno lnu i konopi, wraz ze wzrostem ich zawartości w kompozycie zapalały się znacznie wcześniej niż PP, to takie niezwykle istotne parametry, jak średnie całkowite wydzielone ciepło THR i efektywne ciepło spalania HOC uległy obniżeniu**. Krzywa HRR dla tego kompozytu zbliżała się do charakterystyki materiałów lignocelulozowych.**

Celem dalszych moich badań było poznanie wpływu modyfikacji chemicznej materiałów lignocelulozowych w kierunku polepszenia ich adhezji do polimeru oraz uaktywnienia środków ogniochronnych na powierzchni w kierunku zwiększenia ich stabilności termicznej. Dobór termoplastów, które mogą stanowić matrycę tworzyw wzmacnianych za pomocą materiałów lignocelulozowych, jest ograniczony, gdyż po przekroczeniu temp. 230°C następuje ich termiczna degradacja. Zastosowanie odpowiednich

modyfikacji materiałów lignocelulozowych w kierunku ich uniepalnienia zwiększa ich termiczną stabilność i przesuwa temperatury pirolizy w kierunku wyższych temperatur.

W celu zwiększenia stabilności termicznej paździerzy zaimpregnowałam je środkiem ognioochronnym (FR) opracowanym w IWN. Środek ten (FR) otrzymałam w procesie **polikondensacji krzemianów z polifosforanami mocznika i związków borów**. **Stwierdziłam, że w wyniku użycia środków ogniochronnych do impregnacji paździerzy wzmacniających polimer zmniejszyła się również szybkość wydzielania ciepła [HRR] oraz ubytku masy z kompozytów**. Impregnacja ogniochronna paździerzy nie wpływała w sposób znaczący na czas zapłonu kompozytów, jednakże powodowała dalsze obniżenie szybkości wydzielania ciepła HRR_{max} o ok. 30%. **Również inne parametry palności kompozytów z paździerzami FR jak średnia MLR, THR czy HOC wykazywały niższe wartości od kompozytów wzmacnianych paździerzami bez modyfikacji chemicznej i ogniochronnej**. Wyniki badań dymotwórczości SEA badanych kompozytów oraz PP wykazały niższą dymotwórczość dla kompozytów z paździerzami niemodyfikowanymi. Modyfikacja chemiczna i ogniochronna podwyższała dymotwórczość kompozytów, należy jednak podkreślić, że wartości te są niższe od SEA samego polipropylenu. Wyniki emisji CO i CO_2 badanych kompozytów nie wykazały istotnych różnic w wartościach.

W celu uaktywnienia środków ogniochronnych na powierzchni materiałów oraz lepszej adhezji paździerzy z polimerami poddałam je wstępnej modyfikacji chemicznej w procesie acetylacji. Modyfikacja chemiczna (acetylacja) paździerzy poprawiała adhezję do polimeru co jest widoczne na zdjęciach skaningowych SEM. W przeprowadzonych badaniach wykazałam, że zastosowanie do wzmocnienia kompozytów na bazie PP modyfikowanych chemicznie i ogniochronnie paździerzy zarówno lnianych, jak i konopnych spowodowało dalsze obniżenie palności kompozytów. **Dodatek zmodyfikowanych paździerzy nawet w małej ilości (5%) powodował zdecydowaną redukcję tak istotnych parametrów, jak maksymalna szybkość ubytku ciepła HHR_{max} i szybkość ubytku masy MLR. Modyfikacja paździerzy poprawiła również ich adhezję do matrycy polimerowej**.

W projekcie pt.: *„Nowe przyjazne dla środowiska kompozyty polimerowe z wykorzystaniem surowców odnawialnych*" wykonywałam badania nad otrzymaniem kompozytów z polietylenu z napełniaczami naturalnymi. **Celem moich badań było zbadanie wpływu składu oraz technologii wytwarzania na właściwości fizyko-mechaniczne termoplastycznych kompozytów z napełniaczami i wzmocnieniami naturalnymi na osnowie polietylenu. W celu zwiększenia adhezji surowców lignocelulozowych do polimeru PEHD zastosowałam Polybond w postaci mikrogranulek szczepionych bezwodnikiem maleinow**y. **[Publikacja E]** W badaniach do wzmacniania kompozytów stosowałam włókna lniane i konopne o długości 3 i 5 mm oraz paździerze lniane i konopne o wielkości cząstek 1 i 3 mm w ilościach 20 i 30 % wagowych. Zauważyłam, że użycie krótkich włókien lnianych i konopnych do wzmocnienia kompozytu na osnowie polietylenu, obniżyło o kilkanaście procent wytrzymałość na rozciąganie, przy jednoczesnym znacznym

wzroście wartości modułu sprężystości. Znaczna ilość zastosowanych surowców naturalnych obniżyła także wydłużenie przy zerwaniu kompozytów. Znaczną poprawę właściwości mechanicznych zaobserwowałam w przypadku kompozytów z 5% udziałem kompatybilizatora (PB). Wpływ PB szczególnie widoczny jest w przypadku kompozytu z krótkim włóknem lnianym, którego wytrzymałość na rozciąganie przewyższyła wytrzymałość polietylenu. Zastosowanie włókien zarówno w ilości 20 jak i 30% wagowych praktycznie nie zmniejszyło wytrzymałości na rozciąganie kompozytów, w stosunku do czystego polietylenu. Zaobserwowałam także wzrost modułu sprężystości. Zastosowanie PB w ilości 5% wpłynęło na wzrost wytrzymałości na rozciąganie kompozytów z włóknem lnianym oraz zwiększenie modułu sprężystości przy rozciąganiu kompozytów. Także wydłużenie przy zerwaniu było korzystniejsze w przypadku kompozytów z PB.

Ten korzystny wpływ PB na właściwości mechaniczne kompozytów potwierdzają obrazy struktury kompozytów wykonane mikroskopem elektronowym. Na zdjęciu SEM kompozytu bez PB zaobserwowałam puste przestrzenie pomiędzy powierzchnią włókna, a osnową polimerową, co miało bezpośredni wpływ na wytrzymałość mechaniczną, osłabiające kompozyt. Patrząc na zdjęcie kompozytu z PB widać, jak osnowa polimerowa ściśle przylega do powierzchni włókna, tworząc zwarty materiał.

Zastosowanie napełniaczy naturalnych w postaci rozdrobnionych paździerzy lnianych i konopnych bez zastosowania kompatybilizatora wpłynęło na pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie i znacznie obniżyło wydłużenie przy zerwaniu. Napełniacze naturalne znacznie podwyższyły jednak moduł sprężystości przy rozciąganiu. Zastosowanie Polybondu w ilości 3% wagowych doprowadziło do osiągnięcia wartości wytrzymałości na rozciąganie zbliżonych do czystego PEHD.

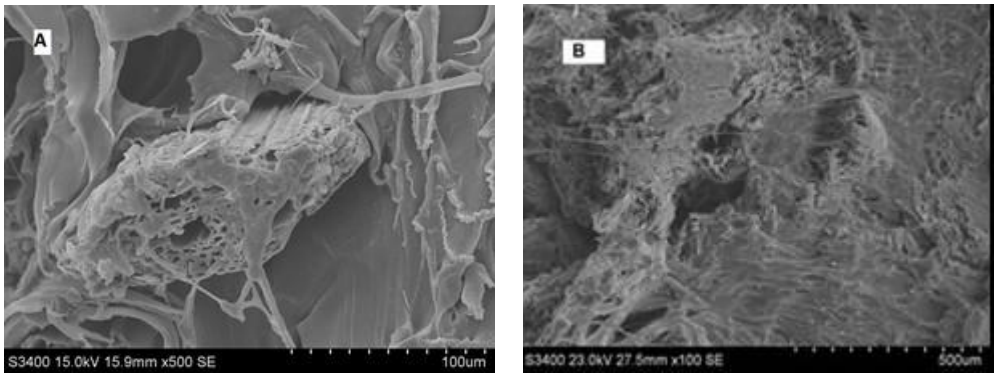
Wytwarzanie kompozytów na bazie HDPE, skrobi kukurydzianej woskowej i napełniaczy naturalnych, polegało na wprowadzeniu skrobi do przygotowanych uprzednio kompozytów na bazie HDPE i paździerzy lnianych i konopnych.

Zastosowane włókna i paździerze oraz dodatek polepszający adhezję pomiędzy osnową polimerową i napełniaczem, pozwoliły na uzyskanie kompozytu o znacznym (30%) udziale surowców naturalnych przy zachowaniu porównywalnej wytrzymałości na rozrywanie z wyjściowym polietylenem.

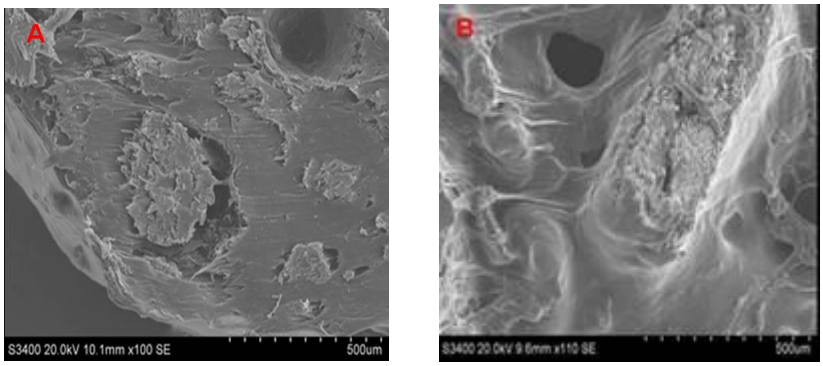
Kompozyty na bazie HDPE, skrobi termoplastycznej i paździerzy lnianych oraz paździerzy konopnych, wykazują nieznacznie niższą wytrzymałość na rozciąganie po wprowadzeniu skrobi niż kompozyty wejściowe, natomiast wartość modułu sprężystości kompozytów zawierających skrobię wzrasta ze wzrostem jej zawartości. Wydłużenie względne w analizowanych biokompozytach maleje po wprowadzeniu skrobi i zmniejsza się ze wzrostem jej zawartości w kompozycie, w stosunku do osnowy jest ono od 30 do około 50 razy mniejsze.

Dodatkowo w projekcie [11] w ramach prac własnych badałam jaki wpływ mają kompatybilizatory na palność kompozytów. **Określiłam wpływ kompatybilizatorów na palność kompozytów na bazie polipropylenu iPP i polietylenu PET wzmacnianych naturalnymi wypełniaczami lignocelulozowymi.**

Zastosowanie kompatybilizatora w postaci bezwodnika maleinowego w kompozytach PP/PE- g-Mah skutecznie poprawiło przyczepność między matrycą polimerową i naturalnym wypełniaczem (rys. 2, 3).

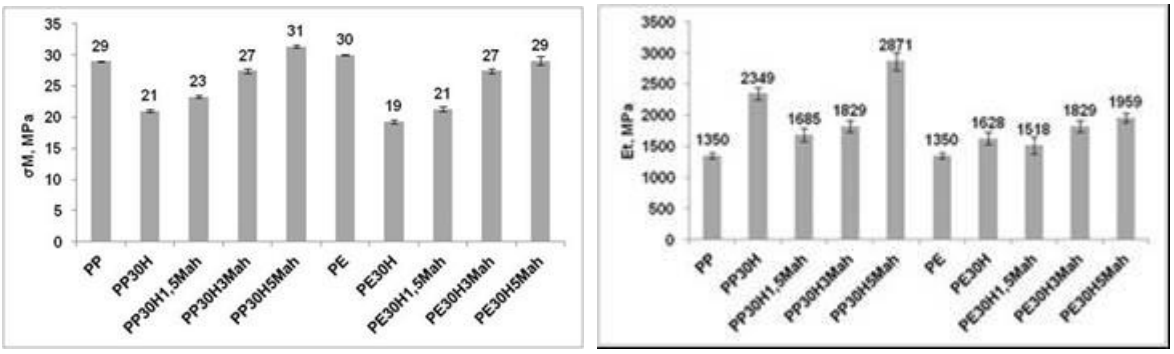


Rys.2 Obrazy mikrostruktury PEHD z 30% zawartością rozdrobnionych paździerzy konopnych A.) bez udziału kompatybilizatora (500x), B.) z 5% udziałem kompatybilizatora (500x)

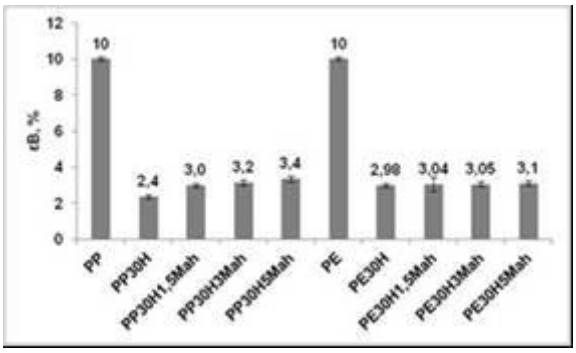


Rys.3 Obrazy mikrostruktury PP z 30% zawartością rozdrobnionych paździerzy konopnych .A.) bez udziału kompatybilizatora (500x), B.) z 5% udziałem kompatybilizatora (500x)

Zastosowanie kompatybilizatora poprawiło również właściwości mechaniczne kompozytu PP/PE z paździerzami konopnymi. (rys. 3)



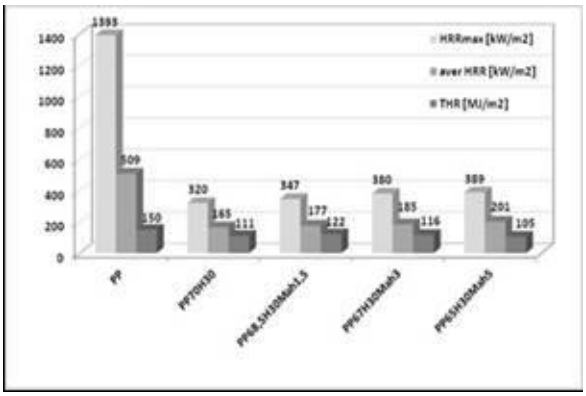
A/ B/



C/

Rys 4. A/ Wytrzymałość na rozciąganie, B/ Moduł sprężystości kompozytów oraz C/ wydłużenie względne kompozytów PP/konopie and PE/konopie z PP/PE-g-Mah z udziałem kompatybilizatora

Za podstawowy i najważniejszy parametr w badaniach palności uważana jest szybkość wydzielania ciepła HRR. Badania palności materiałów na kalorymetrze stożkowym i mikrokalorymetrze pirolizy i spalania są powszechnie uznanymi metodami dającymi dokładne i powtarzalne wyniki tych właściwości. Dostarczają one dla każdego testowanego materiału z pojedynczego testu szereg danych fizycznych określających właściwości materiałów, pozwalają na szczegółową ocenę zachowania się różnych materiałów pod wpływem wysokiej temperatury a także ocenę wpływu różnych dodatków modyfikujących te materiały na ich charakterystykę pożarową. Zasada działania i analizy uzyskiwanych danych w obu metodach oparta jest na podstawowej regule kalorymetrii, która zakłada, że „na kilogram tlenu zużytego przez palący się materiał organiczny wydziela się 13.1 MJ energii". Stężenie tlenu oraz szybkość przepływu gazów spalinowych stosuje się do określenia ubytku tlenu związanego z procesem spalania i na podstawie tych pomiarów określa się szybkość wydzielania ciepła.



Rys 5. Całkowite wydzielone ciepło [THR], średnia szybkość wydzielania ciepła [aver HRR], maksymalna szybkość wydzielania ciepła [peak HRR] z kompozytów PP/konopie oraz PE/konopie z kompatybilizatorem PP/PE-g-Mah.

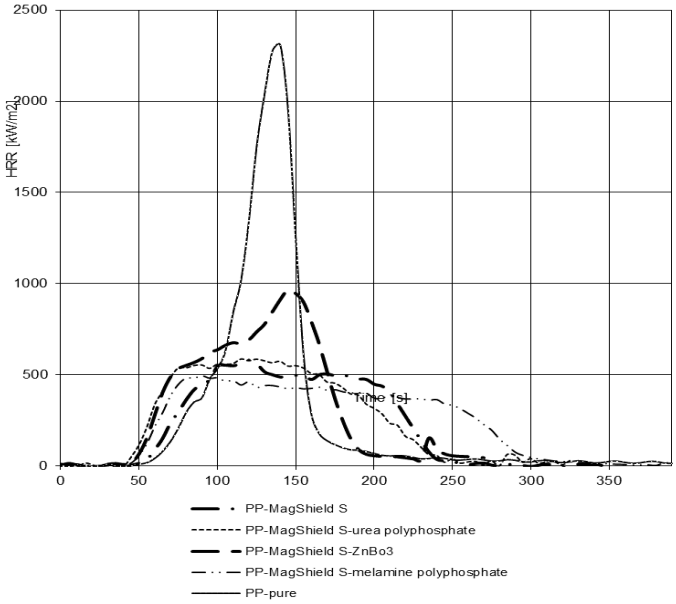
Stwierdziłam, że szybkość wydzielania ciepła (HRR), rozkład termiczny oraz szybkość spalania (MLR) kompozytów zależą od zawartości paździerzy i środka poprawiającego przyczepność. Najbardziej widocznym efektem dodania środka jest pik HRR oraz średnia szybkość wydzielania ciepła (HRR aver). Wyższe piki HRR wykazał kompozyt z polietylenu z paździerzami konopnymi i bezwodnikiem maleinowym Mah w porównaniu do kompozytu polipropylenowego z paździerzami konopnymi z bezwodnikiem maleinowym Mah. Może to być spowodowane wyższą zawartością bezwodnika maleinowego w PE-g-Mah. W przypadku kompozytów z 30% udziałem napełniacza naturalnego korzystniejsze wartości szybkości wydzielania ciepła HRR wykazują kompozyty z niższą zawartością kompatybilizatora. Różnice te są mniej widoczne w przypadku kompozytów napełanianych paździerzami lnianymi. Wyniki przedstawiałam na międzynarodowej konferencji „14th European Meeting on Fire Retardant Polymers" w Lille, we Francji. [49]]

Polipropylen jest polimerem o ogromnym znaczeniu dla sektora przemysłowego z powodu swojej niskiej gęstości, wysokiej odporności na wodę i chemikalia, łatwości przetwarzania oraz faktu, że jest jednym z najbardziej opłacalnych ekonomicznie polimerów dostępnych obecnie. Jest on wykorzystywany w licznych zastosowaniach od włóknin po wyroby dla przemysłu motoryzacyjnego. Jak większość syntetycznych polimerów, polipropylen jest palny. Zatem dodawanie środka opóźniającego palenie (FR) jest podstawowym wymaganiem, jeżeli chcemy otrzymać kompozyt na bazie polipropylenu z odpowiednią odpornością ogniową. Komercyjnie dostępne środki uniepalniające – zarówno wodorotlenek glinu (ATH), jak i dodatki zawierające halogeny są wysoko efektywne. Działanie sprawdzone na wielu rodzajach tworzyw jest skuteczne, ale ma szereg wad. Wymagane znaczne napełnienie pogarsza mechaniczne właściwości polimeru i negatywnie wpływa na jakość wyrobu. Niechęć do halogenowanych antypirenów wynika również z obawy przed niekorzystnym oddziaływaniem na środowisko.

Biorąc pod uwagę moje doświadczenia w zastosowaniu i wiedze o mechanizmach działania środków pęczniejących.[1-6,61-65] do uniepalnienia polipropylenu w badaniach przedstawionych w publikacji Kozłowski, Władyka-Przybylak, Garbarczyk [50] zastosowałam układy pęczniejące, w których w skład wchodził pentaerythritol, polifosforan melaminy, polifosforan mocznika, oraz boran cynku z wodorotlenkiem magnezu MagShield o powierzchni zmodyfikowanej silanami. **Zaobserwowałam, że wraz ze wzrostem zawartości wodorotlenków magnezu MagShield niezależnie od ich rodzaju zdecydowanie obniża się HRR szybkość wydzielania się ciepła.** Pik HRR_{max} obniżył się z wartości 2300 kW/m^2 dla PP czystego do około 450 kW/m^2 w przypadku PP z dodatkiem 40% MagShield. Zauważyłam również, że polipropylen zabezpieczony Magshield spalał się z mniejszą intensywnością, krzywe HRR przesunięte były w kierunku dłuższych czasów. Nie zaobserwowałam wyraźnych różnic w przebiegu krzywych przy zawartości MagShield od 30%, 35% i 40%. Zawartość 20% MagShield jest również efektywna, przy czym widoczny jest jeszcze pik HRR a PP nie wykazuje okresu stabilizacji szybkości wydzielania ciepła. $HRR_{śr}$ w 180s od momentu zapłonu

próbek wykazywał tę samą tendencję; różnica w wartościach $HRR_{śr}$ w 180s była niewielka dla próbek zawierających powyżej 30 % MagShield w porównaniu z próbkami z dodatkiem 20%. Porównując szybkość ubytku masy MLR oraz szybkość wydzielania ciepła HRR zaobserwowałam, że wraz ze wzrostem szybkości ubytku masy wzrasta również szybkość wydzielania ciepła przy czym MLR zachodzi wcześniej, a mianowicie już w 10s i po dalszych 40s zaczyna dopiero wydzielać się ciepło. MagShield wpływał również na obniżenie całkowitego ciepła spalania THR oraz efektywnego ciepła spalania HOC i wpływ ten rósł wraz ze wzrostem ilości wprowadzanego MagShield do PP.

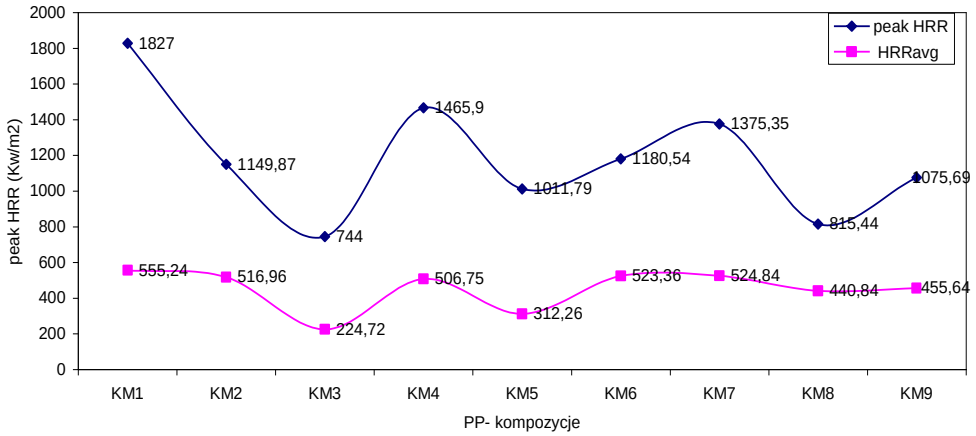
Przede wszystkim zaobserwowałam różny wpływ związków powodujących pęcznienie na szybkość wydzielania się ciepła z PP zawierającego MagShield w zależności od ich rodzaju. I tak, mieszanina z boranem cynku zdecydowanie zwiększała szybkość wydzielania się ciepła HRR i zaobserwowałam wyraźny pik HRR_{max}. Ponadto czas spalania kompozytu z tym związkiem był zdecydowanie najkrótszy. Niewielką różnicę w HRR zauważyłam dla kompozytu PP z MagShield w porównaniu z kompozytem zawierającym obok MagShield również polifosforan mocznika. **Najlepszy efekt w obniżeniu szybkości wydzielania się ciepła HRR uzyskałam dla kompozytu zawierającego polifosforan melaminy**. HRR wykazywał najniższe wartości, poza tym po osiągnięciu HRR_{max} ciepło wydzielało się ze stałą szybkością w znacznie dłuższym czasie w porównaniu z pozostałymi kompozytami. Świadczy to o wysokiej skuteczności tego związku w działaniu przeciwogniowym. Najlepsze rezultaty otrzymałam stosując w układach pęczniejących polifosforan melaminy z wodorotlenkiem magnezu. Najsłabszy efekt wykazywał boran cynku.



Rys.6 Szybkość wydzielania ciepła HRR dla PP uniepalnionego wodorotlenkiem magnezu MagShield z układami pęczniejącymi

W dalszych badaniach skoncentrowałam swoją uwagę na uniepalnieniu polipropylenu poprzez otrzymywanie nanokompozytu. Nanokompozyty polimerowe stanowią nowy kierunek badań w dziedzinie uniepalniania polimerów i oferują znaczące korzyści w stosunku do tradycyjnych środków ogniochronnych, które często wymagają znacznego napełniania polimeru, co z kolei negatywnie wpływa na jakość wyrobu. **Nanokompozyty polimerowe, w odróżnieniu od tradycyjnych środków ogniochronnych, wymagają relatywnie niskiego napełnienia**. W roli modyfikatorów występują warstwowe krzemiany organiczne (organoclays). Poprawa odporności na działanie ognia to efekt powierzchniowej struktury zwęglenia, które powoduje izolację termiczną polimeru oraz opóźnia powstawanie i emisję gazów podczas spalania. Utworzenie nanokompozytu jest możliwe, jeśli krzemian jest interkalowy przez polimer. Jednym z pierwszych nanonapełniaczy, który osiągnął sukces technologiczny był montmorylonit, który jest warstwowym glinokrzemianem z grupy smektyków. W większości przypadków ich działanie polega na zmianie kationów pomiędzy warstwami krzemianu na organiczne cząstki przekształcające hydrofilowy minerał na bardziej organofilowy.

Pierwsze badania nad otrzymaniem nanokompozytów polimerowych wykonywałam w ramach polsko-egipskiego projektu badawczego .[15] W tym projekcie badałam wpływ modyfikowanych krzemianów typu montmorillonit na palność polipropylenu. Montmorillonit modyfikowałam kopolimerem poli(iminoetylenu) ditiokarbonitu [COM] oraz chelatami metali w/w kopolimeru (COM-X) gdzie X = Cu, Ni, Fe, Coi. W rezultacie zauważyłam, że wszystkie chelaty metali Cu, Co, Ni i Fe oraz kopolimeru poli(iminoetylen)ditiokarbonitu z montmorllonitem MMT wykazują działanie ogniochronne i obniżają palność polipropylenu. **Stwierdziłam, że dodatek 5-8% chelatów metali z MMT do polipropylenu obniża maksymalną szybkość wydzielania ciepła o 35-59%.** [51,52]



Wykres 1: Szybkość Wydzielania Ciepła [HRR] dla różnych kompozycji

KM1 – PP kontrolna, KM2 - PP+MMT 4%,

KM3 - PP+MMT 4%+COMCu 5%, KM4 - PP+MMT 4%+COMFe 5%,
KM5 - PP+ MMT 4%+COMCo 5%, KM6 - PP+ MMT 4%+COMNi 7%,
KM7 - PP+ MMT 4%+COMFe 8%, KM8 - PP+ MMT 4%+COMCo 8%, KM9 - PP+ MMT 4%+COMCu 8%

Rys. 7. Szybkość wydzielania ciepła HRR dla różnych kompozycji MMT z chelatami metalu dla nanokompozytu PP

COMCu wykazuje najskuteczniejsze działanie na obniżenie wszystkich parametrów spalania. Natomiast COMFe wykazuje właściwości najkorzystniejsze pod względem obniżenia dymotworczości i CO_2.

Następnie prace badawcze w tym zakresie kontynuowałam w ramach projektu badawczego zamawianego nr PBZ-KBN-095/T08/2003 pt. *„Materiały polimerowe modyfikowane nanocząstkami. Technologie - właściwości - zastosowanie”* w ramach zadania *„Podstawy produkcji uniepalnionego polipropylenu modyfikowanego nanocząstkami do wykorzystania przez SEM”*, *którego* byłam kierownikiem. **W projekcie badałam skuteczność ogniochronną tradycyjnie używanych środków razem z uwarstwionymi krzemianami montmorillonitu MMT oraz oznaczałam właściwości fizyko-mechaniczne otrzymanych nanokompozytów. Na podstawie przeprowadzonych badań udowodniłam synergizm działania MMT z środkami ogniochronnymi FR zarówno bezhalogenowymi wodorotlenku glinu (ATH) jak i dodatkami zawierającymi halogeny**.

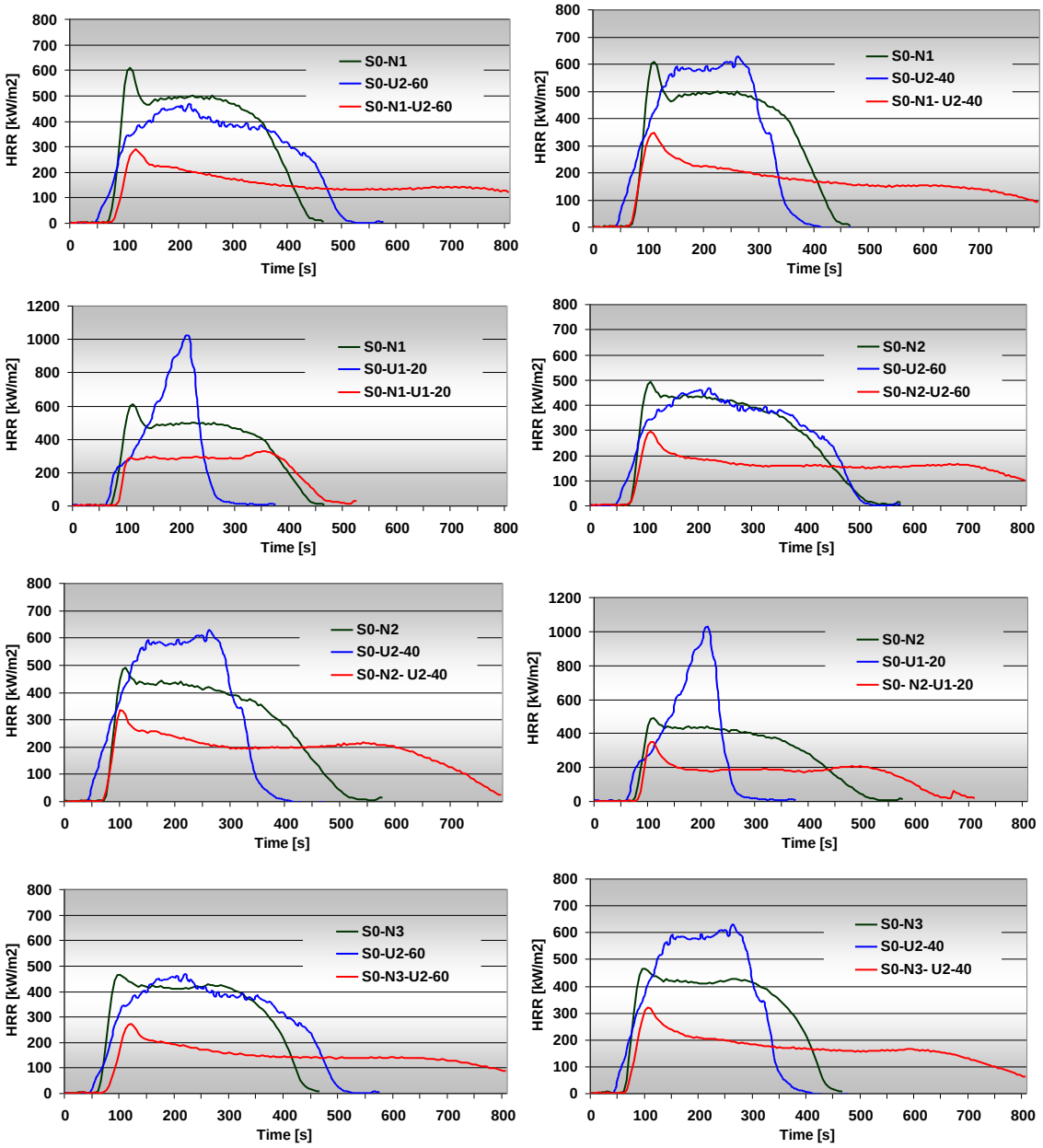
Nanokompozyty polimerowe w odróżnieniu od tradycyjnych środków ogniochronnych wymagają relatywnie niskiego napełnienia. Stosunkowo **niska zawartość MMT w polipropylenie 4-7%, wpłynęła w znaczący sposób na obniżenie zawartości stosowanych tradycyjnie środków ogniochronnych a zatem i na obniżenie palności polipropylenu**. Wyniki badań z zastosowaniem modyfikowanych nanonapełniaczy przedstawiłam **w publikacji [F]. Stwierdziłam, że zastosowane nanonapełniacze zmieniają przebieg naturalnego, pirolitycznego spalania kompozytów, w efekcie końcowym obniżając szybkość wydzielania ciepła [HRR]. W przeprowadzonych badaniach wykazałam, że dodatek nanocząstek do kompozytów polipropylenowych zawierających różne uniepalniacze FR wywołuje synergizm ich działania, przez co następuje dalszy efekt w uniepalnianiu polimeru. Wykazałam że zastosowanie względnie niskiej zawartości krzemianów razem z konwencjonalnymi środkami ogniochronnymi pozwala na uzyskanie lepszych poziomów uniepalnienia z równoczesnym obniżeniem zawartości środków obniżających palenie**.

Na wykresie 8 przedstawiłam krzywe szybkości wydzielania ciepła [HRR] dla różnych kompozytów - polipropylen z nanowypełniaczami i uniepalniaczami (FR). Krzywe oznaczone kolorem zielonym przedstawiają szybkość wydzielania ciepła HRR dla polipropylenu z dodatkiem różnych nanoczastek, oznaczone kolorem niebieskim HRR dla PP z samym uniepalniaczem bez nanocząstek, na czerwono HRR dla PP z uniepalniaczem (FR) i nanowypełniaczem. (symbole użytych materiałów przedstawiono w publikacji tabeli 1.). **Na**

przedstawionych wykresach widoczny jest wyraźny synergizm pomiędzy nanocząsteczkami a uniepalniaczami.

Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na stwierdzenie, że dodatek nanocząstek do kompozytów polipropylenowych zawierających różne uniepalniacze FR powoduje ich synergizm przez co następuje dalsza poprawa właściwości trudnopalnych polimeru.

Dodatkową zaletą jest fakt, że podczas spalania krzemiany pozostają nienaruszone w warunkach oddziaływania wysokich temperatur i zachowują się jak warstwy izolujące przed ciepłem. Spowalniają uwalnianie lotnych produktów rozkładu z polimeru i uzyskuje się w ten sposób samo gasnący charakter polimeru. Ma to duże znaczenie również z punktu widzenia emisji toksycznych produktów spalania. Wprowadzenie glinokrzemianów nie powoduje wzrostu emisji CO.



Rys 9. Szybkość wydzielania ciepła HRR z różnych kompozycji PP z nanowypełniaczami i FR omówionych i przedstawionych w publikacji G.

Nanokompozyty polimerowe otrzymane z uwarstwionych krzemianów można uznać za przyjazną dla środowiska alternatywę w stosunku do niektórych tradycyjnych środków zmniejszających palność materiałów polimerowych. Daje to szansę nie tylko na obiecujące metody produkcji trudnopalnych kompozytów polimerowych, ale wiąże się również z likwidacją zagrożeń ekologicznych, występujących w wypadku stosowania innych środków uniepalniających.

Zaobserwowałam, że wszystkie rodzaje dodawanych nanoglinokrzemianów obniżają szybkość wydzielania ciepła HRR zarówno HRR_{max} jak i HRR_{avg}. Dodatek środków ogniochronnych zarówno bromowych jak i bezhalogenowych koncentratu wodorotlenku glinu powoduje dalsze obniżenie tych wartości wraz ze wzrostem zawartości środka. Analizując krzywe HRR spalania różnych nanokompozytów z różnymi środkami ogniochronnymi odkryłam wyraźny synergizm pomiędzy środkami a nanokrzemianami. Jednakże dodatek do nanokompozytu środków bromowych powoduje znaczny wzrost dymotwórczości [SEA] i wydzielania CO dla każdego rodzaju kompozytu PP z różnymi rodzajami glinek.

W przeprowadzonych badaniach dowiodłam, że polipropylen napełniony glinokrzemianami i środkami ogniochronnymi można przetwarzać przy zastosowaniu standardowych urządzeń zachowując również typowe wartości temperatur na poszczególnych strefach i utrzymując ten sam co dla bazowych materiałów poziom ciśnień przetwórstwa. Najwyższą skuteczność w obniżeniu palności polipropylenu wykazał 7% dodatek Organobentoniteu Q ze środkiem R-Flame. Powoduje on obniżenie HRR_{peak} o 73-77%, a HRR_{avg} o 72-76%. Najkorzystniejsze właściwości fizyko-mechaniczne uzyskano dla nanokompozytu z Nanomerem I.31 PS w zakresie wytrzymałości na rozciąganie (39,96 MPa). Jest to wartość wyższa od czystego polipropylenu (35,4 MPa).

Następnie badałam synergizm modyfikowanych nanocząstek montmorylonitu z wybranym środkiem ogniochronnym (FR) na bazie wodorotlenku glinu w kierunku uzyskania polipropylenu o obniżonej palności i zwiększenia stabilności termicznej, a także wpływu zastosowanych promotorów adhezji na właściwości wytrzymałościowe nanokompozytów **[Publikacja F].** W pierwszym etapie przygotowywałam koncentrat o najwyższym możliwym stężeniu tj. 40% wagowych glinokrzemianu w polipropylenie. W drugim etapie, rozcieńczałam koncentrat za pomocą polipropylenu J-400 do 7% i 14% zawartości glinokrzemianu w mieszaninie oraz w dalszej kolejności wprowadzałam wodorotlenek glinu. **Glinokrzemian i wodorotlenek glinu wprowadzony do PP powodował obniżenie wartości maksymalnej i średniej szybkości wydzielania ciepła oraz średniej emisji tlenku węgla zależnie od ilości i typu napełniacza. Zastosowany glinokrzemian i wodorotlenek glinu wykazywał wyraźne wzajemne współdziałanie w zakresie obniżenia palności w osnowie polipropylenowej**. Stwierdziłam, że polipropylen modyfikowany

bezwodnikiem maleinowym nie wpłynął w sposób zasadniczy na poprawę właściwości fizyko-mechanicznych badanych kompozytów.

Drugą grupą nanonapełniaczy, którą badałam do otrzymywania nanokompozytów były nanorurki węglowe. Nanorurki węglowe (CNTs), zbudowane z warstw grafenowych posiadają dobre właściwości mechaniczne oraz elektryczne.[53] Właściwościami nanokompozytu z nanorurkami węglowymi można „sterować" poprzez chemiczną modyfikację powierzchni nanorurek. [,54],55]

W ramach projektu badawczego ELECTROPOL *"Electro-conductive polymer matrix composites with improved mechanical properties"* realizowanego pomiędzy AIRBUS S.A., a Fundacją Partnerstwa Technologicznego *„TECHNOLOGY PARTNERS"* wykonano szereg badań mających na celu polepszenie właściwości mechanicznych i elektrycznych żywic epoksydowych poprzez dodanie do nich nanorurek węglowych.[56] W projekcie brały udział 3 jednostki jako Partnerzy Stowarzyszenia: Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, Instytut Włókien Naturalnych oraz Centralny Instytut Ochrony Pracy.

Proces wytwarzania kompozytów prowadzony był w Instytucie Włókien Naturalnych. Oprócz badań związanych bezpośrednio z celem projektu **wykonywałam badania określające wpływ dodatku nanorurek węglowych na palność oraz termiczną stabilność żywic epoksydowych a wyniki zawarto w publikacji H.**

Badania przeprowadzałam na wielościennych nanorurkach węglowych niemodyfikowanych oraz modyfikowanych różnymi grupami funkcyjnymi. **Udowodniłam wpływ rodzaju i zawartości nanorurek węglowych, rodzaju użytego surfaktantu oraz rozpuszczalnika na palność polimeru**. **Stwierdziłam, że zawartość nanorurek w matrycy polimerowej ma wpływ na palność polimeru**. **Kompozyt zawierający największą ilość nanorurek niemodyfikowanych wykazuje najniższą wartość średniej szybkości wydzielania ciepła (HRRav) oraz maksymalnej szybkości wydzielania ciepła (HRRpeak). Również rodzaj użytego surfaktantu ma istotny wpływ na palność kompozytu**. Dodatek surfaktantu (B4) użytego w celu łatwiejszego odgazowania próbek, powoduje uzyskanie znacznie większej palności kompozytu, niż dodatek surfaktantu obniżającego lepkość polimeru (B1). Zaobserwowałam, że rodzaj użytego rozpuszczalnika ma niewielki wpływ na palność polimeru, aczkolwiek w niektórych przypadkach może przyczyniać się do lekkiego obniżenia szybkości wydzielonego ciepła. Określenie ścisłej zależności między zawartością i rodzajem nanorurek w matrycy, a palnością polimeru jest trudne do ustalenia i wiąże się bezpośrednio z jakością dyspersji nanorurek w matrycy polimerowej. Przy odpowiednio jednorodnej dyspersji nanorurek zaobserwowałam znaczne obniżenie szybkości wydzielania ciepła (HRRpeak). Niezależnie od rodzaju nanorurek oraz ich udziału wagowego, ich dodatek prowadził do istotnego obniżenia całkowitego wydzielonego ciepła (THR) i wydzielonego dymu (SEA), a także do skrócenia czasu do zapłonu (TTI).

Badania stabilności termicznej (TGA) wykazały, że 5% ubytek masy, uznawany za

początek rozkładu, widoczny jest dla wszystkich próbek w zbliżonej temperaturze. Krzywe ubytku masy niemal się pokrywają. Różnice widoczne są tylko w pozostałości, która jest największa dla nanorurek niemodyfikowanych, co ma związek z czystością nanorurek.

W ramach współpracy z *Research Institute of Material Science and Technology (INTEMA) z Argentyny* badałam uniepalnione biokompozyty na bazie nienasyconych żywic poliestrowych oraz poliestrowych żywic modyfikowanych żywicą akrylową oraz żywic winylowych i fenolowych wzmacnianych włókniną lnianą, sizalową oraz jutową. Analizowałam efekt różnych matryc polimerowych o podobnej budowie wzmacnianych włóknami naturalnymi na palność kompozytów. **[Publikacja I]**

Kompozyt z matrycą poliestrową zapalał się w 51 sekundzie, maksymalna szybkość wydzielania ciepła (PHRR) wynosiła około 525 kW/m^2 oraz całkowite ciepło spalania (THR) 77.6 MJ/m^2. Dla kompozytu, w którym użyto do modyfikacji żywic poliestrowych akrylu, czas do zapłonu (TTI), maksymalna szybkość wydzielania ciepła (PHRR), całkowite ciepło spalania (THR) wynosiły odpowiednio 72 s, około 920 kW/m^2 oraz 74.2 MJ/m$^{2.}$ Kompozyt wzmacniany włóknem jutowym z modyfikowanym akrylem miał opóźniony zapłon oraz niższy THR niż kompozyt jutowo-poliestrowy, ale miał też wyższe PHRR, **co wskazuje szybszy wzrost pożaru, a co za tym idzie większe ryzyko pożarowe dla tego kompozytu**. Średnia powierzchnia ekstynkcji właściwej w czasie spalania płomieniowego próbki (SEA) w przypadku obu kompozytów była odpowiednio 225 oraz 736 m^2/kg. Niższe wytwarzanie dymu z kompozytu z żywicą zawierającą akryl było spowodowane wyższą zdolnością tworzenia zwęglenia charakterystyczną dla tej żywicy.

W publikacji wykazano również wagę ligniny w termicznym rozkładzie włókien. Termiczny rozkład włókien sizalu, lnu i juty, które miały odpowiednio zawartość ligniny na poziomie 9.9%, 2.0%, oraz 11.8% wykazał, że niższa zawartość ligniny w lnie przyczynia się do wyższej temperatury rozkładu tego włókna ale jednocześnie jest powodem niższej odporności na utlenienie, którą zapewnia aromatyczna struktura ligniny. **Kompozyty wzmacniane włóknem sizalu były najgorsze i wykazały najwyższe ryzyko pożaru. Kompozyty z włóknami juty wykazały szybki wzrost pożaru, ale krótszy czas jego trwania i odwrotnie kompozyty z włóknem lnianym, dłuższy czas, ale wolniejszy wzrost pożaru. Porównując różne matryce zaobserwowano, że ryzyko pożaru nie zmalało po dodaniu akrylu do żywicy poliestrowej**. Jednakże zaobserwowano dłuższy czas zapłonu dla kompozytu z modyfikowanego akrylem niż kompozytu z samą osnową poliestrową. Zagrożenie pożarowe było wyraźnie niższe dla kompozytów z żywicą akrylową z powodu zwęglenia tworzącego się z tej żywicy.

Porównując palność tych biokompozytów stwierdziłam, że kompozyty wzmacniane włókna lnianymi są najbardziej odpowiednie pod względem odporności ogniowej ze względu na długi czas do zapłonu i długi czas do osiągniecia rozgorzenia pożaru. Kompozyty wzmacniane włóknami szklanymi wykazały lepszą odporność na ogień, ale wyższą emisję CO i CO_2 w porównaniu do włókien naturalnych.

W ramach międzynarodowego projektu ERA CHEMISTRY pt. *„Development of Innovative and Environmental Ways for Reactive Fire Retardancy of Polymer Systems Reinforced with Bio-fibres”* realizowanego razem Budapesztańskim Uniwersytetem Technologii i Ekonomii kontynuowałam swoje badania. **Celem projektu było opracowanie reaktywnych środków ogniochronnych do zabezpieczenia nowych kompozytów polimerowych wzmacnianych bio-włóknami oraz określenie ich degradacji**. Prace obejmowały syntezę wielofunkcyjnych, reaktywnych środków ogniochronnych odpowiednich dla wielofazowych kompozytów polimerowych opartych na biowłóknach i nanowypełniaczach. Jednocześnie prowadzona była modyfikacja polimerów przy pomocy zsyntetyzowanych substancji i biowłókien. Biowłókna i nanowypełniacze stanowiły nośnik substancji aktywnych poprawiających ognioodporność, właściwości mechaniczne i/lub inne właściwości funkcjonalne kompozytu. Współpraca z Budapesztańskim Uniwersytetem Technologii i Ekonomii polegała na znalezieniu wydajnych i ekonomicznych metod otrzymywania bezpiecznych w stosowaniu kompozytów z naturalnych komponentów. **Zadania Instytutu Włókien Naturalnych obejmowały: wybór, modyfikację i analizę biowłókien i biomatryc, przygotowanie formulacji biokompozytu na bazie tworzyw termoplastycznych, wykonanie analizy spalania za pomocą kalorymetru stożkowego i mikrokalorymetru, badanie biodeterioracji kompozytu ogniochronnego oraz określenie przydatności dla zastosowania w transporcie**. Badałam palność całkowicie biodegradowalnych kompozytów ze skrobi termoplastycznej wzmacnianej włóknami naturalnymi.

Termoplastyczną skrobię (TPS) o ograniczonej palności otrzymywano stosując w charakterze plastyfikatora poliol zawierający fosfor. Porównano przebieg degradacji termicznej uniepalnionej TPS z degradacją termiczną skrobi uplastycznionej konwencjonalnie przy użyciu glicerolu, stosując metody TGA, DSC oraz LP-FTIR, umożliwiające identyfikację wszystkich gazowych produktów rozkładu. Uniepalnioną matrycę skrobi termoplastycznej wzmacniano ciętymi włóknami lnu lub warstwami tkaniny lniano-konopnej. Dzięki wzmocnieniu osiągnięto znaczne zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie oraz udarności wytworzonych biokompozytów, jednak ich odporność na palenie oceniana na podstawie indeksu tlenowego (LOI), testu UL-94 oraz za pomocą kalorymetru stożkowego uległa znacznemu pogorszeniu w stosunku do ognioodporności niewzmacnianej skrobi termoplastycznej. **Badania TGA oraz metodą kalorymetru stożkowego wykazały, że udział fosforu w zastosowanym plastyfikatorze, a także we włóknach naturalnych modyfikowanych związkami fosforu użytych jako wzmocnienie, wpływa na poprawę odporności na ogień wytworzonych biokompozytów (klasa palności V-0 w teście UL-94, indeks tlenowy 32 %, maksymalna szybkość wydzielania ciepła mniejsza o 45 % niż w przypadku niewzmacnianej TPS), a jednocześnie pozwala na zachowanie ich korzystnej wytrzymałości mechanicznej**. **[Publikacja J**]

Obecnie kieruję projektem badawczym finansowanym przez NCN w ramach konkursu

OPUS, pt. ***„Badanie występowania zjawiska synergizmu w obniżaniu palności kompozytów pomiędzy modyfikowanymi włóknami naturalnymi a bezhalogenowymi środkami ogniochronnymi*”, który ma na celu poznanie i zrozumienie zjawisk obniżania palności kompozytów w zależności od ich składu**.[57]

Badania wykonywane w projekcie mają na celu poznanie synergizmu między włóknami naturalnymi, polimerami oraz bezhalogenowymi środkami uniepalniającymi (w tym w skali nanometra) oraz określenie wpływu na proces termicznego rozkładu i spalania kompozytów. Badania nad modyfikacją chemiczną i fizyczną włókien naturalnych połączonych z różnymi kompozycjami środków ogniochronnych zastosowanych w kompozytach odpowiadają na wiele pytań, między innymi: czy i w jakim stopniu istnieje zjawisko synergizmu między dodatkami, jakie procesy są odpowiedzialne za interakcje, w jaki sposób łączyć ze sobą dodatki tak, aby ich efektywność w ograniczaniu palności była jak największa. W projekcie przeprowadzonych zostało wiele doświadczeń mających na celu badanie także wpływu modyfikacji włókien naturalnych, zmiany składu jakościowego i ilościowego bezhalogenowych kompozycji ogniochronnych, struktury chemicznej dodatków i polimerów na termiczną stabilność i palność, jak i na właściwości reologiczne oraz strukturę kompozytów.

Celem badań jest zdobycie nowej wiedzy na temat efektywności różnych metod modyfikacji włókien naturalnych, poznanie efektów ogniochronnych nowoprojektowanych bezhalogenowych środków uniepalniających, dostarczenie informacji na temat synergizmu wynikającego z połączenia włókien naturalnych z bezhalogenowymi środkami uniepalniającymi, w tym także nanododatkami oraz określenie kompatybilności tych dodatków w zależności od użytego polimeru. Wiedza na temat stabilności termicznej zdobyta w wyniku przeprowadzonych doświadczeń, pozwoli zasugerować kierunek rozwoju uniepalniaczy stosowanych do polimerów i umożliwi eliminację skutecznych ale toksycznych związków halogenowych**. W publikacji [K]** pt. *“Synergistic Effect of Modified Natural Fibres with Halogen-Free Fire Retardants in Reducing Flammability of Composites”* przedstawiłam wyniki badań wykonywanych w ramach projektu. **Zaobserwowałam interakcję pomiędzy włóknami naturalnymi i bezhalogenowymi środkami uniepalniającymi**. **Na podstawie przedstawionych w publikacji wyników udowodniłam synergizm między włóknami naturalnymi, polimerami oraz bezhalogenowymi środkami uniepalniającym**i. W celu poprawy stabilności termicznej oraz zredukowania palności włókien naturalnych określono optymalne stężenie silanu oraz zoptymalizowano parametry prowadzenia silanizacji z wykorzystaniem 3-(dietylotriamino)propylo-trimetoksysilanu. Na podstawie analizy widma FTIR stwierdziłam występowanie dodatkowych wiązań pomiędzy grupami hydroksylowymi występującymi na powierzchni włókien a silanem. Silanizacja spowodowała częściowe usunięcie ligniny, hemicelulozy, pektyn i wosku. Stwierdzono też obecność wiązań Si-O-Si i Si-O-C. Widma FTIR wskazują również na zmniejszenie grup hydroksylowych w strukturze włókien konopnych oraz osłabienie charakteru hydrofilowego włókien konopnych.

Silanizacja nie wpłynęła destrukcyjnie na strukturę włókna. Badania stabilności termicznej oraz palności z wykorzystaniem mikrokalorymetru pirolizy i spalania oraz metody analizy termograwimetrycznej jednoznacznie wykazały, że silanizowane włókno naturalne charakteryzuje się lepszymi właściwościami termicznymi niż włókno niemodyfikowane.

Stwierdziłam że istnieje interakcja pomiędzy zmodyfikowanym silanem włóknem a bezhalogenowymi środkami ogniochronnymi.[58,] Zaobserwowano występowanie dodatkowych wiązań chemicznych pomiędzy polimerową matrycą kompozytu a silanem znajdującym się na powierzchni włókien. Stwierdziłam, że modyfikacja włókien naturalnych silanami wpływa na poprawę ich adhezji z matrycą kompozytu[59]. Przeprowadzone badania palności metodą kalorymetru stożkowego oraz mikrokalorymetru pirolizy i spalania, wykazały obniżenie palności względem polimeru, jak również kompozytu zawierającego w swoim składzie jedynie niemodyfikowane włókno naturalne. Obróbka silanem zwiększyła stabilność termiczną i zmniejszyła intensywność spalania włókien konopnych. Badania palności w kalorymetrze PCFC potwierdziły znacznie niższą szybkość wydzielania ciepła z włókien silanizowanych w porównaniu z włóknami niemodyfikowanymi. **Udowodniłam występowanie synergizmu pomiędzy silanizowanymi włóknami konopnymi a nanorurkami węglowymi**. Wyniki tych badań cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem i prezentowałam je na dwóch międzynarodowych konferencjach jako wykład inauguracyjny tzw. „keynote lecture".[60,61,] Badania w/w grancie NCN trwają jeszcze do roku 2016 dlatego wykonywane są dalsze badania nad zbadaniem wpływu różnych czynników na stabilność termiczną i palność kompozytów polipropylenowych wzmocnionych włóknami konopnymi, a także wpływu różnych związków na zmniejszenie palności i a przede wszystkim nad wyjaśnieniem ich mechanizmów działania.

Jednym z najstarszych sposobów ogniochronnego zabezpieczania materiałów jest nakładanie różnych powłok ochronnych. Z praktycznego punktu widzenia właśnie szybkość rozprzestrzeniania się płomieni w trakcie trwania pożaru jest czynnikiem najważniejszym. Powłoki zmniejszające tę szybkość mają decydujące znaczenie dla zapobiegania pożarom.

Wyniki badań skuteczności ogniochronnej powłok pęczniejących w zależności od doboru składników przedstawiłam w **publikacji L**. Pęczniejące powłoki ogniochronne są jednymi z najbardziej efektywnych sposobów zabezpieczania materiałów łatwopalnych. Mają one bowiem zdolność pęcznienia pod wpływem ciepła tworząc warstwę zwęgloną względnie krzemionkową o strukturze komórkowej z jednoczesnym wydzielaniem się niepalnych gazów, która idealnie izoluje podłoże przed nadmiernym wzrostem temperatury, i dostępem tlenu i zapobiegają rozprzestrzenianiu się płomieni. W celu skutecznego działania powłok konieczny jest właściwy dobór składników podstawowych, to jest zwęglających, spieniających i odwadniających.[62]

Najbardziej efektywna pod względem ogniochronności jak i termoizolacyjności okazała się powłoka wykonana z kondensatu aminowego na bazie mocznika, dicyjanodwuamidu oraz diwodorofosforanu amonu i dekstryny. Kompozyt poryty powłoką

na bazie żywicy mocznikowo-dicyjanodiamidowo-fosforanowo-formaldehydowej z dodatkiem dekstryny, pod wpływem promieniowania cieplnego 35kW/m^{2i} w czasie trwania 30 minutowego badania, nie zapala się, nie wykazuje wzrostu szybkości wydzielania ciepła [HRR], i ubytku masy [MLR] oraz efektywnego ciepła spalania [HOC]. Kompozyt niezabezpieczony natomiast badany w tych samych warunkach zapala się, spala się całkowicie wykazując przy czym wzrost szybkości wydzielania ciepła [HRR] i ubytku masy [MLR] oraz efektywnego ciepła spalania [HOC].

Powłoki utworzone z żywic aminowo-fosforanowo-formaldehydowych z dodatkiem związku polihydroksylowegow w wyniku działania promieniowania cieplnego równomiernie pęcznieją tworząc drobnokomórkową piankę węglową, charakteryzującą się małą przewodnością cieplną i bardzo dobrymi właściwościami termoizolacyjnymi. Ponadto z rozkładającej się powłoki w równomierny sposób wydzielają się niepalne gazy, które odcinają dostęp tlenu. Określałam również wpływ poszczególnych związków wchodzących w skład powłok pęczniejących na termiczny rozkład kondensatów. [63] Stwierdziłam, że kondensaty aminowo-formaldehydowy charakteryzuje różny przebieg termicznego rozkładu uzależniony od rodzaju aminy, dicyjanodiamid zwiększa termostabilność kondensatu przesuwając obszary aktywnej termolizy w kierunku temperatur wyższych z równoczesnym zmniejszeniem stopnia termicznej destrukcji. Zauważyłam, że dodatek diwodorofosforanu amonu do kondensatu powoduje przesunięcie poszczególnych etapów rozkładu w kierunku niższych temperatur, zmniejszenie szybkości rozkładu oraz wzrost stałej pozostałości po analizie termicznej.

Zaobserwowałam, że dodatek diwodorofosforanu amonu do kondensatów nie tylko zmniejsza dynamikę ich rozkładu lecz również przyczynia się do wzrostu stopnia przereagowania formaldehydu ze związkami polisacharydowymi.

Wybór składników dla pęczniejącej powłoki ognioodpornej ma istotny wpływ na szybkość tworzenia zwartej i zwęglonej struktury.[64,65]

b.4 Podsumowanie

W związku z tym, że kompozyty wzmacniane włóknami naturalnymi znajdują nowe zastosowania w wielu sektorach gospodarki, wiedza na temat ich palności oraz metod stosowanych do poprawy ich ognioodporności są niezbędne, aby zapewnić możliwość użycia tych materiałów w nowych gałęziach przemysłu.

W niektórych gałęziach przemysłu, takich jak budownictwo, transport czy lotnictwo obniżona palność jest kluczowym parametrem i wymogiem.

Zastosowanie włókien naturalnych w materiałach kompozytowych nabiera tempa z powodu ich odnawialnego źródła pochodzenia, biodegradowalności, kosztu wytworzenia i właściwości mechanicznych. Zastosowanie kompozytów wzmacnianych włóknami naturalnymi w gałęziach przemysłu, gdzie palność materiałów i bezpieczeństwo są ważne,

stawia przed nimi nowe wyzwania. Wymagania stawiane przez prawo dotyczące palności, dymu i emisji toksycznych gazów muszą być spełnione.

Moje badania stanowiące rozprawę habilitacyjną wykazały, że palność kompozytów wzmacnianych włóknami naturalnymi [KWWN] może zostać ograniczona. Stosowanie naturalnych włókien i innych materiałów lignocelulozowych do wzmacniania kompozytów redukuje palność kompozytu w porównaniu do czystego polimeru.

Właściwości palnościowe kompozytu różnią się od właściwości materiałów składowych, a czynniki takie jak struktura kompozytu, adhezja (przyczepność) pomiędzy włóknami a matrycą, rodzaj polimeru stanowiącego matrycę oraz rodzaj włókna - wszystkie odgrywają kluczową rolę decydując o cechach palnościowych kompozytu.

Odkryłam, że zachowanie w czasie spalania kompozytu jest w dużej mierze zależne od cech matrycy i włókien wzmacniających oraz jakichkolwiek zjawisk synergistycznych lub antagonistycznych zachodzących między nimi a środkami uniepalniającymi.

Udowodniłam, że wiązanie pomiędzy wzmocnieniem z włókna a matrycą polimerową ma kluczowe znaczenie dla stabilności termicznej kompozytu w sytuacji narażenia na działanie ciepła i pożaru. Również polepszona kompatybilność pomiędzy włóknami a matrycą poprawia właściwości termiczne kompozytów.

Stwierdziłam, że palność kompozytów może być zmniejszona poprzez dodatek środków opóźniających palenie bezpośrednio do polimeru lub razem z włóknem naturalnym lub wzmocnieniem tekstylnym.

Zauważyłam, że stabilność termiczna paździerzy zaimpregnowanych środkiem na bazie krzemianów z polifosforanami mocznika i związków borów zwiększyła się. Udowodniłam, że dodatek zmodyfikowanych FR paździerzy nawet w małej ilości 5% powodował zdecydowaną redukcję tak istotnych parametrów jak maksymalna szybkość wydzielania ciepła HRRmax i szybkość ubytku masy MLR.

W badaniach nad stabilnością termiczną kompozytów poliolefinowych z włóknami i paździerzami konopnymi stwierdziłam, że acetylowane włókna mają wyższą energię aktywacyjną w porównaniu do włókien niepoddanych obróbce, a co za tym idzie mają większą stabilność termiczną. Odkryłam również, że energia aktywacyjna i maksymalna temperatura rozkładu polipropylenu z dodatkiem acetylowanych włókien były wyższe niż te same parametry w przypadku polipropylenu i niemodyfikowanych włókien. Doszłam do wniosku, że acetylowane włókna lignocelulozowe powodują większą stabilność kompozytów poliolefinowych w rezultacie lepszej interakcji pomiędzy polimerem a wzmocnieniem lignocelulozowym.

Biorąc pod uwagę moje doświadczenia w zastosowaniu i wiedzę o mechanizmach działania pęczniejących środków do uniepalnienia polipropylenu zastosowałam układy pęczniejące, w których w skład wchodził pentaerytritol, polifosforan melaminy, polifosforan

mocznika, oraz boran cynku z wodorotlenkiem magnezu. Wodorotlenek magnezu jest endotermicznym uniepalniaczem, który wchłania ciepło z polimeru. Przede wszystkim zaobserwowałam różny wpływ związków powodujących pęcznienie na szybkość wydzielania się ciepła z PP. Najlepsze rezultaty otrzymałam stosując w układach pęczniejących polifosforan melaminy z wodorotlenkiem magnezu.

Kompozyty można również zabezpieczyć powierzchniowo za pomocą powłok pęczniejących. Powłoki pęczniejące są bardzo atrakcyjne do zabezpieczania kompozytów o czym świadczą liczne otrzymane w ostatnich latach patenty, których jestem współautorem.[66,67,68,69] . Rozwiązanie te zostało również skomercjalizowane i wdrożone w firmie "Delta" Zakład Produkcji Chemicznej Kajetan Pyrzyński w Śremie.

Stwierdziłam również, że biokompozyty można również uniepalniać poprzez otrzymywanie nanokompozytów. Nanokompozyty stanowią nowy kierunek w dziedzinie obniżania palności polimerów i oferują znaczące korzyści w stosunku do tradycyjnych środków, które często wymagają stosowania środków ogniochronnych w dużej ilości. Do otrzymywania nanokompozytów stosowałam różne nanocząstki takie, jak modyfikowane montmorillonity, bentonity, nanomery tj. pochodne krzemionki z różnymi środkami ogniochronnymi takimi, jak koncentrat wodorotlenku glinu na nośniku EVA czy mieszanki związków bromu i trójtlenku antymonu na bazie octanu etylenu winylowego kopolimeru, nanorurki węglowe CNT. Wykazałam, że wszystkie cechy pożarowe zostały obniżone dla materiałów kompozytowych z dodatkiem nanocząstek niezależnie od ich rodzaju. Z uwagi na dyspersję w wymiarze nano, nanokompozyty posiadają lepsze właściwości niż czyste komponenty polimerowe czy konwencjonalnie wypełniane kompozyty. Ich właściwości mechaniczne są lepsze w porównaniu do kompozytów o jednokierunkowo ułożonych włóknach wzmacniających, ponieważ wzmocnienie z nieorganicznych warstw występuje raczej w dwóch wymiarach niż w jednym. Wyniki otrzymane z kalorymetru stożkowego wykazały, że pik i średnie wielkości uwalniania ciepła (HRR) dla nanokompozytów uległy znacznemu obniżeniu. Stwierdziłam, że ilości powstałego popiołu nie uległy istotnemu zwiększeniu (po uwzględnieniu krzemionki obecnej w pozostałościach), właściwe ciepło spalania (HOC), właściwe powierzchnie ekstynkcji (SEA) i ilości powstającego CO pozostawały niezmienione. Z tego wyciągnęłam wniosek, że źródłem ulepszonych właściwości trudnopalnych jest różnica w procesach rozkładu fazy skondensowanej, a nie wpływ fazy gazowej. Mechanizm opóźniający palenie nanokompozytów krzemianowych polega na powstawaniu struktury zwęglenia powierzchniowego, tzn. wytrzymałej mechanicznie warstwy barierowej. Udowodniłam synergiczne oddziaływanie pomiędzy tradycyjnymi opóźniaczami palenia i nanokompozytami co zwiększa obszar możliwych zastosowań nanokompozytów jako opóźniaczy palenia.

Badałam również występowanie zjawiska synergizmu w obniżaniu palności kompozytów pomiędzy modyfikowanymi włóknami naturalnymi a bezhalogenowymi środkami ogniochronnymi. Udowodniłam synergizm między włóknami naturalnymi,

polimerami oraz bezhalogenowymi środkami uniepalniającymi. Udowodniłam występowanie synergizmu pomiędzy silanizowanymi włóknami konopnymi a nanorurkami węglowymi.

Stwierdziłam, że kompozyty wzmacniane włóknami lnianymi spośród innych włókien naturalnych są najbardziej odpowiednie pod względem odporności ogniowej ze względu na długi czas do zapłonu i długi czas do osiągniecia rozgorzenia pożaru. Kompozyty wzmacniane włóknami szklanymi wykazały lepszą odporność na ogień, ale wyższą emisję CO i CO_2 w porównaniu do włókien naturalnych.

Osiągnięcia te wskazują, że takie cechy pożarowe jak szybkość wydzielania ciepła [HRR]/ całkowite wydzielone ciepło [THR], maksymalna szybkość wydzielania ciepła [HRR_{max}], oraz wydzielanie CO i dymu SEA mogą być dla KWWN ograniczone, a wytwarzanie zwęglenia i czas do zapłonu [TTI] zwiększone. Osiągnęłam to przez wykorzystanie wiedzy zdobytej na temat uniepalniania polimerów termoplastycznych i termoutwardzalnych, materiałów włókienniczych oraz stosując innowacyjne rozwiązania.

Mimo, że należy przeprowadzić jeszcze wiele badań w zakresie palności kompozytów wzmacnianych włóknami naturalnymi, z moich doświadczeń wynika, że zastosowanie biokompozytów w coraz większej liczbie dziedzin życia będzie stopniowo wzrastać a ich uniepalnianie , również dzięki prowadzonym przeze mnie badaniom, jest coraz bardziej skuteczne i mniej uciążliwe dla środowiska. Biokompozyty stanowią zatem coraz lepszą alternatywę dla wyrobów z nieodnawialnych surowców, a co za tym idzie przyczyniają się do budowy zrównoważonej gospodarki.

LITERATURA

1. Kozłowski R., Wesołek D., **Władyka-Przybylak M**., Technologia produkcji lakieru ogniochronnego. Modyfikacja żywicy ogniochronnej pęczniejącej w kierunku wyeliminowania jej niekorzystnych właściwości oraz uzyskanie lakieru nawierzchniowego. *Praca naukowo-badawcza realizowana w ramach projektu celowego nr 7 7273 92C / 0965. 1993*, Maszynopis IWN: stron 22
2. Kozłowski R., **Władyka-Przybylak M**., Wesołek D., Technologia produkcji lakieru ogniochronnego pęczniejącego. Badanie właściwości wykończonych powierzchni systemem lakierniczym. *Praca naukowo-badawcza realizowana w ramach projektu celowego nr 7 7273 92C / 0965. 1993,* Maszynopis IWN: stron 25.
3. Kozłowski R., Wesołek D., **Władyka-Przybylak M**., Technologia produkcji lakieru ogniochronnego pęczniejącego. Badania własności splastyfikowanej żywicy ogniochronnej, pęczniejącej oraz utworzonych powłok. *Praca badawcza realizowana w ramach projektu celowego nr 7 7273 92C / 0965. 1994*, Maszynopis IWN: stron 34.
4. Kozłowski R., Wesołek D., **Władyka-Przybylak M**., Cuber A., Lose B., Skutil P., Środek ogniochronny, pęczniejący oraz sposób jego wytwarzania. *Patent PL 175344*, 1998
5. **Władyka-Przybylak M**., Badanie skuteczności ogniochronnej powłok pęczniejących do drewna w zależności od wybranych modyfikatorów. *Praca badawcza realizowana w ramach projektu badawczego nr J S204. 015. 07 - grant doktorski*. 1997, Maszynopis IWN: stron 209..

6. **Władyka-Przybylak M**, Kozłowski R., Wesołek D., Określenie wpływu środków ogniochronnych na szybkość wydzielania ciepła oraz generację dymów z materiałów stosowanych w wyposażaniu wnętrz przy użyciu kalorymetru stożkowego, *Projekt badawczy KBN nr 7 T08E 025 12 (1997 - 2000)*, **kierownik projektu**
7. Nour M., **Władyka-Przybylak M**., Kozlowski R., Polsko–egipski projekt badawczy "Flammability and Toxicity of Combustion Products of Different Materials. Development of Environmentally Friendly Nano-Flame Retardants" *Projekt realizowany z National Institute for Standards w Kairze, Egipt. 2001-2003* - **kierownik projektu**
8. **Władyka-Przybylak M**., Kozlowski R., Rydarowski H., Projekt badawczy zamawiany nr PBZ-KBN-095/T08/2003. (2003 – 2006) Materiały polimerowe modyfikowane nanocząstkami. Technologie, Właściwości, Zastosowanie. Wnioskodawca Minister Nauki - Przewodniczący KBN.– główny wykonawca GIG. *Zadanie badawcze pt. Przygotowanie podstaw produkcji uniepalnionego polipropylenu modyfikowanego nanocząstkami do wykorzystania przez MŚP, wykonane w IWNiRZ* **kierownik zadania**
9. **Władyka-Przybylak M**., Gieparda W., Wesołek D., Kozlowski R., *ELECTROPOL Electro-conductive polymer matrix composites with improved mechanical properties - projekt z Fundacją Partnerstwa Technologicznego TECHNOLOGY PARTNERS dla AIRBUS S.A.S. 2006-2008*, **kierownik projektu i wykonawca w IWNiRZ**
10. **Władyka-Przybylak M**., i eksperci z IWN., POIG - *FORESIGHT technologiczny w zakresie materiałów polimerowych* - finansowany przez Sektorowy Program Operacyjny – Wzrost Konkurencyjności Przedsiębiorstw na lata 2004 -2006. Poddziałanie 1.4.5 Projekty badawcze i celowe w obszarze monitorowania i prognozowania rozwoju technologii, Koordynator Główny Instytut Górnictwa (2006-2008). **Kierownik Projektu w IWNiRZ,** koordynator panelu M-6 Kompozyty **polimerowe**,
11. **Władyka –Przybylak M**., Kozłowski R., Bujnowicz K., Walentowska J., *Projekt nr POIG.01.03.01-00-092/08 realizowany w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, lata 2007-2013,* oś priorytetowa 1. Badania i rozwój nowoczesnych technologii, działanie 1.3. Wsparcie projektów B+R na rzecz przedsiębiorców realizowanych przez jednostki naukowe", poddziałanie 1.3.1. Projekty rozwojowe pt: *„Nowe przyjazne dla środowiska kompozyty polimerowe z wykorzystaniem surowców odnawialnych*". Konsorcjum naukowe, Lider –Główny Instytut Górnictwa w Katowicach: 2008 – 2012, **kierownik projektu i wykonawca w IWNiRZ**
12. **Władyka-Przybylak M**., Bujnowicz K., Walentowska J., Wesolek D., ERA CHEMISTRY Development of Innovative and Environmental Ways for Reactive Fire Retardancy of Polymer Systems Reinforced with Bio-fibres (InnoFiRetPolyBio). *project realizowany z Budapest University of Technology and Economics, Department of Organic Chemistry and Technology, Węgry - finansowany przez NCBiR*. 2010-2013, **kierownik projektu i wykonawca w IWNiRZ**
13. Kozłowski R., **Władyka-Przybylak M**., Helwig M., Kurzydłowski K. Composites based on lignocellulosic raw materials. *Molecular Crystal and Liquid Crystal*, 2004 Vol.415-418: 301-321, ISSN 0888-5885
14. Faruk O., Bledzki A., Fink H., Sain H., Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites *Macromolecular Materials and Engineering* 2014, 299, 9–26
15. **Władyka-Przybylak M**., Kozłowski R., Natural Fiber Reinforced Composites. Proceedings of the International Conference on Flax and Allied Fibre Plants for Humanity Welfare, 1 – 4 December 2003, Cairo, Egypt, Published by National Research Centre (NRC).

16. Kozlowski R., **Władyka-Przybylak M**. Chapter 14. Uses of Natural Fiber Reinforced Plastics in book "Natural Fibers, Plastics and Composites" ed.by F.T. Wallenberger and Norman E.Weston, *Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, New York, London 2004* ISBN: 1-4020-7643-6/370

17. Kozłowski R, **Władyka-Przybylak M**. Chapter 10. Natural Polymers Wood and Lignocellulosic. – in book " Fire Retardant Materials" ed. by Horrocks, *Publisher: Woodhead Publishing ISBN: 1855734192 | 2001-02 /* 320 pages

18. Matko, Sz., Toldy, A., Keszei, S., Anna, P., Bertalan, Gy. and Marosi, G., . Flame Retardancy of Biodegradable Polymers and Biocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88: 138–145

19. Hapuarachi, T.D., Ren, G., Fan, M., Hogg, P.J. and Peijs, T.. Fire Retardancy of Natural Fibre Reinforced Sheet Moulding Compound, *Applied Composite Materials* 2007, 14: 251–264

20. **Władyka-Przybylak M**., Kozłowski R., Natural Fibers as Reinforcing Materials for Composites. In: *4th International Conference of Textile Research Division, NRC, Textile Processing - State of the Art & Future Developments 4(3) 2007*, 272-283 Cairo, Egypt

21. Zimniewska M., **Władyka-Przybylak M**., Mankowski J. Chapter 4. Cellulosic Bast Fibers, their Structure and Properties suitable for Composite Applications in book: Cellulose Fibers Bio-- and Nano_Polymer Composites, publisher - *Springer-Verlag Germany Green Chemistry and Technology, Ed. Kalia, Susheel; Kaith, B. S.; Kaur, Inderjeet (Eds.) 1st Edition*., 2011, XIX, 750 p.

22. Bledzki AK, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science* 1999; 24(2):221-274

23. Zimniewska M., Mańkowski J., **Władyka-Przybylak M**., Rozdział 1: Włókna naturalne, rodzaje, właściwości, kierunki zastosowań, Monografia: Biokompozyty z surowców odnawialnych*, Praca zbiorowa pod red. S Kuciela i H. Rydarowskiego, Politechnika Krakowska*, 2012: s. 15-34 ISSBN 978-83-7242-639-0

24. Kourtides, D.A., Gilwee Jr, W.J. and Parker, J.A. Thermochemical Characterisation of Some Thermally Stable Thermoplastic and Thermoset *Polymers, Polymer Engineering and Science*, 1979, 19: 24–29.

25 . Mark, H.F., Atlas, S.M., Shalaby, S.W. and Pearce, E.M. (1975). Combustion of Polymers and its Retardation, In: Lewin, M., Atlas, S.M. and Pearce, E.M. (eds), *Flame-retardant Polymeric Materials,* pp. 1–17, Plenum Press, New York

26 . Mouritz, A.P. and Gibson, A.G. (eds.) (2006). Fire Reaction *Properties of Composites, In: Gladwell, G.M.L. (series ed.), Fire* Properties of Polymer Composite Materials, pp. 59–101, Springer, London

27. Horrocks, A.R. An Introduction to the Burning Behaviour of Cellulosic *Fibres Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1983, 99(7/8): 191–197.

28. Biagiotti, J., Puglia, D. and Kenny, J.M. A Review on Natural Fibre-based Composites- Part I: Structure, *Processing and Properties of Vegetable Fibres, Journal of Natural Fibers*, 2004, 1(2): 37–68

29. Lewin, M. and Basch, A. Structure, Pyrolysis and Flammability of Cellulose, In: Lewin, M., Atlas, S.M. and Pearce, E.M. (eds), *Flame-retardant Polymeric Materials*, 1978, Vol. 2, pp. 1–41, Plenum Press, New York.

30. Hirschler M., in *Heat Release in Fires, ed. V. Babrauskas and S. Grayson, Elsevier, New York*, 1992, pp.

31 . Schartel B.,. Braun U, Schwarz U.and. Reinemann S, *Polymer, 2003*, 44, 6241–6250

32. *Plastics Flammability Handbook: Principles, Regulations, Testing and Approval*, ed. J. Troitzsch, Hanser, Cincinnati, 3rd edn., 2004

33. Horrocks A,R., and Kandola B.K.,, in *Design and Manufacture of Textile Comp*osites, ed. A. C. Long, Woodhead, Cambridge, 2005

34. Katsoulis C,. Kandare E and. Kandola B. K, Polym. Degrad. Stab., 2011

35. Levchik, S.V. and Weil, E.D. A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants, *Journal of Fire Sciences*, 2006, 24: 345–364.

36. Lu, S.-Y. and Hamerton, I. Recent Developments in the Chemistry of Halogen Free Flame Retardant Polymers, *Progress in Polymer Science*, 2002, 27: 1661–1712.

37. Le Bras, M., Wilkie, C.A. and Bourbigot, S. Fire Retardancy of Polymers. New Applications for Mineral Fillers, *Royal Society of Chemistry*, 2005, Cambridge.

38. Bourbigot, S. and Duquesne, S. Fire Retardant Polymers: Recent Developments and Opportunities, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17: 2283–2300.

39. Weil, E.D. and Levchik, S.V. Flame Retardants in Commercial Use or Development for Polyolefins, *Journal of Fire Sciences*, 2008, 26: 5–43.

40. Weil, E.D. and Levchik, S.V. Flame Retardants for Polystyrene in Commercial Use or Development, Journal of Fire Sciences, 2007, 25: 241–265.

41. Weil, E.D., Levchik, S. and Moy, P. Flame and Smoke Retardants in VinylChloride Polymers – Commercial Usage and Current Developments, *Journal of Fire Sciences*, 2006, 24: 211–236.

42. Horrocks, A.R., Kandola, B.K., Davies, P.J., Zhang, S. and Padbury, S.A. Developments in Flame Retardant Textiles – A Review, *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88: 3–12.

43. Weil, E.D. and Levchik, S.V.. Flame Retardants in Commercial Use or Development for Textiles, *Journal of Fire Sciences*, 2008, 26: 243–281.

44. Horrocks, A.R. and Kandola, B.K. Flammability and Fire Resistance of Composites, In: Long, A.C. (ed.), *Design and Manufacture of Textile Composites, 2005*, pp. 330–363, Woodhead, Cambridge

45. Kandola, B.K. and Kandare, E. Composites Having Improved Fire Resistance, In: Horrocks, A.R. and Price, D. (eds), *Advances in Fire Retardant Materials,* 2008, pp. 398–442, Woodhead, Cambridge

46. Mark, H.F., Atlas, S.M., Shalaby, S.W. and Pearce, E.M. Combustion of Polymers and its Retardation, In: Lewin, M., Atlas, S.M. and Pearce, E.M. (eds), Flame-retardant Polymeric Materials, 1975, pp. 1–17, Plenum Press, New York.

47. Kandola B. K. Chapter 5: Flame Retardant Characteristics of Natural Fibre Composites. In the book: *Natural Polymers: Volume 1: Composites: eds. Maya J John, Sabu Thomas, the Royal Society of Chemistry,* 2012, 1, 86-117 ISBN: 978-1-84973-402-8

48. Chapple S,. Anandjiwala R, Flammability of Natural Fiber-reinforced Composites and Strategies for Fire Retardancy: A Review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 23 (2010), pp. 871–893

49. Wladyka-Przybylak M, Bujnowicz K., The effect of coupling agents on the flammability of polypropylene and polyethylene composites with natural fillers. 14th European Meeting on Fire Retardant Polymers, June 30 - July 4 2013, Lille, France

50. Kozłowski R., **Władyka-Przybylak M**., Garbarczyk J., The flame retardant for polipropylene using magnesium hydroxide with intumescent components. Molecular Crystal s and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: *Molecular Crystal and Liquid Crystal*, 2000, Vol.354: 195-206, ISSN: 1058725X.

51. Nour M**., Władyka-Przybylak M**, Kozlowski R. Evaluation of the effect of some metal chelates of iminoethylene dithiocarbamate copolymer treated montmorillonite on the flammability and thermal properties of polypropylene, *Egyptian Journal of Applied Sciences* 2004, Vol 19 No.8, 212-229 , ISSN

52. Nour M., **Władyka-Przybylak M**, Kozlowski R., Montmorillonite modified by iminoethylene dithiocarbamate polymer as fire retardant for polypropylene. *Egyptian Journal Textile Polymer Sciences*. 2004, Vol. 23, No 6

53. **Władyka-Przybylak M**., Wesołek D., Gieparda W., A. Boczkowska, Ciecierska E. Functionalization effect on physico-mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes/epoxy composites. *Polymers Advanced Technologies*. 2011, 22: 48-59, ISSN 1042-7147

54. **Władyka-Przybylak M**., Wesołek D., Gieparda W., Boczkowska A., Ciecierska E. The Effect of the Surface Modification of Carbon Nanotubes on Their Dispersion in the Epoxy Matrix. *Polish Journal of Chemical Technology,* 2011, Vol.2: 62-69, ISSN 1899-4741

55. **Wladyka-Przybylak M**., Wesołek D., Gieparda W., Boczkowska A., Ciecierska E. Dyspersja nanorurek węglowych w żywicach epoksydowych w zależności od ich modyfikacji. *Materiały Polimerowe 2010. Praca zbiorowa pod red. T. Spychaja i S. Spychaj. Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 20*10, ISBN 978-83-7663-046-5, 713-71

56. *Projekt badawczy ELECTROPOL "Electro-conductive polymer matrix composites with improved mechanical properties" realizowanego pomiędzy AIRBUS S.A., a Fundacją Partnerstwa Technologicznego „TECHNOLOGY PARTNERS*". Wykonawcy: **Główny koordynator Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej,** Instytut Włókien Naturalnych oraz Centralny Instytut Ochrony Pracy

57. **Władyka-Przybylak M**., Wesołek D., Bujnowicz K., Rojewski Sz., Gąsiorowski R., *Projekt badawczy OPUS, finansowany przez NCN.* Badanie występowania zjawiska synergizmu w obniżaniu palności kompozytów pomiędzy modyfikowanymi włóknami naturalnymi a bezhalogenowymi środkami ogniochronnymi. *Nr projektu 2012/05/B/ST8/02255, Narodowe Centrum Nauki 2*013-2016, **kierownik projektu**

58. Rojewski Sz., Gąsiorowski R., Wesołek D., Gieparda W., Maciejewski H., **Władyka-Przybylak M**., Flammability of Composites Filled with Natural Fibres and Halogen–free Retardants . *Fire Retardant Technologies 2014 (FRT), University of Central Lancashire, Preston, Wielka Brytania*, 14-17.04.2014r

59. **Władyka-Przybylak M**., Wesołek D., Rojewski S., Gasiorowski R., Gieparda W., Bujnowicz K., Maciejewski H., Wójcik R., Wpływ bezhalogenowych środków ogniochronnych i modyfikowanych włókien konopnych na palność polimerów. *Chemia - nowe wyzwania dla nauki i przemysłu" IX Poznańska Konferencja Naukowa, Poznań, Polska,* 5.12.2014

60. **Wladyka-Przybylak M**., Wesołek D., Rojewski S., Gasiorowski R., Gieparda W., Bujnowicz K., Maciejewski H., Wójcik R., Synergistic effect of modified natural fibres with halogen-free fire retardants in reducing flammability of composites. *The 13th International Symposium on Bioplastics, Biocomposites & Biorefining, Guelph, Kanada*, 19-24.05.2014.

61. **Władyka-Przybylak M**., Wesołek D., Rojewski S., Gąsiorowski R., Gieparda W., Bujnowicz K., Maciejewski H., Wójcik R., Effect of Halogen-Free fire retardant on reducing flammability of composites filled with modified natural fibers., *3rd International Symposium on Flame-Retardant Materials & Technologies, Hewei, Chiny,* 17-19.06.2014

62. Kozlowski R., Wesołek D., **Władyka-Przybylak M**., Duquesne S., Vannier A., Bourbigot S., Delobel R. Intumescent Flame Retardant Treatment for Flexible Barrier, *Springer Series in Materials Science, ent. Multifunctional Barriers for Flexible Structure*, 2007, Vol. 97: 39-61.

63 **Władyka-Przybylak M.,** Zakrzewski R., Thermal Analysis of Intumescent Amino-Formaldehyde Resins. Analiza termiczna pęczniejących żywic aminowo-formaldehydowych w zależności od zastosowanych związków. *Natural Fibres – Włókna Naturalne*, 2000, Vol. XLIV, 189-205 ISSN 0208-7685

64. **Władyka-Przybylak M**., Zakrzewski R., Thermal Analysis of selected components of Intumescent Coatings. *Natural Fibres -Włókna Naturalne*, 1999, Vol. R XLII. 99-108 ISSN, 0208-7685

65. Wesołek D., **Wladyka-Przybylak M**., Kozlowski R, The effect of nanoadditives on effectiveness of intumescent fire retardant coatings*. Annals of WULS, Forestry and Wood Technology* 2008, No 66, 179-183

66. Kozłowski R., Wesołek D., **Władyka-Przybylak M**., Cuber A., Lose B., Skutil P. Środek ogniochronny, pęczniejący oraz sposób jego wytwarzania. *PL 175344* : 1998

67. Kozłowski R., Wesołek D., **Władyka-Przybylak** M. An intumescent fire retardant and the method of its manufacture R., *Patent chiński No ZL 200580024467*.9: 2011

68. Kozłowski R., Wesołek D., **Władyka-Przybylak M**.– An intumescent fire retardant and the method of its manufacture *Patent US 2009/0215926:*2015

69. Kozłowski R., Wesołek D., **Władyka-Przybylak M**. An intumescent fire retardant and the method of its manufacture, międzynarodowe zgłoszenie patentowe *EP 1937736* w UPR w trybie PCT/PL2005/00057 –.: europejska faza zgłoszenia.

c) publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

A. Kozłowski R., **Władyka-Przybylak M.** Review. Flammability and fire resistance of composites reinforced by natural fibers. *Polymers Advanced Technologies,* 2008, Vol.19, 6: 446-453, ISSN 1042-7147. **(30 pkt, IF=2,017**)
mój udział - 70% - koncepcja publikacji, przegląd przedmiotowej literatury, przeprowadzenie badań, interpretacja wyników, przygotowanie publikacji, korespondencja z wydawcą i recenzentami

B. **Władyka-Przybylak M.,** Bujnowicz K., Kozłowski R, Rydarowski H. Palność kompozytów polipropylenowych wzmacnianych odpadowymi surowcami lignocelulozowymi. *Przemysł chemiczny,* 2008, 12: 1172-1178, ISSN 0033-2496. (**15 pkt., IF=0,254**)
mój udział - 70% - kierowanie merytoryczne projektem, koncepcja badan i publikacji, interpretacja wyników, przygotowanie publikacji

C. **Władyka-Przybylak M**, Rydarowski H, Bujnowicz K, Palność kompozytów polimerowych wzmacnianych surowcami lignocelulozowymi *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej,* 2009, Z. 20(263), 157- 163**,** ISSN : 0209 – 2654, (**6 pkt**)
mój udział - 80%- kierowanie merytoryczne projektem, koncepcja badan i publikacji, interpretacja wyników, przygotowanie publikacji, przygotowanie i wygłoszenie prezentacji na sympozjum

D. **Władyka-Przybylak M**., Bujnowicz K. Flammability of polymers reinforced with lignocelullosic raw materials *Renewable Resources and Biotechnology for Material Applications ed: Zaikov,G,E., Pudel D, P., Spychalski G., Nova Science Publishers, 2011: pp 293-298 ISBN: 978-161209521*-9 **– (5pkt)**
mój udział - 70%- kierowanie merytoryczne projektem, koncepcja badan, interpretacja wynikówi

E. **Władyka-Przybylak M**., Bujnowicz K, Wesołek D, Walentowska J, Rydarowski H, Korol J., Rozdział 6: Kompozyty polietylenu z napełniaczami naturalnymi. *Biokompozyty z surowców odnawialnych, Praca zbiorowa pod red. S. Kusiela i H. Rydarowskiego*, Politechnika Krakowska 2012: s. 110-133, ISBN 978-83-7242-639-0 (**4 pkt**)
mój udział - 40%. kierowanie merytoryczne projektem w IWNiRZ, koncepcja badań, przegląd przedmiotowej literatury, interpretacja wyników, współudział w przygotowanie publikacji

F. **Władyka-Przybylak M,** Rydarowski H., Kozłowski R.,: Flammability of polypropylene/clay nanocomposite – Synergism with some flame retardants. *17th Annual BCC Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials 2006*; Stamford, CT; United States; 22 - 24 May 2006: pp. 232-240. ISBN: 978-160560411-4 (*recenzowane materiały konferencyjne uwzględnione w Web of Science)* (**10 pkt**)
mój udział - 75% - koncepcja publikacji, kierowanie merytoryczne projektem, przeprowadzenie badań, interpretacja wyników, przygotowanie publikacji, przygotowanie i wygłoszenie prezentacji na sympozjum

G. **Władyka-Przybylak M**., Rydarowski H., Kozłowski R., Flammability and Mechanical Properties of Polypropylene Modified by Nanoclay Compounds and Aluminum

Hydroxide Flame Retardant. *19th Annual Conference Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials,* Stamford, CT; United States June 9-11, 2008: pp. 252-260, ISBN: 978-160650411-9, (*recenzowane materiały konferencyjne uwzględnione w Web of Science)* (**10 pkt**)
mój udział - 75% - koncepcja publikacji, kierowanie merytoryczne, przeprowadzenie badań, interpretacja wyników, przygotowanie publikacji, wygłoszenie prezentacji na Sympozjum

H. **Władyka-Przybylak M.,** Wesołek D., Gieparda W., Flammability, thermal and mechanical properties of epoxy/carbon nanotubes composites. *Proceedings of the 20th Annual Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials 2009*, pp 228-242 Stamford, CT, USA, June 01-03, 2009, Ed. M. Lewin, Norwalk, CT. ISBN: 978-161567946-1 (*recenzowane materiały konferencyjne uwzględnione w Web of Science) (***10 pkt)**
mój udział- 70%.-kierowanie merytoryczne projektem, koncepcja badań i publikacji, interpretacja wyników, przygotowanie i wygłoszenie prezentacji na sympozjum

I. Manfredi L. B, Rodriguez E. S**, Władyka-Przybylak M.** Vazquez A. Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 91: 255-261, ISSN 0141-3910. (**35 pkt MNiSzW., IF= 2.073**)
mój udział - 30% - przeprowadzenie badań palności, interpretacja wyników, korespondencja z edytorami oraz odpowiedzi na recenzje

J. Bocz K., Szolnoki B., **Władyka-Przybylak M**., Bujnowicz K., Harakaly G., Bodzay B., Zimonyi E., Toldy A., Marosi G. Flame retardancy of biocomposites based on thermoplastic starch, Polimery, 2013, Volume: 58, Issue: 5, Pages: 385-394 (**15 pkt., IF= 0,62)**
mój udział -30%.- kierowanie merytoryczne projektem ERA CHEM w IWN obejmującym badania opisane w tej publikacji, koncepcja badan, interpretacja wyników

K. **Władyka-Przybylak M.,** Wesołek D., Rojewski Sz., Gąsiorowski R., et al. Synergistic Effect of Modified Natural Fibres with Halogen-Free Fire Retardants in Reducing Flammability of Composites. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 2015, Vol. 9: 1-13, ISSN: 1556-6560 (**20 pkt, IF= 0.83**)
mój udział - 40%.- kierowanie projektem naukowym z NCN obejmującym badania opisane w tej publikacji, współudział w przygotowanie publikacji, przygotowanie i wygłoszenie dwóch prezentacji na międzynarodowych konferencjach,

L. **Władyka-Przybylak M**. Combustion Characteristics of Wood Protected by Intumescent Coatings and the Influence of Different Additives on Fire Retardant Effectiveness of the Coatings. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2000,Vol.354: 449-456, ISNN 1542-1406. (**13pkt, IF= 0.580**)
mój udział - 100%, koncepcja publikacji , przeprowadzenie badań, interpretacja wyników, przygotowanie publikacji

Łączna wartość 12 prac wchodzących w skład cyklu publikacji wynosi 173 punktów wg listy MNiSzW. Sumaryczny Impact Factor wskazanych publikacji wg listy Journal Citation Reports wynosi 6,374.

Zagadnienia opisane w przedstawionym autoreferacie wykonywane były w trakcie realizacji kierowanych przeze mnie projektów badawczych i wymagały współpracy wielu specjalistów. Z tego względu publikacje wskazane w cyklu powstały we współautorstwie, przy czym w badaniach tych pełniłam rolę kierowniczą, koncepcyjną i merytoryczną.

Kopie prac naukowych powiązanych tematycznie publikacji dołączone są do niniejszego autoreferatu w załączniku 2. Oświadczenia współautorów określające indywidualny wkład każdego z nich w omawianych publikacjach zamieszczono w Załączniku nr 4.

d) Wykaz opublikowanych prac naukowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki szczegółowo przedstawiona została w załączniku 3

Sumaryczny dorobek publikacyjny i wynalazczy

a) Mój dotychczasowy dorobek naukowy i wdrożeniowy obejmuje łącznie **223 pozycje**, w tym 32 oryginalnych prac twórczych w tym **24 publikowanych w czasopismach z IF**, 20 rozdziałów w monografiach w tym 11 wydanych w języku angielskim przez zagraniczne wydawnictwa i 9 wydanych w języku polskim, 72 prace opublikowane w materiałach konferencyjnych w tym 23 w języku polskim i 44 w języku angielskim, uzyskałam 7 patentów w tym 2 zostały wdrożone do praktyki przemysłowej.
b) Na mój opublikowany dorobek składają się 2 prace indywidualne oraz 51 prac współautorskich z czego w 21 publikacjach jestem autorem wiodącym
c) Wartość mojego łącznego sumarycznego **impact factor (IF)** publikacji naukowych wg listy JCR, zgodnie z rokiem opublikowania – **wynosi 30,713**
d) **Liczba cytowań** publikacji wg bazy Web of Science na dzień 10 sierpnia 2015 roku **wynosi 221 bez autocytowań**. Szczegółowy wykaz cytowań przedstawiony jest w załączniku nr 7
e) Indeks Hirscha opublikowanych publikacji wg bazy Web of Science – 6
f) **Łączna ilość punktów 883**. Wykaz publikacji przedstawiono w załączniku nr 3)
g) Patenty i wdrożenia
   - 6 wdrożonych projektów wynalazczych „Know-How"
   - 7 patentów w tym 2 wdrożone
h) Opracowania zbiorowe, katalogi zbiorów, dokumentacja prac badawczych
   - 29 dokumetacji naukowo badawczych
   - 34 wygłoszenie referatów na międzynarodowych lub krajowych konferencjach tematycznych
i) Kierowanie międzynarodowymi i krajowymi projektami badawczymi oraz udział w takich projektach
   - *Uczestnictwo w programach europejskich i innych programach międzynarodowych -12*
   - *Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka (POIG) współfinansowane przez Unię Europejską- 6*

- *Projekty na zlecenie, projekty resortowe, projekty badawcze zamawiane, projekty celowe- 5*
- *Projekty badawcze własne (granty), KBN, NCN, projekty Programu Badań Stosowanych PBS-10*

j) Wykonałam 41 recenzji artykułów w czasopismach z impact factor (JCR) – między innymi Polymer Degradation and Stability, Composites Part B, Polymers for Advanced Technologies itp.

k) Dla NCBiR zrecenzowałam 33 projekty w ramach PBS, 12 projektów rozwojowych, 9 raportów końcowych wdrożeniowych

l) Jestem członkiem zarządu MC dwóch COSTÓW, Komitetu Redakcyjnego czasopisma POLIMERY i HERBA POLONICA,

Tabela 1. Liczbowe zestawienie dorobku naukowego przed i po uzyskaniu stopnia doktora.

		Liczba prac		
		Przed doktoratem	**Po doktoracie**	**Razem**
Oryginalne prace twórcze	Samodzielnie	0	2	2
	Pierwszy autor	4	17	21
	Drugi lub kolejny autor	6	14	20
Rozdziały w monografii	jęz. polski	0	9	9
	jęz. angielski	0	11	11
Razem		**10**	**53**	**63**
Publikacje w materiałach konferencyjnych	polskie	3	23	26
	zagraniczne	2	44	46
Artykuły popularno - naukowe		0	7	7
Streszczenie i postery		5	34	39
Patenty	Otrzymane		5	5
	Wdrożone		2	2
Wdrożone projekty wynalazcze „Know-How”		6		6
Dokumentacje z prac naukowo badawczych		20	9	29
Razem		**36**	**124**	**160**
Razem		**46**	**301**	**223**

Tabela 2. Syntetyczne zestawienie dorobku naukowego.

Lp.	Nazwa czasopisma		Liczba	Impact factor	Punkty MNiSW	Suma
Czasopisma z IF						
1	*Polymers Advanced Technologies*		2	2,007+2,017	30	60
2	*Przemysł Chemiczny*		3	2x0,254+0,296;	15	45
3	*Polymer Degradation and Stability*		5	0,641+2,073+ 2,769+ 3,163+3,163	35	175
4	*Polimery*		2	0,62	15	30
5	*.Journal of Biobased Materials and Bioenergy*		1	0,83	20	20
6	*Fire and Materials*		1	1,566	25	25
7	*Molecular Crystal s and Liquid Crystals*		3	2x0,58+0,49	13	39
8	*Industrial and Engineering Chemistry Research*		1	2,237	32	32
9	*Polish Journal of Chemical Technology*		2	0,337+0,44	15	30
10	*Springer Series in Materials Science,*		1	2,015	13	13
11	*Composite Interfaces*		1	0,70	27	27
12	*Medycyna Pracy*		1	0,303	15	15
13	*Industrial Crops and Products*		1	3,208	40	40
Razem			**23**	**30,713**		**551**
Monografie, pozostałe punktowane publikacje naukowe						
14	*Rozdziały w monografii*	*jęz.ang*	11	-	5	50
		jęz.poskil	9		4	36
15	*Progress in Plant Protection*		1	-	6	6
16	*Chemik*		1	-	8	8
17	*Modern Pol. Materials for Environmental Appl.*		1	-	5	5
18	*Natural Fibres*		3		2	6
19	*.Annals of WULS, Forestry and*		1		6	6

	Wood Technology					
20	*Moden Polymeric Materials for Environmental Applications,*		1		5	5
Razem			28			122
Patenty						
21	Patenty	*uzyskane i wdrożone*	2		50	100
		uzyskane	5		25	125
22	Projekty wynalazcze „Know How" i wdrożenia		6			
23	Wygłoszone referaty na konferencjach krajowych i międzynarodowych		8	34	-	-
Razem				**30,713**		**883**
W tym prace wchodzące w skład osiągnięć			**12**	**6.374**		**173**

Tabela 3. Udział w projektach międzynarodowych lub krajowych (w tym kierowanie).

Projekty		**Liczba prac**		
		Przed doktoratem	**Po doktoracie**	**Razem**
Projekty międzynaro-dowe	kierownictwo	0	6	6
	udział	0	6	6
Projekty POIG	kierownictwo	0	3	3
	udzial	0	2	2
Projekty badawczo - rozwojowe	kierownictwo	0	12	12
	udział	19	6	25
Granty badawcze	kierownictwo	0	6	6
	udział	1	8	9
Razem		**20**	**49**	**69**