



POLITECHNIKA POZNAŃSKA



WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

Zakład Polimerów

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Wpływ sił ścinających na krystalizację
domieszkowanego izotaktycznego polipropylenu**

mgr inż. Wojciech Hubert Bednarek

**Praca doktorska została wykonana pod kierunkiem
dr. hab. inż. Dominika Paukszty**

Poznań 2022

Podziękowania za owocną współpracę naukową zechcą przyjąć:

dr hab. inż. Sławomir Borysiak, prof. PP

dr hab. inż. Filip Ciesielczyk, prof. PP

prof. dr hab. inż. Tomasz Sterzyński

dr hab. inż. Marek Szostak, prof. PP

dr hab. inż. Beata Strzemiecka

dr inż. Robert Frankowski

dr inż. Adam Marek

mgr inż. Joanna Szymańska

Rozprawa doktorska

Wojciech Hubert Bednarek

Wpływ sił ścinających na krystalizację domieszkowanego izotaktycznego polipropylenu

Składam serdeczne podziękowania

Doktorowi habilitowanemu inżynierowi **Dominikowi Paukszcie,**

który jest Wspaniałym Człowiekiem i Wspaniałym Promotorem

Dziękuję

Rodzicom,

Żonie Hani,

Siostrze Magdalenie,

Cioci Ninie

Jest jedna tylko rzecz w życiu ludzi, narodów i państw, która jest bezcenną.

Tą rzeczą jest honor.

Niniejszą pracę poświęcam pamięci **Jakuba Hałajczaka**

Scientiae radices amarae sunt, fructus dulces.

Gorzkie są korzenie nauki, lecz słodkie są jej owoce.

Arystoteles

Spis treści

1. Wykaz publikacji monotematycznych	3
2. Wykaz skrótów i oznaczeń	5
3. Wprowadzenie	6
4. Dotychczasowy stan wiedzy z zakresu przedmiotu	7
4.1. Krystaliczność izotaktycznego polipropylenu	7
4.2. Heteronukleacja w izotaktycznym polipropylenie	8
4.3. Wpływ ścinania na krystalizację izotaktycznego polipropylenu	10
4.3.1. Zarys procesu krystalizacji indukowanej ścinaniem	10
4.3.2. Wybrane rezultaty badań <i>in situ</i> dotyczących nukleacji i krystalizacji indukowanej ścinaniem.....	12
5. Podsumowanie studiów literaturowych.....	17
6. Hipoteza i cel pracy	19
7. Zakres prac eksperymentalnych i metodyka badań.....	20
8. Opis najważniejszych rezultatów prac badawczych.....	22
9. Podsumowanie najważniejszych rezultatów badań.....	53
10. Literatura.....	55
11. Wykaz pozostałego dorobku naukowego	64
12. Oświadczenia Współautorów publikacji, składających się na rozprawę doktorską.....	67

1. Wykaz publikacji monotematycznych

Niniejsza rozprawa doktorska skoncentrowana została na zagadnieniu wpływu ścinania na krystalizację polipropylenu w warunkach przepływu stopionego tworzywa, w obecności domieszek. Prace badawcze obejmowały głównie obserwacje mikroskopowe procesu nukleacji indukowanej ścinaniem w izotaktycznym polipropylenie. Wykonywano między innymi eksperymenty z użyciem przystawki reologicznej, sprzężonej z mikroskopem optycznym, co umożliwiło zbadanie zagadnienia w precyzyjny sposób.

Podstawę rozprawy stanowi cykl sześciu spójnych tematycznie artykułów naukowych **D1-D6**:

D1 *In situ optical microscope studies at isotactic polypropylene crystallization induced by shear forces - A review*

D. Paukszta, W. H. Bednarek

Polymer Testing, 72, 1263-12714, 238-243 (2018)

IF = 4,282 M = 100

D2 *Fundamental studies on shear-induced nucleation and β -phase formation in the isotactic polypropylene - effect of the temperature*

W. H. Bednarek, D. Paukszta, M. Szostak, J. Szymańska

Journal of Polymer Research, 28, 439 (2021)

IF = 3,097 M = 70

D3 *Effect of lanthanum-modified magnesium silicate on isotactic polypropylene crystallization in composite materials during shear flow*

W. H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, D. Paukszta, A. Piasecki

Polymer Engineering and Science, 60, 8, 1856-1865 (2020)

IF = 2,428 M = 70

D4 *Crystallization process in the isotactic polypropylene melts with ZrO₂·SiO₂ hybrids, in quiescent and dynamic conditions*

W. H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, E. Weidner,
J. Szymańska, N. Nowakowska, D. Paukszta
Journal of Polymer Research, 29, 5, 171 (2022)

IF = 3,097 M = 70

D5 *The role of oxidized polyethylene waxes in processing and crystallization of isotactic polypropylene in WPC composites*

W. H. Bednarek, A. A. Marek, B. Strzemiecka, J. Szymańska, E. Koper,
D. Paukszta
Iranian Polymer Journal, 31, 1263–1271 (2022)

IF = 1,899 M = 70

D6 *The structure of isotactic polypropylene in composites filled with lignocellulosic material*

D. Paukszta, M. Szostak, W. H. Bednarek, E. Maciejczak
Journal of Natural Fibers, 16, 4, 471-483 (2019)

IF = 5,323 M = 140

2. Wykaz skrótów i oznaczeń

ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> , spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni
badania <i>in situ</i>	badania krystalizacji w warunkach dynamicznych z użyciem systemu Linkam CSS450
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> , rentgenowska spektroskopia energodispersyjna
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> , różnicowa kalorymetria skaningowa
FTIR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i> , spektroskopia fourierowska w podczerwieni
G	szybkość wzrostu struktury krystalicznej
iPP	izotaktyczny polipropylen
PE	polietylen
PEG	poli(glikol etylenowy)
PLM	<i>Polarized Light Microscopy</i> , obserwacje mikroskopowe prowadzone w świetle spolaryzowanym
PP	polipropylen
SEP	swobodna energia powierzchniowa
T_c	temperatura krystalizacji
T_m	temperatura topnienia
t_s	czas ścinania
v_s	szybkość ścinania
WAXS	<i>Wide Angle X-Ray Scattering</i> , szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska

3. Wprowadzenie

Polimery i kompozyty polimerowe znajdują zastosowanie w rozmaitych dyscyplinach działalności człowieka, poczynając od medycyny, farmacji, poprzez motoryzację i przemysł maszynowy, kończąc na produkcji tekstyliów oraz przedmiotów codziennego użytku. Nie można wyobrazić sobie naszego funkcjonowania bez użycia materiałów wykonanych z tworzyw sztucznych. Odpowiednio stosowane polimery stanowią dobrodziejstwo naszych czasów, a więc przy poszanowaniu środowiska naturalnego.

Izotaktyczny polipropylen jest tworzywem stosowanym powszechnie, ze względu na zadowalające właściwości użytkowe oraz relatywnie niski koszt. Polimer ten stanowi od wielu lat przedmiot badań renomowanych grup badawczych. Warto zaznaczyć, że nadcząsteczkowa struktura polipropylenu ma znaczny wpływ na właściwości wykonanych zeń wyrobów. Niebagatelną rolę w procesach zarodkowania oraz krystalizacji pełnią czynniki zewnętrzne, takie jak: naprężenia zewnętrzne czy obecność domieszek. Korelacja w linii: polimer – kryształit – wyrób – właściwości użytkowe (mechaniczne, optyczne, barierowe) jest tak silna, że nie powinna zostać zaniedbywana. Pomimo wielu znaczących osiągnięć w zakresie przedmiotu stale poszukuje się nowego rodzaju addytywów, sprzyjających tworzeniu w polimerach odpowiedniej struktury krystalicznej. Przemawiają za tym względy ekonomiczne, techniczne oraz ciągła potrzeba poprawiania właściwości poznanych już materiałów polimerowych, wynikająca ze stałego rozwoju technologii materiałów.

W niniejszym spójnym cyklu badań skoncentrowano się na wpływie działania ścinania prostego na procesy zarodkowania oraz krystalizacji w izotaktycznym polipropylenie. Szczególny akcent został położony na zbadanie wpływu działania sił zewnętrznych naprężenie jest odniesione do powierzchni, na która działa obciążenie na tworzenie struktur uporządkowanych w polipropylenie domieszkowanym nowego rodzaju addytywami, takimi jak: hybrydowe układy tlenkowe zawierające ditlenek krzemu oraz kompatybilizowane addytywy lignocelulozowe. Zrealizowana praca miała na celu wnieść wkład w zasób wiedzy dotyczącej złożonych procesów heterogenicznego zarodkowania nukleacji i przebiegu krystalizacji polipropylenu w układach wieloskładnikowych.

4. Dotychczasowy stan wiedzy z zakresu przedmiotu

4.1. Krystaliczność izotaktycznego polipropylenu

Makrocząsteczki izotaktycznego polipropylenu (iPP) charakteryzują się znaczną stereoregularnością, co jest odpowiedzialne za efektywne tworzenie struktur krystalicznych przez ten polimer¹⁻³. Kolejną istotną cechą dotyczącą tego związku jest występowanie zjawiska polimorfizmu, a więc występowania izotaktycznego polipropylenu w różnych odmianach strukturalnych⁴. Do polimorficznych odmian iPP należą:

- a) forma jednoskośna α ;
- b) forma trójskośna (pseudoheksagonalna) β ;
- c) forma trójskośna γ .

Oczywistym jest, iż wspomniane odmiany różnią się parametrami sieciowymi komórek elementarnych tworzących krystality. Formy krystalograficzne α , β oraz γ występują w polipropylenie najczęściej; niemniej w literaturze wspomina się także o formach: δ , mezofazie smektycznej i innych⁵.

Forma jednoskośna α jest odmianą o najwyższym stopniu uporządkowania i stabilności spośród znanych. Stąd też, w wyrobach z polipropylenu występuje w największej objętości. Jest tworzona spontanicznie, a zarodkowanie tej odmiany nie wymaga obecności czynników zewnętrznych^{6; 7}. Stosuje się rozmaite addytywy, zwane częstokroć „nukleantami fazy α ”^{8; 9}, których rolą jest nie tyle inicjowanie zarodkowania, co zwiększenie gęstości nukleacji, a w konsekwencji poprawę właściwości mechanicznych i optycznych tworzywa. Dodatkową zaletą zastosowania tych środków jest zmiana kinetyki krystalizacji, co powoduje podwyższenie wartości temperatury krystalizacji. Do addytywów określanych nukleantami formy α -iPP należą między innymi: halogenki alkilowe, organożele, sole podstawionych aromatycznych heterocyklicznych fosforanów organicznych, wodorotlenki metali trójwartościowych (między innymi lantanu)⁸. Warto także podkreślić, że obecność naprężeń ścinających ma wpływ na zarodkowanie oraz kinetykę krystalizacji formy jednoskośnej¹⁰.

Forma β zdefiniowana przez Keitha i Paddena¹¹ mylnie została określona jako heksagonalna. W istocie jest to forma trójskośna, ponieważ w strukturze β -iPP nie ma elementów symetrii niezbędnych dla wyżej uporządkowanej postaci heksagonalnej (tak

zwanego minimum elementów symetrii dla danego układu). W komórce elementarnej odmiany β polipropylenu nie ma na przykład osi sześciokrotnych zwykłych czy inwersyjnych, których obecność jest konieczna do zaklasyfikowania w symetrii układu heksagonalnego. W związku z metastabilnym charakterem formy pseudoheksagonalnej obserwuje się samoczynną przemianę polimorficzną $\beta \rightarrow \alpha$ ¹²⁻¹⁴. W polipropyle nie domieszkowanym i krystalizującym w wyniku samozarodkowania najczęściej powstawanie odmiany beta tłumaczy się epitaksjalną nukleacją na powierzchni spontanicznie formowanych krystalitów α ¹⁵. Warto jednak zaznaczyć, że dokładne mechanizmy powstawania fazy pseudoheksagonalnej (na przykład w obecności domieszek) nie zostały nadal zdefiniowane. Niebagatelną rolę w procesie formowania formy β -iPP odgrywają czynniki zewnętrzne, do których zaliczyć należy: obecność heterogenicznych zarodków krystalizacji, wywołanie w stopie polimeru znacznego przechłodzenia oraz działanie naprężeń ścinających^{10; 16}. Znanych jest wiele związków niskocząsteczkowych, zarodkujących powstawanie formy β -iPP. Badania zapoczątkowane przez Binsbergena¹⁷, a następnie rozwijane przez liczne grupy badawcze^{12; 18-21} umożliwiły wskazanie wielu takich substancji, do których należą wybrane: pigmenty organiczne (na przykład chinakrydon E3B), amidy aromatyczne, niskocząsteczkowe związki organiczne i nieorganiczne takie jak sole proste, związki pierścieniowe zawierające atomy siarki i inne.

Trójskośna odmiana polimorficzna γ -iPP formowana jest najczęściej pod wysokim ciśnieniem lub w polimerze częściowo zdegradowanym, w którym zaobserwowano skrócenie łańcuchów polimerowych. Ponadto krystalizacja odmiany trójskośnej obserwuje się w kopolimerach propylenu z innymi olefinami, na przykład z etylenem^{22; 23}. Ze względu na niewielką rolę w technologii polipropylenu zarodkowanie fazy γ stanowi obecnie zagadnienie interesujące jedynie z naukowego punktu widzenia. W literaturze wskazywano, że sole kwasu bicyklo[2.2.1]heptanodikarboksylowego wykazują aktywność nukleacyjną, indukując formowanie formy γ ^{8; 24}.

4.2. Heteronukleacja w izotaktycznym polipropyle

Jak wspomniano, istnieją substancje nukleujące izotaktyczny polipropyle, a więc ułatwiające powstawanie stabilnych agregatów makrocząsteczek (zarodków krystalizacji)²⁵⁻³⁰. Natura chemiczna tych substancji jest różnorodna i częstokroć nie

określono dokładnie mechanizmu oddziaływania danego nukleanta na łańcuchy polipropylenowe. W literaturze przedstawiono wiele teorii uzasadniających działanie wspomnianych addytywów. Najważniejsza z nich wskazuje na epitaksjalny charakter zarodkowania kryształitów wskutek wystąpienia podobieństw w budowie komórek elementarnych czynnika zarodkującego oraz polimeru. Warto wszakże podkreślić, iż zdecydowana większość analizowanych substancji zarodkujących jest krystaliczna, bądź też semikrystaliczna. Wskazuje się także, że substancje nukleujące ograniczają swobodę ruchu makrocząsteczek, co sprzyja stabilizacji agregatów krystalicznych, a także utrwała agregaty faz metastabilnych. Dodatkowo, opisuje się energetyczną zależność, polegającą na zwiększeniu efektywności procesu nukleacji poprzez zmianę zasobu energii niezbędnego do powstania stabilnych zarodków, na granicy między domieszką a polimerem^{7; 31-34}.

Wybrane związki lantanu wykazują aktywność zarodkującą wobec izotaktycznego polipropylenu, lecz mechanizm oddziaływania na polimer nie został określony. Wodorotlenek lantanu(III) określany bywa jako nukleant formy α -iPP przyczyniający się do wzrostu gęstości nukleacji w polimerze i zmiany kinetyki krystalizacji³⁵. Ponadto, materiały nieorganiczne modyfikowane powierzchniowo związkami lantanu mogą pełnić rolę nukleantów form α oraz β -iPP³⁶⁻³⁸.

Warto także zaznaczyć, że oprócz substancji nukleujących dodawanych do polimeru w niewielkich ilościach, efekt zarodkujący wykazują niektóre napełniacze, stosowane podczas wytwarzania kompozytów. Dodatkowo, stosuje się funkcjonalne napełniacze, których rolą jest nie tylko wzmocnienie kompozytu czy obniżenie kosztu materiału, lecz także zarodkowanie polimeru³⁹⁻⁴¹. W pracy Piórkowskiej⁴² wskazano szereg substancji (soli, tlenków i minerałów o złożonym składzie chemicznym) wpływających na krystalizację izotaktycznego polipropylenu podczas wytwarzania kompozytów. Do tego rodzaju napełniaczy można zaliczyć: montmorylonit (szczególnie modyfikowany, OMMT), talk, kredę, tlenki: cynku, glinu i krzemu²⁰.

Efekt nukleujący napełniaczy pochodzenia roślinnego⁴³, takich jak mączka drzewna, włókna drzewne sizalowe czy konopne oraz wiele innych, w kompozytach przejawia się wielokrotnie w zwiększeniu zawartości fazy β -iPP w materiale. Napełniacze lignocelulozowe nie są jednak zazwyczaj aktywnymi nukleantami wobec iPP^{44; 45}. Efekt działania tych dodatków związany jest zwykle z kwestią występowania

dotychczasowych naprężeń ścinających między włóknem a osnową polimerową, co zostanie opisane w kolejnym podrozdziale [D1]⁴⁶⁻⁴⁸.

4.3. Wpływ ścinania na krystalizację izotaktycznego polipropylenu

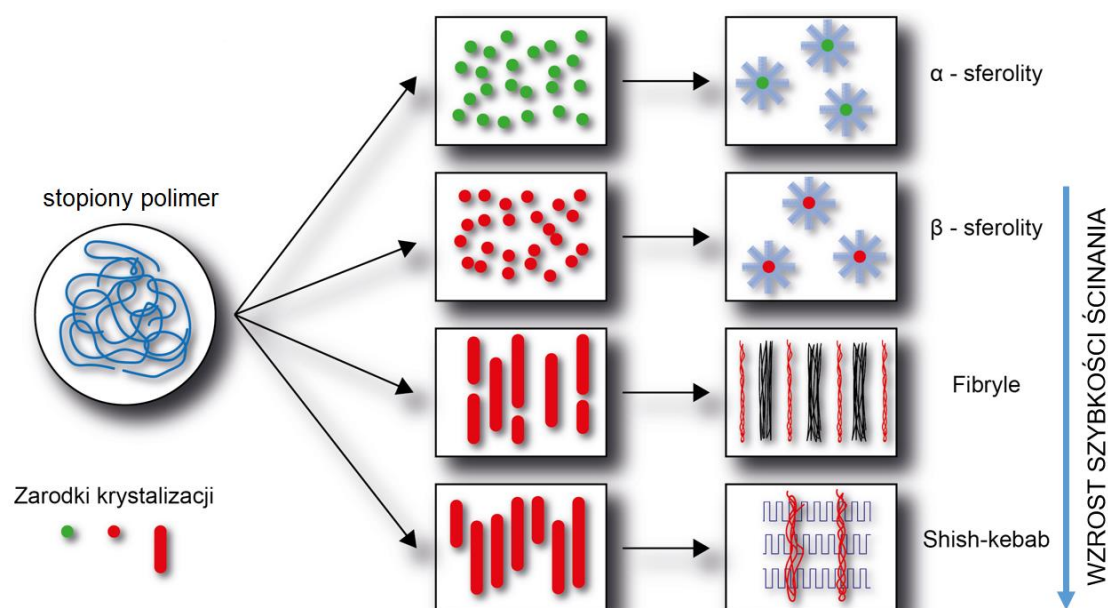
4.3.1. Zarys procesu krystalizacji indukowanej ścinaniem

Ze względu na występowanie naprężeń ścinających (inaczej ścinania prostego) podczas przetwarzania polimerów za pomocą znanych technik (wytłaczania, wtryskiwania) wpływ tych oddziaływań na strukturę polipropylenu jest badany od dziesięcioleci⁴⁹⁻⁵². Przepływ stopu polimeru poprzez kanał maszyny i narzędzi przetwórczej można wszakże zobrazować jako ruch nieskończenie wielu nieskończenie cienkich warstw płynu z różnymi wartościami prędkości liniowej, co komplementarne jest z definicją ścinania prostego⁵³. Oddziaływania te są jednakże diametralnie inne aniżeli w stopach związków niskocząsteczkowych ze względu na obecność w polimerach łańcuchów o znacznej i zróżnicowanej długości.

Termin krystalizacja indukowana ścinaniem (*Shear Induced Crystallization, SIC*) nie w pełni sygnalizuje istotę opisywanego zjawiska. Lauritzen⁵⁴, Hoffman, Wunderlich i inni autorzy⁵⁵; ⁵⁶ wskazali na dwa zasadnicze etapy formowania w polimerze struktur uporządkowanych:

- I) nukleację – zarodkowanie;
- II) wzrost krystalitów na powierzchni zarodków.

Naprężenia ścinające mają zatem wpływ zarówno na charakter nukleacji polimeru, jak i kinetykę krystalizacji. Zasadnicza rola ścinania podczas nukleacji i krystalizacji polimeru polega na rozplątywaniu makrocząsteczek oraz *quasi* równoległym układaniu segmentów łańcuchów, co sprzyja formowaniu stabilnych energetycznie agregatów, które stają się zarodkami krystalizacji. Rysunek 1 obrazuje wspomniane zjawiska.



Rysunek 1. Procesy nukleacji i krystalizacji w polipropylenie poddawany działaniu naprężeń zewnętrznych (na podstawie [D1])

W stopionym polipropylenie najintensywniejsze ścinanie występuje na granicy kontaktu materiału z elementami maszyn i narzędzi przetwórczych. Sprzyja to orientowaniu się makrocząsteczek w kierunku zgodnym z kierunkiem przepływu tworzywa. Mniej intensywne obciążenia występują w głębi strugi, co rzutuje na zachodzące tamże procesy nukleacji i krystalizacji^{26; 57-59}.

W domieszkowanym polipropylenie, a także w materiałach kompozytowych, charakter oddziaływań jest zdecydowanie bardziej złożony. Prócz opisanych wyżej należy jeszcze uwzględnić tak zwane lokalne ścinanie między cząstkami (lub włóknami) addytywu, czy też napełniacza, a osnową polimerową⁶⁰. Efekt ten bywa określany w literaturze jako *shear amplification*⁶¹, czyli niejako intensyfikacja naprężenia ścinającego. Biorąc pod uwagę także potencjalne zdolności domieszki do aktywnego zarodkowania polipropylenu, można z całą mocą potwierdzić złożoność wpływu cząstek płynących z różną prędkością względem nukleacji i krystalizacji osnowy polimeru [D1].

Podsumowując, wpływ działania ścinania prostego na procesy nukleacji oraz krystalizacji obserwuje się w dwóch zasadniczych nurtach, są to mianowicie:

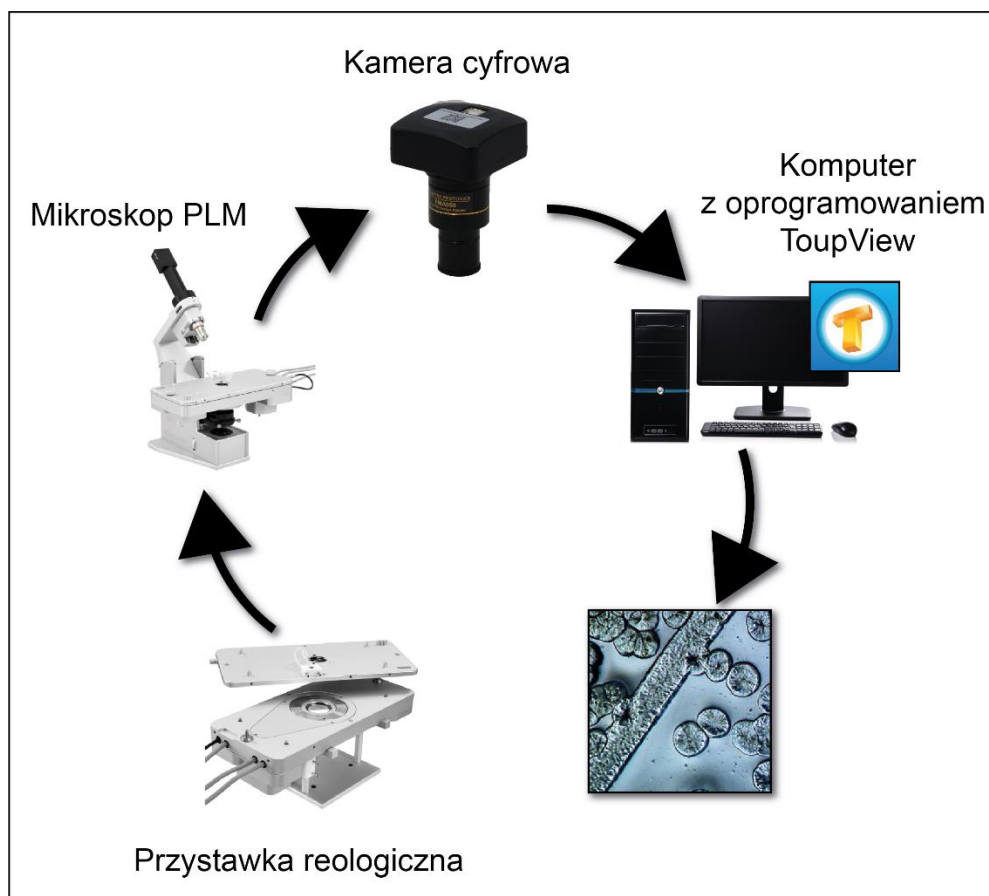
- a) zmiany morfologii powstających krystalitów na skutek:
 - i. zwiększenia gęstości nukleacji, czyli wzrost liczby aktywnych zarodków krystalizacji w objętości materiału, co

- w konsekwencji powoduje zmniejszenie rozmiarów powstających agregatów;
- ii. modyfikacji rodzaju powstających agregatów krystalicznych: od sferolitów, poprzez struktury fibrylarne, aż do form shish-kebab.
- b) zmiany kinetyki krystalizacji poprzez skrócenie etapu nukleacji na skutek przyspieszenia korzystnego energetycznie trójwymiarowego porządkowania i tworzenia stabilnych zarodków krystalizacji.

4.3.2. Wybrane rezultaty badań *in situ* dotyczących nukleacji i krystalizacji indukowanej ścinaniem

Dostępne od stosunkowo krótkiego czasu techniki określane mianem *in situ* umożliwiają obserwację krystalizującego polimeru bezpośrednio podczas działania nań naprężeń ścinających oraz bezpośrednio po ustaniu tego działania⁶². Najczęściej aparaturą stosowaną w tego rodzaju analizach jest polaryzacyjny mikroskop optyczny (PLM) sprzężony z przystawką reologiczną. Przykładem takiej aparatury jest system pomiarowy Linkam CSS450^{47; 48; 63; 64}, przedstawiony schematycznie na rysunku 2.

Zasadniczą część tego systemu stanowi układ pomiarowy, będący w uproszczeniu reometrem typu płytka-płytki. Umieszczony w roboczej części przystawki polimer poddawany jest działaniu odpowiednich naprężeń zewnętrznych. Za pomocą stosownego oprogramowania komputerowego możliwa jest regulacja parametrów takich jak: szybkość kątowna obrotu płytki, temperatura, objętościowe natężenie przepływu gazu omywającego płytki, odległość między kwarcowymi płytkami reometru, charakter naprężeń (oscylacyjny, ciągły) i inne. Kluczowa jest jednak możliwość obserwowania w czasie rzeczywistym powstawania struktur krystalicznych w stopie poddawanych ścinaniu. Warto zaznaczyć, że równoległe zastosowanie technik *in situ* oraz doskonale znanych technik *ex situ* (takich jak: badania strukturalne, termiczne czy reologiczne) znacznie poszerza możliwości poznawcze w zakresie przedmiotu rozprawy. Stąd też, dalsza część studiów literaturowych poświęcona zostanie analizie i ocenie opublikowanych rezultatów badań *in situ* krystalizacji indukowanej ścinaniem [D1]⁴⁶⁻⁴⁸.



Rysunek 2. Schemat aparatury stosowanej do badań krystalizacji polimerów w warunkach dynamicznych *in situ* podczas działania ścinania prostego na próbkę (na podstawie [D1])

Zdecydowana większość doniesień literaturowych dotyczy krystalizacji indukowanej ścinaniem w polipropyle nie domieszkowanym. Somani i współautorzy⁶⁵ poddali stopiony polipropyle n działaniu ścinania w relatywnie wysokiej temperaturze (175°C), a zatem wyższej, aniżeli znana z literatury temperatura topnienia polimeru⁵⁷. Zastosowanie techniki *in situ*, przy dodatkowym udziale badań SAXS oraz WAXS wskazało, że po upływie 120 minut od zaprzestania ścinania w materiale możliwe było zaobserwowanie zorientowanych, stabilnych agregatów krystalicznych. Rezultaty opisanych badań potwierdziły proponowaną w literaturze teorię, iż ścinanie proste wspomaga powstawanie stabilnych zarodków krystalizacji nawet w temperaturze wyższej aniżeli nominalna temperatura topnienia iPP. W pracy Nogales i wsp.⁶⁶ przedstawiono podobne spostrzeżenia, potwierdzając jednocześnie fakt powstawania w polipropyle nie zorientowanych zarodków, odgrywających zasadniczą rolę w procesach nukleacji pierwszego rzędu. Dodatkowo wskazano na znaczący wpływ

ciężaru cząsteczkowego oraz polidispersyjności materiału polimerowego na efektywność przebiegu nukleacji indukowanej ścinaniem, co potwierdzono także w pracy Duplay⁶⁷.

W pracy, której autorem jest De Santis oraz współpracownicy⁶⁸ wykazano, że wzrost szybkości ścinania przyczyniał się do zwiększenia gęstości nukleacji, co rzutowało na zmniejszenie średnic powstających sferolitów w izotaktycznym polipropylenie. Ponadto, tenże zespół badawczy^{69; 70} analizował zjawisko powstawania krystalicznych struktur fibrylarnych w iPP niedomieszkowanym pod wpływem działania ścinania prostego. Wykazano, że struktury włókniste powstają w stopie polimeru wyłącznie powyżej pewnej progowej wartości szybkości ścinania. Istnieje także pewna progowa wartość szybkości ścinania, poniżej której struktury fibrylarne nie powstają w materiale. Dodatkowo wskazano na fakt, iż ze wzrostem szybkości ścinania zachodzą pewne przemiany morfologiczne: od pojedynczych, rozproszonych sferolitów poprzez liniowe sekwencje struktur sferolitycznych zorientowanych współosiowo, aż po formy włóknopodobne (rysunek 1).

Zhang oraz współpracownicy^{71; 72} zwrócili uwagę na fakt, iż formowanie struktur typu *shish* zachodzi w stopie polimerowym już podczas działania nań naprężeń zewnętrznych, natomiast wzrost struktur typu *kebab* rozpoczyna się po ustaniu działania ścinania. Autorzy podkreślili także istotną rolę działania ścinania na krystalizujący polimer w formowaniu zarodków rzędowych i fibryl zbudowanych z jednoskośnego polipropylenu α , które następnie stają się podłożem do epitaksjalnego wzrostu krystalitów fazy β iPP.

De Santis oraz współautorzy⁶⁸ wskazali na istotną korelację pomiędzy szybkością i czasem ścinania, któremu poddawany był izotaktyczny polipropylen, a szybkością wzrostu sferolitów. Koscher oraz Fulchiron⁵¹ uzupełnili prowadzone analizy *in situ* stosując dodatkowo badania reologiczne z zastosowaniem zewnętrznego reometru typu płytka-płytką. Wskazano, iż rezultaty badań *in situ* mogą zostać z powodzeniem zastosowane do wyznaczenia charakterystycznych parametrów kinetycznych, obecnych w równaniach Avramiego oraz Hoffmana-Lauritzena. Huo i współautorzy⁷³ zaproponowali modyfikację równania Hoffmana-Lauritzena, uzupełniając je o współczynniki korekcyjne związane z szybkością oraz czasem ścinania. Dodatkowo wykazali, że w stopie iPP poddawany działaniu obciążeń zachodzą równocześnie dwa zjawiska: relaksacja naprężeń oraz nukleacja indukowana ścinaniem. W temperaturze

większej niż pewna progowa wartość dominują procesy relaksacji i nie obserwuje się indukowania nukleacji wskutek działania ścinania.

Rezultaty badań przeprowadzonych przez De Santis oraz współautorów⁶⁸ wykazały, że ścinanie wpływa nie tylko na procesy zarodkowania, ale także na nukleację drugiego rzędu, a więc wzrost struktur krystalicznych na powierzchni istniejących zarodków. Stało się to możliwe dzięki opóźnieniu działania ścinania o 20 minut względem osiągnięcia przez stop temperatury, w której poddawano materiał działaniu naprężeń. Miało to na celu umożliwienie powstania w materiale stabilnych agregatów w wyniku fluktuacji termicznych i samozarodkowania. Dodatkowo, ponownie potwierdzono zbieżność parametrów kinetycznych opisujących krystalizację iPP wyznaczonych z użyciem techniki *in situ* z danymi teoretycznymi.

Stwierdzono, że pośród doniesień literaturowych dominują te dotyczące nukleacji indukowanej ścinaniem w polipropylenie niedomieszkowanym, niemniej wybrane prace poruszają kwestie omawianego zjawiska w materiałach wieloskładnikowych, takich jak kompozyty⁷⁴, mieszaniny polimerowe⁷⁵⁻⁷⁸ oraz iPP domieszkowany nukleantami^{25; 79}.

Podobną jak w pracach Pantaniego^{69; 70}, ocenę dotyczącą powstawania fibryli przedstawiono w pracy współautorstwa Sun⁸⁰, jednakże badania dotyczyły nanokompozytu, napełnianego modyfikowanym montmorylonitem. Formowanie struktur fibrylarnych w nanokompozycie miało miejsce przy działaniu ścinania o szybkości powyżej określonej wartości progowej. Fakt ten autorzy tłumaczą poprawą zdyspergowania nanocząstek w osnowie polimeru, co sprzyjać ma formowaniu tak zwanych *row nuclei* – zarodków rzędowych, stanowiących prekursorów do wzrostu fibryli. Szkudlarek i współautorzy⁶¹ wskazali, iż formowanie zarodków rzędowych jest częstsze w nienapełnionym polipropylenie, aniżeli w nanokompozytach. W przypadku nanokompozytu zawierającego 3% wag. OMMT liczba oraz długość powstających fibryli wzrasta wraz ze zwiększeniem szybkości ścinania oraz jednoczesnym spadkiem temperatury, w której na stop oddziaływało naprężenie zewnętrzne.

Badania realizowane przez Zhao i współpracowników^{81; 82} dotyczyły formowania cylindrytów polipropylenu pod wpływem intensyfikacji naprężeń ścinających na granicy osnowy polimerowej i włókien węglowych. Wskazano, iż w zależności od wartości szybkości ścinania mogą powstawać struktury zbudowane:

- a) wyłącznie z odmiany jednoskośnej α -iPP;

- b) równocześnie z faz α oraz β -iPP;
- c) prawie wyłącznie z fazy pseudoheksagonalnej β -iPP.

Wzrost wartości szybkości ścinania rzutuje na stopniowe zwiększenie zawartości fazy pseudoheksagonalnej w badanych próbkach.

Huo⁸³ analizował wpływ działania ścinania na procesy nukleacji i krystalizacji w iPP domieszkowanym węglanem wapnia i sterynianem lantanu, nukleantami fazy pseudoheksagonalnej. Wykazano, iż istnieje synergistyczny efekt między działaniem ścinania oraz nukleantów na wzrost zawartości fazy β -iPP w polimerze. Taka korelacja była obserwowana jedynie w pewnych zakresach szybkości ścinania. Podobne rezultaty uzyskali Lin i współautorzy³³. W pracy Patil⁸⁴ dokonano oceny wpływu działania ścinania na efektywność komercyjnie dostępnego nukleanta fazy α -iPP o nazwie handlowej NA-11, czyli 2,2'-metyleno-bis-(4,6-di-tert-butylofenylo)fosforanu sodowego. Wskazano, że wzrost szybkości ścinania przyczynia się do zwiększenia anizotropii struktury krystalicznej w materiale, co jest zjawiskiem zdecydowanie niepożądanym, szczególnie wobec zastosowania czynnika zarodkującego NA-11.

5. Podsumowanie studiów literaturowych

Przeprowadzona analiza stanu wiedzy dostępnej w literaturze przedmiotu, podsumowana zwięźle w pracy [D1], wykazała wiele zalet stosowania metodologii *in situ*, przy jednoczesnym wskazaniu niektórych niedoskonałości. Techniki *in situ* mogą z powodzeniem stanowić metodologię wiodącą czy dominującą, rzadko jednak samodzielną. Jednoczesne użycie metod *ex situ*, doskonale poznanych i o wysokiej skuteczności w charakteryzowaniu struktury krystalicznej polipropylenu izotaktycznego, znacznie zwiększa możliwość otrzymania cennych rezultatów. Badania reologiczne *in situ* stanowią cenne źródło unikalnych wyników i w znacznym stopniu przyczyniają się do poznania, potwierdzenia oraz poszerzenia informacji dotyczących wpływu działania ścinania na krystalizację polimerów. W dalszej części niniejszego podrozdziału przedstawiono podsumowanie zrealizowanych studiów literaturowych [D1]⁴⁶⁻⁴⁸.

1. Zdecydowana większość rezultatów badań *in situ* dotyczy polipropylenu niedomieszkowanego. Przeprowadzono wiele analiz dotyczących wpływu działania ścinania na krystalizację izotaktycznego polipropylenu, a wnioski dotyczą zarówno mechanizmów procesów nukleacji, jak i rozkładu fazy krystalicznej i jej morfologii. Dodatkowo wykazano przydatność stosowania technik *in situ* w analizie kinetyki i termodynamiki krystalizacji iPP^{51; 68}.
2. W wielu pracach^{33; 83} podkreśla się wspólny, korzystny efekt ścinania oraz obecności substancji zarodkujących, obserwowany w zwiększeniu efektywności procesu nukleacji w polimerze. Pewne doniesienia są niejednoznaczne i wskazują, że jednoczesne działanie ścinania oraz obecność nukleantów może mieć niekorzystny wpływ na procesy nukleacji i krystalizacji polipropylenu. Definiuje się pewne wartości graniczne szybkości czy czasu ścinania, powyżej i/lub poniżej których efekty nie są zgodne z pożądanymi^{80; 84}.
3. Brak jest doniesień dotyczących obserwacji *in situ* krystalizacji polipropylenu domieszkowanego materiałami lignocelulozowymi. Wiadomo wszakże, że zjawiska zachodzące w tego typu materiałach, na przykład w kompozytach polimerowo-drzewnych, mają złożony charakter, co wielokrotnie potwierdzano stosując badania *ex situ*⁶⁰. Stąd też zastosowanie technik *in situ*

w obserwacji krystalizacji iPP domieszkowanego materiałami lignocelulozowymi z pewnością poszerzy zasób wiadomości z zakresu przedmiotu.

4. Wykazano, że wybrane związki zawierające trójwartościowy kation lantanu, na przykład: stearynian lantanu(III) oraz wodorotlenek lantanu(III), są aktywnymi nukleantami wobec iPP. Możliwe jest efektywne osadzanie tych środków zarodkujących na nośnikach, między innymi na powszechnie stosowanych i relatywnie tanich napełniaczach nieorganicznych. W światowej literaturze nie wykazano jednak mechanizmu działania tych nukleantów. Ponadto, nie określono, czy rodzaj nośnika, który staje się podłożem do modyfikacji powierzchniowej związkami lantanu odgrywa rolę w aktywności nukleacyjnej tychże.

6. Hipoteza i cel pracy

Biorąc pod uwagę istotne oddziaływanie ścinania oraz specyficzne właściwości wybranych domieszek zakłada się, że obydwie te czynniki będą miały znaczący wpływ na procesy zarodkowania oraz krystalizacji izotaktycznego polipropylenu.

Celami naukowymi pracy są:

1. określenie działania nowatorskich układów: amorficznych, hybrydowych układów tlenkowych postaci $\text{MeO}\cdot\text{SiO}_2$, jako potencjalnych nukleantów procesu krystalizacji izotaktycznego polipropylenu w warunkach dynamicznych, czyli przy działaniu ścinania;
2. analiza procesu krystalizacji polimeru w warunkach dynamicznych w obecności wybranych addytywów lignocelulozowych oraz wosków poliolefinowych;
3. ocena wpływu działania ścinania jako efektu przetwórczego na krystalizację domieszkowanego polipropylenu w skalach mikroskopowej oraz makroskopowej.

7. Zakres prac eksperymentalnych i metodyka badań

Zrealizowano szereg prac eksperymentalnych, których rezultaty stanowiły podstawę do opublikowania cyklu artykułów naukowych, będącego podstawą niniejszej rozprawy. Pełny opis doświadczalnych prac badawczych przedstawiono w publikacjach [D1-D6]. Przeprowadzone eksperymenty krótko scharakteryzowano w punktach od I do V.

- I) Zaprojektowanie syntezy oraz modyfikacji addytywów, do których należały materiały scharakteryzowane w podpunktach a-c.

a. Syntetyczne, tlenkowe układy hybrydowe typu MeO·SiO₂

Przewagą tego typu materiałów nad mineralnymi jest niewątpliwie możliwość kontroli procesu syntezy, a więc także regulacji finalnych właściwości otrzymywanych tlenków. Możliwe jest otrzymanie układu, którego cechy będą następstwem synergii cech tlenków składowych. Dodatkowo, układy hybrydowe zwiększają prawdopodobieństwo lepszego zdyspergowania domieszek, a zatem izotropii cech materiału domieszkowanego, niż zastosowanie mieszaniny dwóch odrębnych tlenków. W pracach [D3, D4] stosowano następujące układy tlenkowe:

- i. MgO·SiO₂;
- ii. ZrO₂·SiO₂;

Preparatyka oraz sposoby modyfikacji, którym poddano addytywy, opisano we wspomnianych artykułach naukowych. Domieszki tlenkowe zostały otrzymane oraz zmodyfikowane w grupie badawczej Profesora Teofila Jesionowskiego, pod kierunkiem Profesora Filipa Ciesielczyka, w Politechnice Poznańskiej.

b. Materiał lignocelulozowy – rozdrobniona słoma rzepakowa

Układy rodzaju WPC (*Wood - Polymer Composites*) są od dziesięcioleci stosowane w technologii materiałów. Charakteryzują się dobrymi właściwościami użytkowymi oraz mają niewątpliwie ważne walory ekonomiczne – pozwalają zagospodarować materiały odpadowe, powstałe na przykład przy przetwarzaniu drewna. Wiadomym jest, że w tego typu kompozytach dochodzi do intensyfikacji ścinania przez płynące cząstki dodatku lignocelulozowego. Zjawisko to było dotąd charakteryzowane

z zastosowaniem metodyki *ex situ*, nie prowadzono badań z użyciem wspomnianej techniki *in situ*.

c. Nowego rodzaju dodatki kompatybilizujące (woski poliolefinowe)

Woski poliolefinowe, także otrzymywane z odpadów polimerowych, stanowią nowy rodzaj proponowanych dodatków uzgadniających, a więc poprawiających adhezję międzyfazową. Jest to efekt pożądaný szczególnie w układach typu WPC (*Wood Polymer Composites*), gdzie łączy się często niepolarną osnowę (na przykład polipropylenową) z polarnym dodatkiem lignocelulozowymi. Zakłada się, że zastosowanie dwuskładnikowej domieszki (kompatybilizator oraz materiał roślinny) wywiera odmienny wpływ na procesy nukleacji i krystalizacji w polipropylenie - względem obecności wyłącznie włókien naturalnych.

- II) Charakterystyka domieszek, z użyciem technik badawczych, do których należały: ATR, FTIR, SEM, EDS, WAXS, pomiar kąta zwilżania metodą goniometryczną (w celu wyznaczenia SEP).
- III) Ocena aktywności zarodkującej amorficznych addytywów. Zaproponowanie mechanizmu procesu heteronukleacji.
- IV) Charakterystyka struktury nadcząsteczkowej oraz przemian fazowych polipropylenu w otrzymanych układach (WAXS, DSC), a także właściwości przetwórczych i użytkowych układów (reometria, badania mechaniczne).
- V) Analiza procesu krystalizacji polipropylenu w warunkach dynamicznych z zastosowaniem specyficznej techniki *in situ* oraz rozszerzenie uzyskanych rezultatów z użyciem technik *ex situ*, takich jak: DSC, WAXS oraz mikroskopia PLM.

8. Opis najważniejszych rezultatów prac badawczych

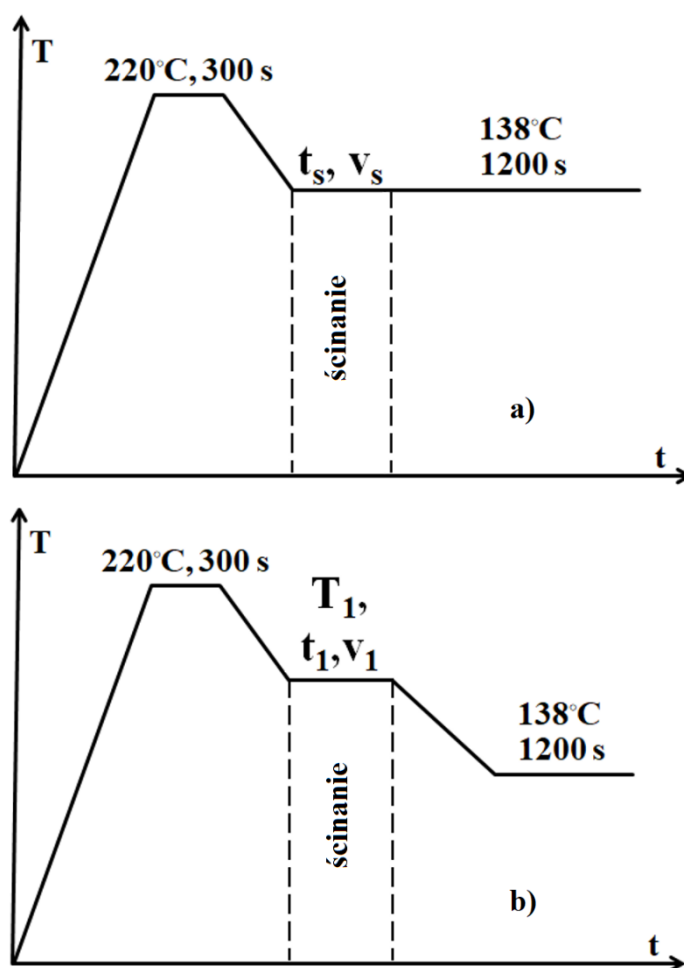
Przeprowadzone studia literaturowe, opublikowane w postaci artykułu przeglądowego [D1], a także scharakteryzowane pokrótce w podrozdziale 5.3.2. oraz w rozdziale 6. niniejszej rozprawy, stanowiły inspirację do przeprowadzenia prac doświadczalnych. Jak wykazano, wnioski przedstawiane w rozmaitych opracowaniach częstokroć pozostają we wzajemnej sprzeczności.

Starano się zatem sformułować odpowiedzi na pytania, zapisane w punktach od 1 do 3.

1. Czy oddziaływanie efektu ścinania zwiększa efektywność procesu nukleacji oraz może prowadzić do modyfikacji kinetyki krystalizacji przy szybkościach ścinania w zakresie od 0 do 10 s^{-1} ?
2. Czy obecność wspomnianych naprężeń wywiera jednoznacznie korzystny wpływ na działanie nukleantów i czy jednoczesne zastosowanie obu tych czynników wywołuje synergiczny efekt?
3. Czy istnieje korelacja między zjawiskiem ścinania prostego zachodzącym w skali przemysłowej podczas przetwarzania polipropylenu w stanie stopionym, a zjawiskami zachodzącymi podczas płynięcia polimeru przy działaniu ścinania o niewielkich szybkościach z zakresu od 0 do 10 s^{-1} ?

W pierwszej części prac [D2] skoncentrowano się na analizie zjawisk zachodzących w niedomieszkowanym polipropylenie. Obserwacje te stanowiły następnie punkt wyjściowy dla interpretacji i opisu rezultatów, przedstawionych w kolejnych pracach.

Przy realizacji eksperymentów zastosowano doskonale znane techniki jak WAXS i DSC. Najistotniejsze prace badawcze obejmowały jednak obserwację i analizę procesów: nukleacji i krystalizacji izotaktycznego polipropylenu w obecności naprężeń ścinających (a więc w warunkach dynamicznych). W celu oceny wpływu działania ścinania na krystalizację iPP w różnych reżimach temperaturowych, prace badawcze prowadzono zgodnie z warunkami przedstawionymi na rysunku 3. oraz w tabeli 1.



Rysunek 3. Graficzne przedstawienie procedury badawczej dla metodyki PLM-in situ stosowanej w pracy: a) wariant podstawowy, używany do oceny działania ścinania na krystalizację polipropylenu w warunkach izotermicznych; b) wariant rozszerzony, używany w celu oceny wpływu działania ścinania na krystalizację iPP w różnych reżimach temperaturowych [D2]

Podstawowa procedura analizy nukleacji iPP w warunkach dynamicznych (rysunek 3a) obejmowała:

- I) ogrzanie próbki do temperatury 220°C i utrzymanie materiału w tej temperaturze przez 300 sekund celem całkowitej dezintegracji struktur uporządkowanych w polimerze;
- II) ochłodzenie próbki do wartości temperatury 138°C (tabela 1), a następnie poddanie jej działaniu ścinania z określoną szybkością i przez określony czas;
- III) obserwację procesu krystalizacji w warunkach izotermicznych i analizę obrazu mikroskopowego.

Uzyskane w ten sposób rezultaty posłużyły do oceny morfologii powstających krystalitów oraz kinetyki krystalizacji.

Jak można zauważyć na rysunku 3b, do oceny wpływu działania ścinania na krystalizację iPP w różnych reżimach temperaturowych stosowano rozszerzony wariant procedury badawczej. Procedura obejmowała:

- I) ogrzanie próbki do temperatury 220°C i utrzymanie materiału w tej temperaturze przez 300 sekund celem całkowitej dezintegracji struktur uporządkowanych w polimerze;
- II) ochłodzenie próbki do wartości temperatury T_1 (tabela 1), a następnie poddanie próbki działaniu ścinania z określoną szybkością przez 10 sekund;
- IV) ochłodzenie próbki do temperatury obserwacji (138°C);
- V) obserwacja procesu krystalizacji w warunkach izotermicznych i dalsza analiza obrazu mikroskopowego.

Tabela 1. Warianty procedur badawczych, stosowanych przy realizacji badań mikroskopowych in situ w pracy [D2]

Oznaczenie wariantu	Temperatura [°C]	Szybkość ścinania [s ⁻¹]	Czas ścinania [s]
a)	138	1,5; 3,0; 4,5	10; 30
b)	136, 138, 140, 145, 150, 154	1,5; 4,5	10

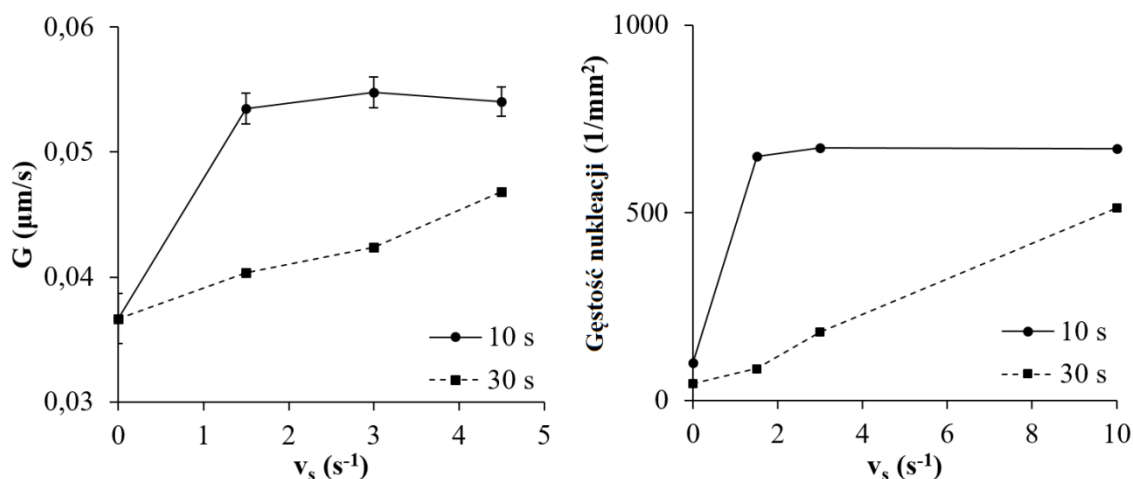
Wskazane warunki prowadzenia badań zostały wybrane na podstawie wstępnych analiz, przeprowadzonych z zastosowaniem różnego rodzaju komercyjnego polipropylenu⁸⁵.

Zasadniczo, wpływ działania ścinania na krystalizację iPP zależy od trzech głównych czynników:

- a) od temperatury, w której stop polimeru poddawany jest działaniu naprężeń;
- b) od wartości szybkości ścinania;
- c) od czasu ścinania,

co potwierdzono w przeprowadzonych badaniach [D2]. Wydłużenie czasu ścinania przyczyniło się do zmniejszenia szybkości wzrostu sferolitów, a więc wpłynęło negatywnie na kinetykę krystalizacji oraz na gęstość nukleacji (rysunek 4).

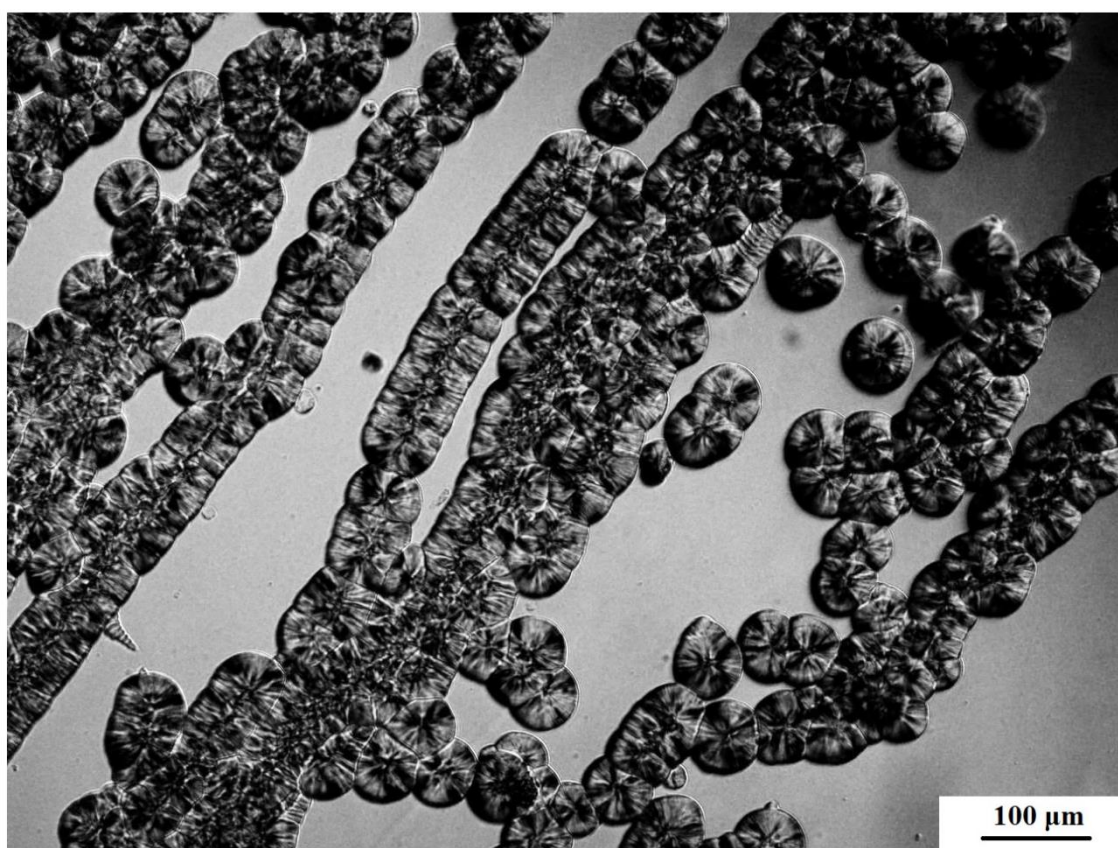
Zmniejszenie liczby aktywnych zarodków w objętości polimeru poddawanego ścinaniu przez 30 sekund (w porównaniu do tego, na który naprężenia działały przez 10 sekund) świadczy o ujemnym wpływie dłuższego czasu ścinania na procesy nukleacji.



Rysunek 4. Szybkość wzrostu sferolitów (G) oraz gęstość nukleacji jako funkcja dwóch zmiennych: czasu (10 s lub 30 s) oraz szybkości ścinania (v_s) [D2]

W literaturze odnotowano podobne spostrzeżenia. Somani⁸⁶ wskazał, że szczególnie korzystny efekt ścinania na nukleację w izotaktycznym polipropylenie obserwuje się w przypadku skrócenia czasu działania naprężeń i przy jednoczesnym zwiększeniu szybkości ścinania. Segmenty łańcuchów polimerowych ulegają wówczas znacznie bardziej efektywnie *quasi* paralelizacji, czyli ułożeniu w preferowanym kierunku zgodnym z wektorem ścinania. Przejawia się to w poprawie kinetyki krystalizacji oraz zwiększeniu gęstości nukleacji. Zbyt długi czas działania naprężeń przyczynia się natomiast do destabilizacji agregatów, zbudowanych z makrocząsteczek wstępnie uporządkowanych przez wymuszony przepływ stopu. Tego typu interpretacja tłumaczy zmiany w gęstości nukleacji wynikające ze zmniejszenia liczby powstających zarodków. Jak jednak wspomniano, po wydłużeniu czasu ścinania zmianie uległa także kinetyka procesu - szybkość wzrostu sferolitów uległa zmniejszeniu o około 25% (Rysunek 4). Należy zatem zaznaczyć, że wydłużenie czasu ścinania może przyczyniać się do wtórnego wzrostu stopnia splątania makrocząsteczek, wynikającego z wystąpienia chaotycznego przepływu, nieuporządkowanego zgodnie z wektorem ścinania. W konsekwencji utrudnia to ruch łańcuchów do powierzchni zarodków krystalizacji [D2].

Niezależnie od czasu działania naprężeń obserwowano zmiany w morfologii krystalizującego polipropylenu. W polimerze krystalizującym w warunkach stacjonarnych obserwowano obecność wyłącznie struktur sferolitycznych. W przypadku polimeru poddanego działaniu ścinania o szybkości co najmniej $4,5 \text{ s}^{-1}$ obserwowano występowanie struktur fibrylarnych o kształcie zbliżonym do włókien (rysunek 5). Jak wskazał w swoich pracach Pantani^{69; 70}, formowanie włókien jest obserwowane powyżej konkretnych wartości szybkości ścinania. Jest to spowodowane koniecznością przekroczenia bariery energetycznej, które to jest niezbędne do łączenia się pojedynczych agregatów krystalicznych w liniowe układy. Stwierdza się wówczas o powstawaniu rzędowych zarodków krystalizacji⁸². Wydłużenie czasu ścinania nie wpływa zatem na samo powstawanie liniowych zarodków krystalizacji, lecz może zmieniać szybkość przyrostu warstwy krystalitów w procesie drugorzędowej nukleacji.



Rysunek 5. *Obraz mikroskopowy PLM polipropylenu izotaktycznego krystalizującego przez 20 minut, uprzednio poddanego ścinaniu z szybkością $4,5 \text{ s}^{-1}$ przez czas 10 sekund. Widoczne są zarówno struktury sferolityczne, jak i fibrylarnie [D2]*

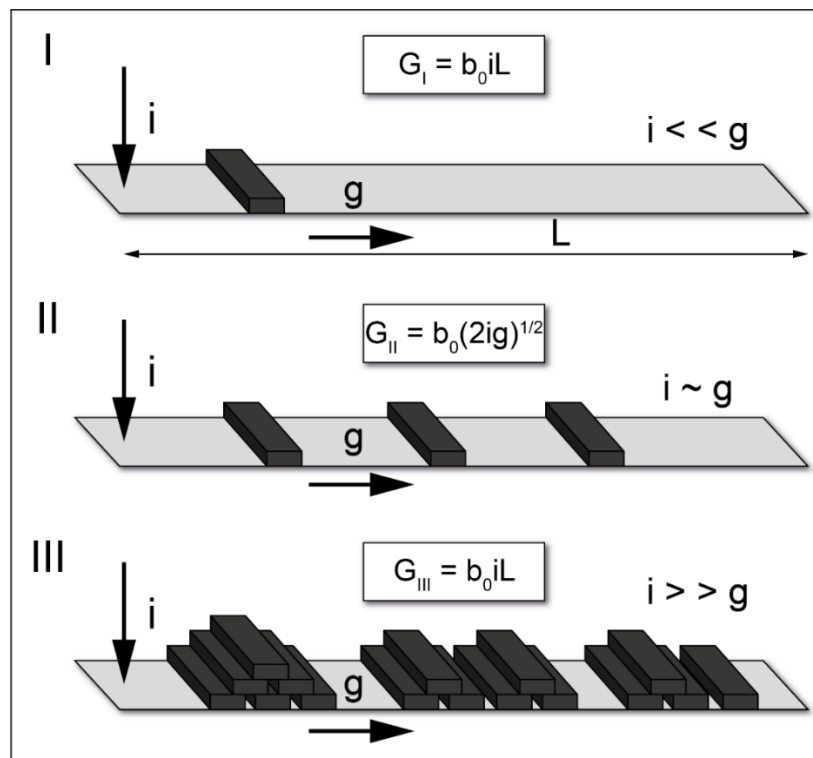
Podsumowując, wpływ ścinania na nukleację i krystalizację iPP przejawiał się w zmianach: kinetyki procesu oraz morfologii powstających struktur uporządkowanych. Istotnym parametrem jest niewątpliwie temperatura, w której zachodzi nukleacja

indukowana ścinaniem. Stąd też podjęto rozważania dotyczące związku między działaniem na stop naprężenia ścinającego, a temperaturowymi reżimami krystalizacji. Pojęcie reżimu krystalizacji określa, który ze znanych sposobów wzrostu krystalitu dominuje, mianowicie:

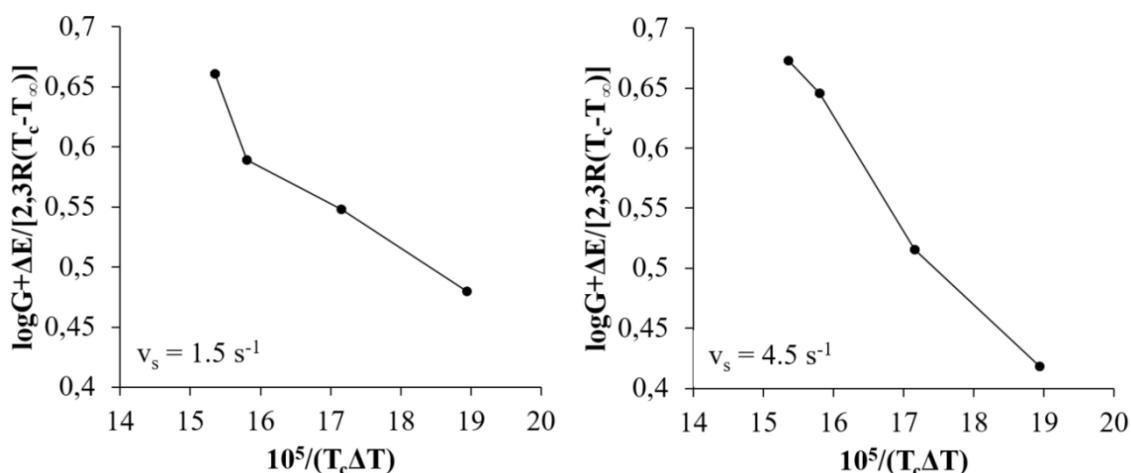
- a) osadzanie się segmentów makrocząsteczek w kierunku prostopadłym do płaszczyzny kryształu, charakteryzujące się szybkością i ,
- b) wzrost krystalitu „od czoła”, cechujący się szybkością g .

Stąd też, istnieją trzy reżimy krystalizacji, których istota została przedstawiona na rysunku 6^{87; 88}:

1. reżim I, gdzie wzrost krystalitu „od czoła” (w osi L) dominuje nad wzrostem grubości, a liczba zarodków jest mniejsza;
2. reżim III, gdzie szybkość osadzania się łańcuchów na powierzchni dominuje nad szybkością wzrostu krystalitów „od czoła”; zwiększa się także liczba zarodków;
3. reżim II, gdzie szybkości obu opisanych zjawisk są porównywalne.



Rysunek 6. Reżimy krystalizacji (na podstawie [D2])



Rysunek 7. Krzywe przedstawiające zależność kinetyki krystalizacji w poszczególnych reżimach temperaturowych, wykreślone na podstawie danych eksperymentalnych oraz zgodnie z danymi literaturowym⁸⁹: ΔE , energia aktywacji dyfuzji segmentu makrocząsteczki do powierzchni zarodka = 6270 J/mol, R , stała gazowa = 8,31 J/mol·K, T_∞ , temperatura towarzysząca zmniejszeniu swobodnej objętości niemal do zera = 231,2 K, T_m^0 , równowagowa temperatura topnienia = 458,2 K. Eksperymenty w warunkach dynamicznych uzyskano poddając stop ścinaniu przy szybkości 4,5 s⁻¹, przez czas 10 sekund (na podstawie: [D2])

Odnotowano, że w przypadku badanego polipropylenu maksymalna szybkość wzrostu sferolitów występowała w temperaturze obserwacji równej 138°C. Stwierdzono także, że przy wzroście szybkości ścinania wzrasta wpływ naprężeń na kinetykę krystalizacji (rysunek 7). Zaobserwowano zmiany w tempie wzrostu krystalitów w danym reżimie temperaturowym, przy zmianie szybkości ścinania działającego na próbkę. Zarówno obecność naprężeń, jak i wzrost szybkości ścinania nie zmienia wartości temperatury przejścia pomiędzy poszczególnymi reżimami krystalizacji. Jest to interesujący fakt, ponieważ w literaturze wielokrotnie odnotowywano, iż zmiana mobilności łańcuchów wpływa na procesy wzrostu krystalitów. Zmniejszenie stopnia splątania w teorii powinno zatem zmienić przebieg procesu nukleacji⁸⁹, a w konsekwencji zaburzyć równowagę przejść pomiędzy poszczególnymi reżimami, zdefiniowaną dla polimeru krystalizującego w warunkach stacjonarnych. Jeśli w przypadku parametrów kinetycznych, potwierdzono to założenie, o tyle w kwestii przejść pomiędzy poszczególnymi reżimami krystalizacji nie odnotowano zmian [D2].

Wpływ działania ścinania na przemiany polimorficzne polipropylenu stanowi całkowicie odrębną kwestię w stosunku do wcześniej wymienionych. Próbki po zakończeniu procesu krystalizacji poddane zostały próbie selektywnego topnienia, a więc

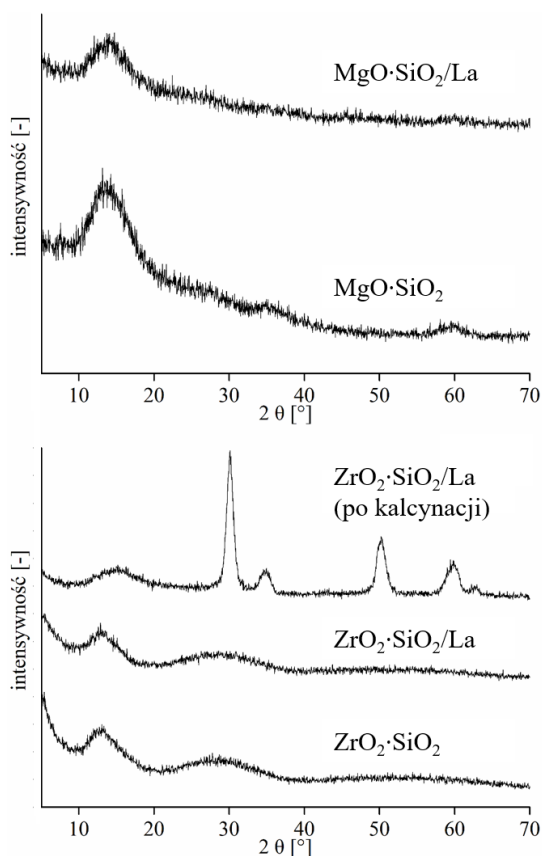
ogrzewania do temperatury 154°C (temperatura topnienia formy pseudoheksagonalnej). Procedura została opisana szczegółowo w pracy [D2], a także w literaturze⁹⁰. Po ogrzaniu materiałów, poddawanych uprzednio działaniu ścinania w temperaturze 154°C, do temperatury selektywnego topnienia, nie obserwowano dezintegracji krystalitów. Stwierdzono zatem, że w próbkach poddawanych ścinaniu w relatywnie wysokiej temperaturze nieobecna jest odmiana polimorficzna β -iPP. Można wywnioskować, że ścinanie sprzyja formowaniu krystalitów β przy znacznym stopniu przechłodzenia stopu, gdzie lepkość polimeru jest mniejsza, a zatem większe są opory przepływu. W przypadku próbek poddawanych ścinaniu w temperaturze 138°C w próbie selektywnego topnienia zaobserwowano bowiem topnienie części struktur uporządkowanych w temperaturze 154°C, części natomiast w temperaturze topnienia fazy α -iPP (164°C, którą to wartość potwierdzono z użyciem techniki DSC). Świadczy to o jednoczesnej obecności w próbkach krystalitów α oraz β . Fakt ten podkreśla rolę naprężeń zewnętrznych w procesie powstawania odmiany polimorficznej β izotaktycznego polipropylenu [D2].

Jak wspomniano, rezultaty badań dotyczących niedomieszkowanego polipropylenu stanowią podstawę do interpretacji zjawisk zachodzących w polimerze podczas przepływu, w obecności addytywów. Zjawisko intensyfikacji ścinania na granicy polimer/cząstki domieszki odgrywa znaczną rolę w procesie nukleacji i krystalizacji. Niemniej, poza samym zdefiniowaniem zjawiska oraz określeniem wymiernego wpływu na wyżej wspomniane procesy, w literaturze nie określono pewnych istotnych kwestii, wyszczególnionych w punktach 1 oraz 2.

- 1) Jak charakter chemiczny oraz fizykochemiczny domieszki rzutuje na przebieg intensyfikacji ścinania w obszarze kontaktu osnowy polimerowej z domieszkami?
- 2) Czy przy niskich szybkościach ścinania efekty będą zbliżone do tych, które obserwuje się w warunkach przemysłowych, gdzie szybkości ścinania przyjmują wartości nieporównywalnie większe, aniżeli w czasie badań laboratoryjnych?

W celu rozstrzygnięcia tych kwestii zrealizowano szereg prac eksperymentalnych, których rezultaty zawarto w artykułach naukowych [D3-D6].

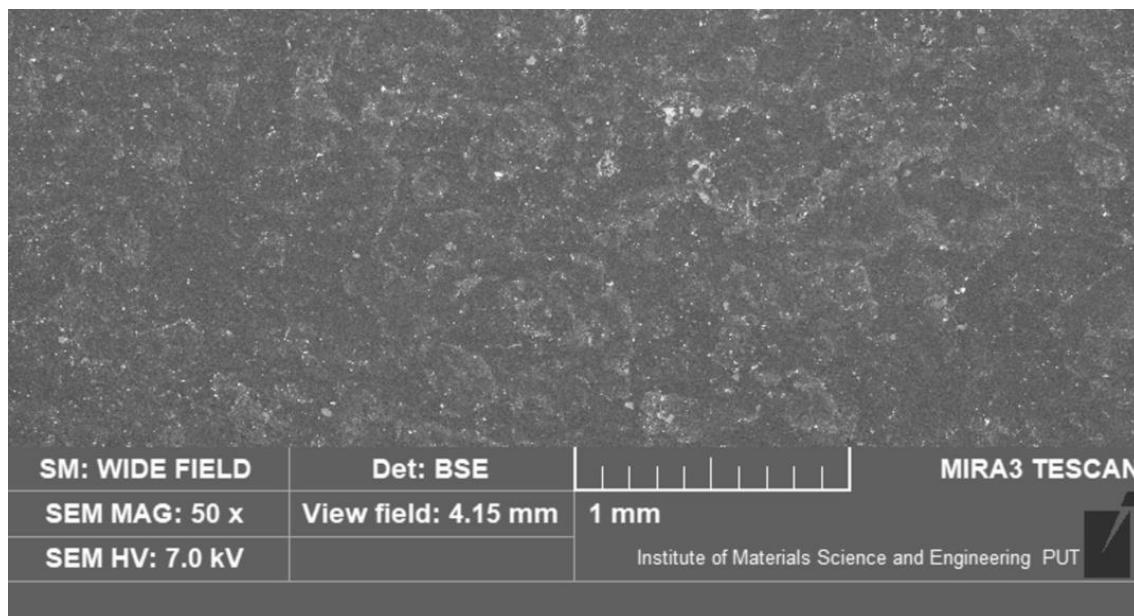
Rezultaty badań zaprezentowane w artykułach [D3, D4] dotyczą procesów formowania struktur uporządkowanych w polipropylenie domieszkowanym syntetycznymi, hybrydowymi materiałami tlenkowymi. W celu dokładnego opisu tych zjawisk materiały tlenkowe zostały scharakteryzowane pod względem: jakościowym, morfologicznym oraz strukturalnym. Modyfikacja powierzchniowa materiału $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ z użyciem lantanu(III) miała na celu zmiany potencjalnych właściwości nukleujących układu wobec izotaktycznego polipropylenu. W literaturze wskazano, iż wodorotlenek lantanu(III) jest nukleantem formy α iPP. Skuteczność modyfikacji potwierdzają rezultaty analizy EDS [D3]. W analogiczny sposób zmodyfikowano układ $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ [D4]. Jak potwierdziły wyniki analizy WAXS (rysunek 8), otrzymane w procesie syntezy addytywy (zawierające magnez oraz cyrkon) miały strukturę amorficzną, co nie uległo zmianie po procesie modyfikacji chemicznej. Wskazuje to, iż wodorotlenek lantanu obecny na powierzchni materiałów był bezpostaciowy [D3, D4].



Rysunek 8. Rentgenogramy syntetycznych, hybrydowych materiałów tlenkowych stosowanych podczas domieszkowania izotaktycznego polipropylenu [D3, D4]

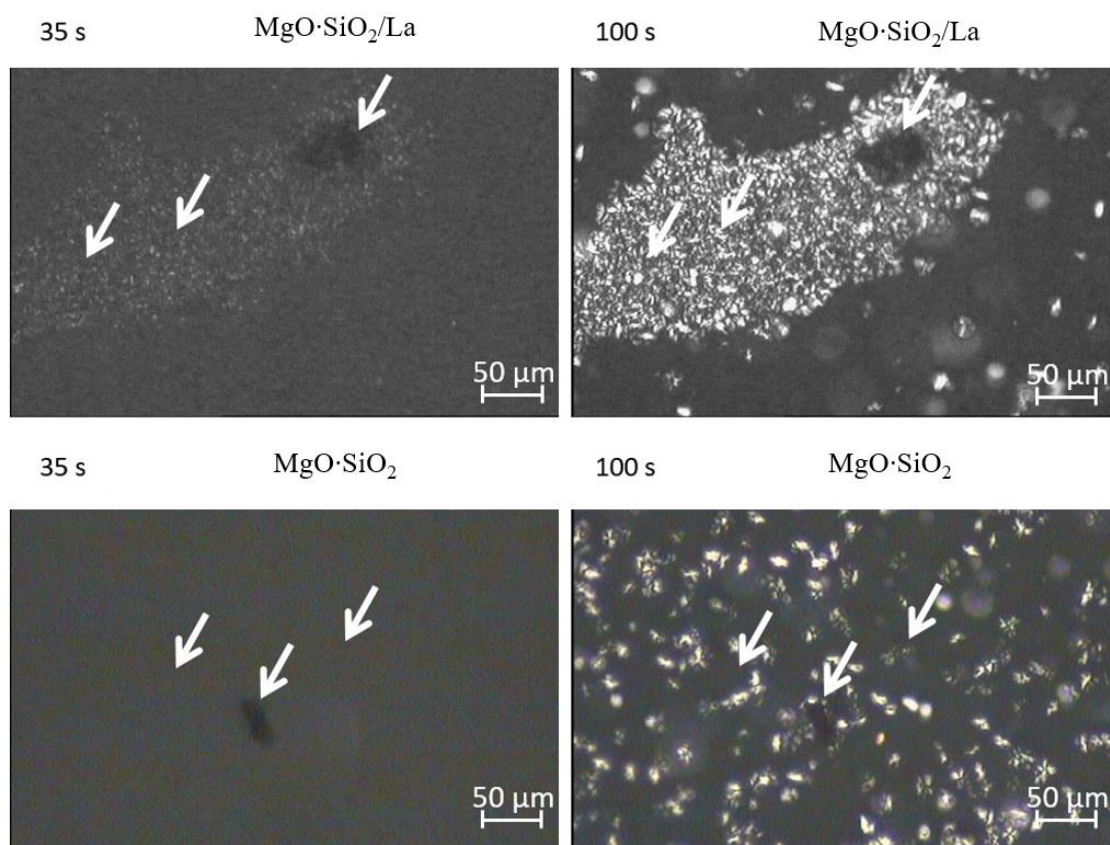
W dalszej części prac należało ocenić aktywność nukleacyjną stosowanych domieszek nieorganicznych wobec izotaktycznego polipropylenu. Z tego powodu przeprowadzono

analizy: WAXS, DSC oraz badania mikroskopowe układów: izotaktyczny polipropylen/0,5% wag. dodatku tlenkowego. Przykładowa fotografia SEM, przedstawiona na rysunku 9, obrazuje zadowalający stopień zdyspersgowania dodatku w osnowie polipropylenowej.



Rysunek 9. Fotografia SEM izotaktycznego polipropylenu zawierającego 0,5% wag. hybrydowego addytywu $MgO \cdot SiO_2$

Fotografie PLM zaprezentowane na rysunku 10 dowodzą, iż syntetyczny, amorficzny układ $MgO \cdot SiO_2$ nie wykazał aktywności nukleacyjnej wobec iPP – wzrost struktur krystalicznych odbywał się równomiernie w całej objętości próbki. Warto podkreślić, że strzałki zamieszczone na fotografiach sygnalizują obszar materiału, w którym znajdowała się domieszka [D3, D4]. Modyfikacja chemiczna z użyciem lantanu(III) przyczyniła się do nadania cech nukleanta materiałowi tlenkowemu – co można zaobserwować na rysunku 10. Obecność $La(OH)_3$ zwiększyła gęstość zarodkowania na granicy kontaktu addytywu oraz osnowy polimerowej. Dodatkowo, zaobserwowano zmiany w kinetyce krystalizacji – czas indukcji procesu uległ skróceniu z 44 do 28 sekund. Potwierdza to wysoką efektywność zarodkowania heterogenicznego.



Rysunek 10. Fotografie PLM wykonane w 35 sekundzie oraz 100 sekundzie od rozpoczęcia obserwacji krystalizacji domieszkowanego polipropylenu

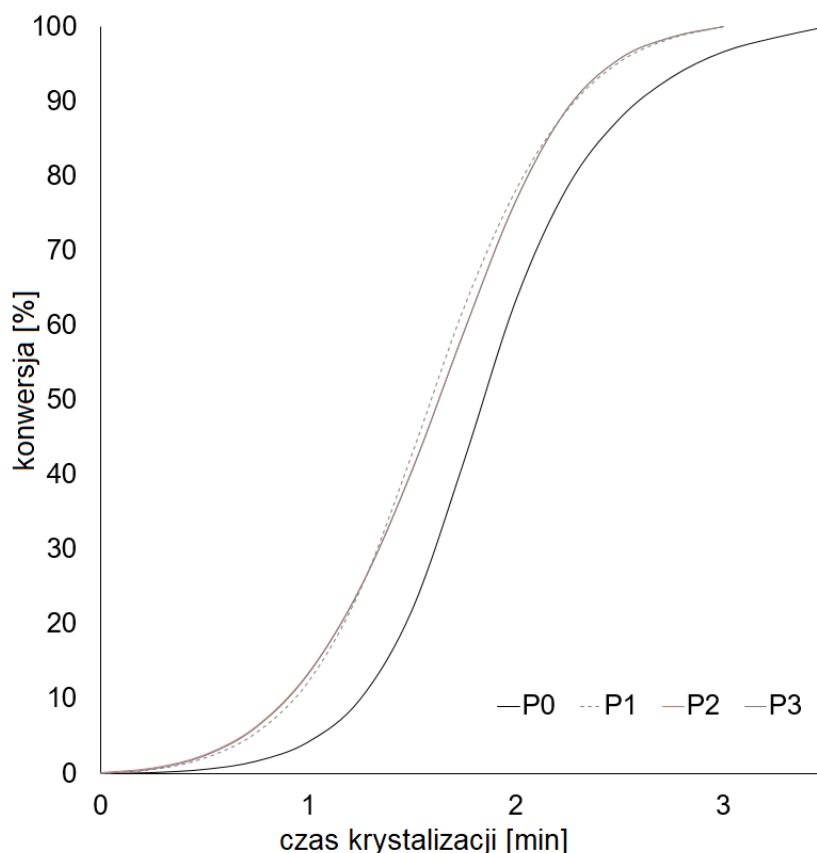
Rezultaty analogicznych badań, obejmujących układ $ZrO_2 \cdot SiO_2$ wykazały, iż niemodyfikowany materiał hybrydowy jest aktywnym nukleantem fazy α iPP. Modyfikacja chemiczna nie zmieniła znacząco aktywności nukleacyjnej materiału. Można zatem sformułować wniosek, że zdolność wodorotlenku lantanu(III) do zarodkowania iPP zależy ściśle od składu chemicznego nośnika, na którym został osadzony $La(OH)_3$.

Materiał zawierający niemodyfikowany ditlenek cyrkonu, a także układ po chemicznej modyfikacji poddano dodatkowo procesowi kalcynacji (wygrzewania w temperaturze $800^\circ C$ przez czas 6 godzin). Celem tej procedury było wykształcenie struktury krystalicznej w domieszce. Interesujący jest bowiem fakt, iż zdecydowana większość nukleantów polipropylenu jest związkami o uporządkowanej budowie wewnętrznej^{91; 92}. Jak wspomniano wcześniej, mechanizm heteronukleacji nie zawsze opiera się na epitaksji, nawet w sytuacji, gdy addytyw zarodkujący ma strukturę krystaliczną. Dzięki przeprowadzonemu procesowi kalcynacji możliwa była zatem ocena, czy postać: amorficzna lub krystaliczna ma wpływ na zdolności nukleacyjne

stosowanego materiału oraz przybliżenie mechanizmu działania domieszki. Na rentgenogramie materiału kalcynowanego widoczne są maksima dyfrakcji związane z obecnością krystalicznego ditlenku cyrkonu, przy kątach 2Θ odpowiednio: $30,12^\circ$; $34,56^\circ$; $50,20^\circ$ i $59,44^\circ$. Ditlenek krzemu pozostał amorficzny, tak jak i wodorotlenek lantanu(III). W literaturze odnotowano fakt, iż powstawanie struktury krystalicznej ZrO_2 blokuje krystalizację innych tlenków obecnych w układach hybrydowych⁹³, jednak mechanizm tego oddziaływania pozostaje niezdefiniowany. Po procesie kalcynacji zarówno układy $ZrO_2 \cdot SiO_2$, jak i $ZrO_2 \cdot SiO_2 / La$ wykazywały niezmienną właściwość nukleującą. Hipotezy opisywane w literaturze, sugerujące, że materiały syntetyczne są mniej efektywnymi nukleantami wobec iPP aniżeli krystaliczne odpowiedniki o tym samym składzie chemicznym⁷⁴ nie są zatem uniwersalne i zależą od rodzaju rozpatrywanego materiału.

W celu oceny, jaki może być mechanizm oddziaływania amorficznych układów tlenkowych na makrocząsteczki izotaktycznego polipropylenu, skoncentrowano się na analizie powierzchni stosowanych dodatków. W tym celu, oprócz oceny morfologii z użyciem techniki SEM zbadano dodatkowo zdolność materiałów do sorpcji-desorpcji azotu, co stanowi wskaźnik stopnia rozwinięcia powierzchni właściwej [D4]. Wykazano, że stosowane w eksperymentach materiały hybrydowe są cząstkami mezoporowatymi. Jak można zauważyć, po chemicznej modyfikacji układu $ZrO_2 \cdot SiO_2$ lantanem powierzchnia właściwa uległa zmniejszeniu. Zmieniły się także parametry cechujące pory: wzrosła średnica oraz objętość tychże. Proces kalcynacji spowodował natomiast znaczne zmniejszenie stopnia rozwinięcia powierzchni właściwej na skutek spiekania porów w materiale.

Rezultaty badań DSC potwierdziły przedstawione wcześniej stwierdzenia, iż modyfikacja lantanem nukleanta $ZrO_2 \cdot SiO_2$ nie przyczyniła się do zwiększenia zdolności zarodkujących. Przebieg krzywych obrazujący szybkość konwersji do fazy krystalicznej (rysunek 11) jest zbieżny, niezależnie od rodzaju zastosowanej modyfikacji. Można zatem stwierdzić, że zmiana porowatości wskutek przeprowadzenia przemian chemicznych oraz fizycznych wobec materiałów nie wpłynęła znacząco na procesy nukleacji. Stąd też, prawdopodobny mechanizm zarodkowania związany jest nie z adsorpcją segmentów łańcuchów polimerowych w objętości porów, lecz raczej związany jest z naturą układu $ZrO_2 \cdot SiO_2$ i nie jest możliwe wytłumaczenie mechanizmu na tym etapie badań.

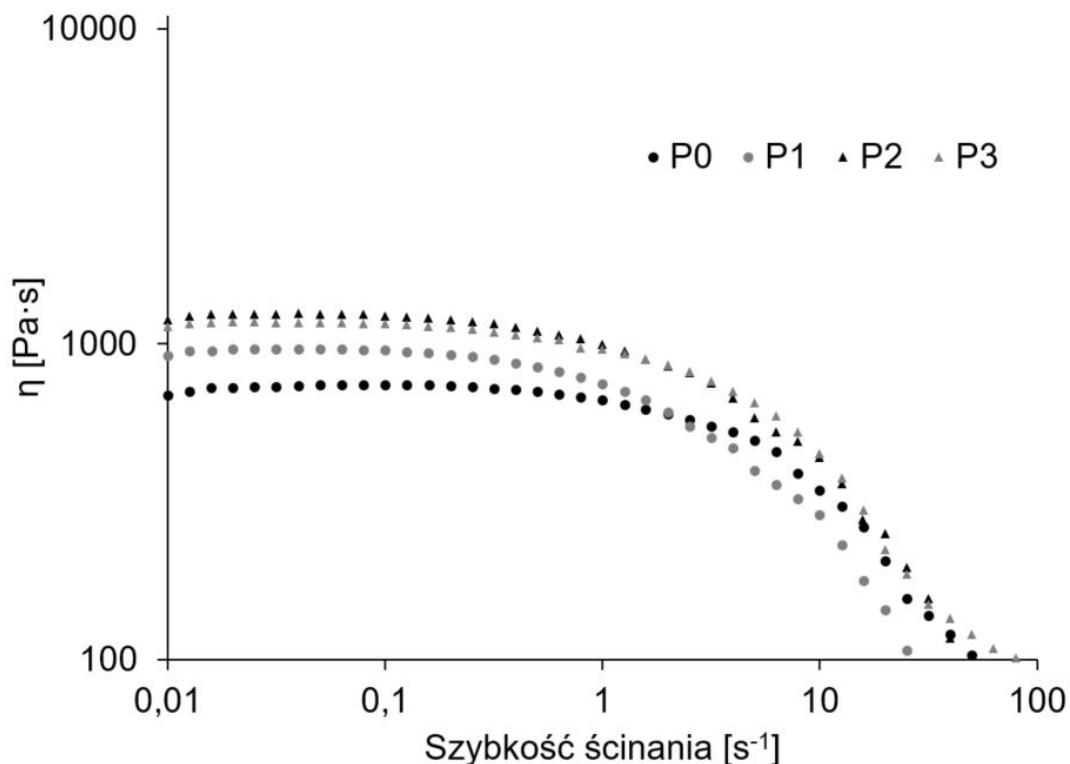


Rysunek 11. Stopień konwersji do fazy krystalicznej w funkcji czasu krystalizacji, wyznaczony na podstawie wyników analizy DSC. P0 - niedomieszkowany polipropylen Tatren HG1007; P1 - polipropylen z dodatkiem 0,5% wag. niemodyfikowanego układu $ZrO_2 \cdot SiO_2$; P2 - polipropylen z dodatkiem 0,5% wag. układu $ZrO_2 \cdot SiO_2$ modyfikowanego lantanem; P3 - polipropylen z dodatkiem 0,5% wag. układu $ZrO_2 \cdot SiO_2$ modyfikowanego lantanem i kalcynowanego [D4]

W celu zweryfikowania jak na zdolności nukleacyjnej hybrydowych układów tlenkowych wpływa obecność naprężeń ścinających, przeprowadzono szereg eksperymentów reologicznych, z zastosowaniem systemu Linkam CSS450. Badania prowadzono w analogiczny sposób jak te dotyczące polipropylenu niedomieszkowanego. Parametry stosowane podczas analiz przedstawiono w tabeli 2. Wyniki uzyskane z użyciem techniki *in situ* uzupełnione zostały przez rezultaty analiz, takich jak: DSC, WAXS czy reometria z użyciem reometru rotacyjnego.

Przykładowe krzywe lepkości, uzyskane dzięki badaniom z użyciem reometru rotacyjnego Anton Paar MCR 301, zaprezentowano na rysunku 12. Zależność tą celowo zaprezentowano w tym miejscu pracy – aby uzasadnić zakres szybkości ścinania rozpatrywanych w pracy badawczej, to znaczy od 0 do 10 s^{-1} . Jak można stwierdzić

(rysunek 12), lepkość materiałów domieszkowanych przy niewielkich szybkościach ścinania wykazuje większe rozbieżności. Stąd też, skoro celem analiz była ocena wpływu działania ścinania na aktywność nukleacyjną, zdecydowano o zawężeniu wartości szybkości do wspomnianego zakresu, a więc od 0 do 10 s^{-1} .



Rysunek 12. Krzywe lepkości wybranych materiałów. . P0 - niedomieszkowany polipropylen Tatren HG1007; P1 - polipropylen z dodatkiem 0,5% wag. niemodyfikowanego układu $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$; P2 - polipropylen z dodatkiem 0,5% wag. układu $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ modyfikowanego lantanem; P3 - polipropylen z dodatkiem 0,5% wag. układu $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ modyfikowanego lantanem i kalcynowanego

Tabela 2. Parametry badań stosowane podczas analizy krystalizacji domieszkowanego polipropylenu w warunkach dynamicznych

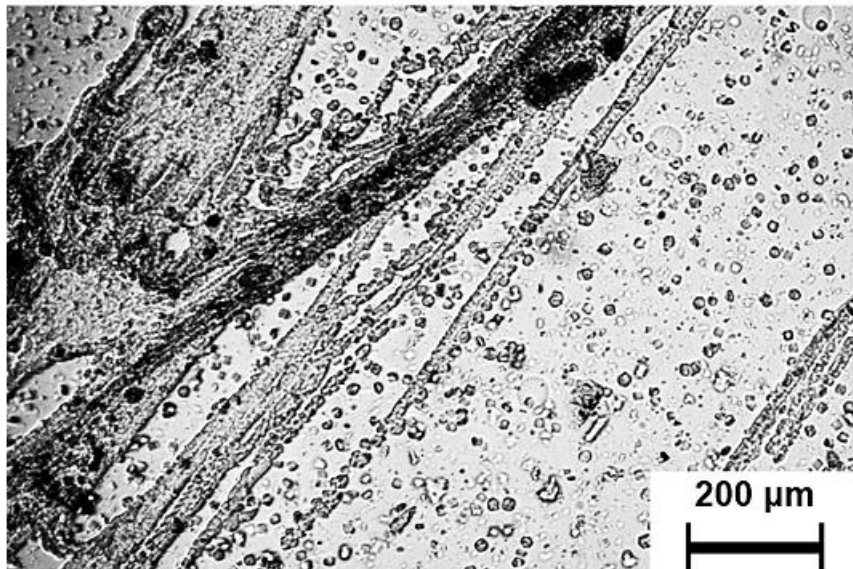
Temperatura [°C]	Szybkość ścinania [s ⁻¹]	Czas ścinania [s]
od 135 do 140	od 0 do 10	10; 30

Stwierdzono, iż morfologia powstających struktur uporządkowanych jest zależna od wartości szybkości ścinania i powyżej pewnej wartości progowej te same, pojedyncze sferolity zostają stopniowo zastępowane liniowymi szeregami struktur sferolitycznych

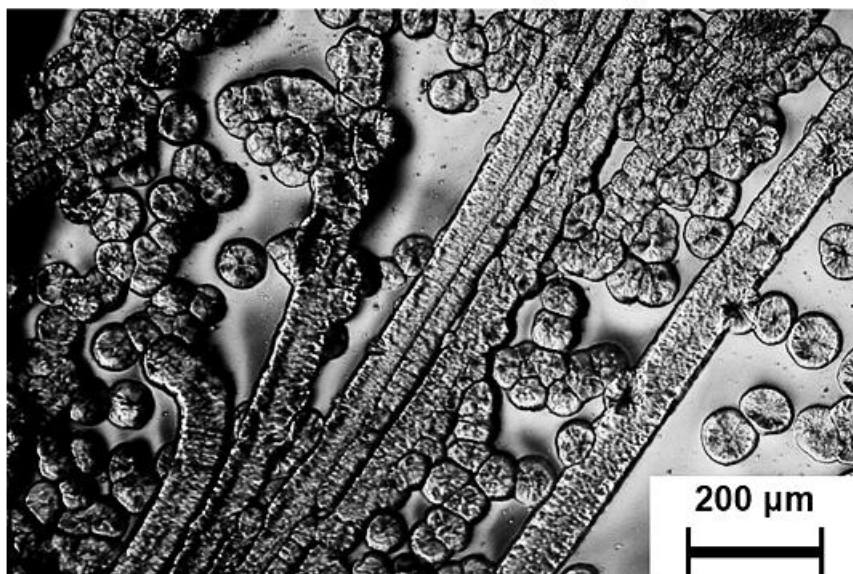
oraz fibrylami (krystalitami, gdzie stosunek długości do szerokości jest jak: $L \gg D$).

W przypadku rozpatrywanych materiałów ta wartość równa była 3 s^{-1} (rysunek 13).

PP + 0,5% wag. $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 / \text{La}$



PP + 0,5% wag. $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{La}$



Rysunek 13. Fotografie PLM domieszkowanego izotaktycznego polipropylenu, poddanego działaniu ścinania o szybkości 10 s^{-1} przez 10 sekund, w temperaturze 136°C , wykonane po 20 minutach izotermicznej krystalizacji. Oprócz struktur sferolitycznych w materiale obecne są krystality fibrylarne

Podobne spostrzeżenia prezentowano w literaturze⁷⁰, niemniej wartość graniczna szybkości ścinania zależna jest od wielu czynników, takich jak temperatura czy czas działania naprężeń. Powyżej wartości progowej szybkości ścinania preferowane jest

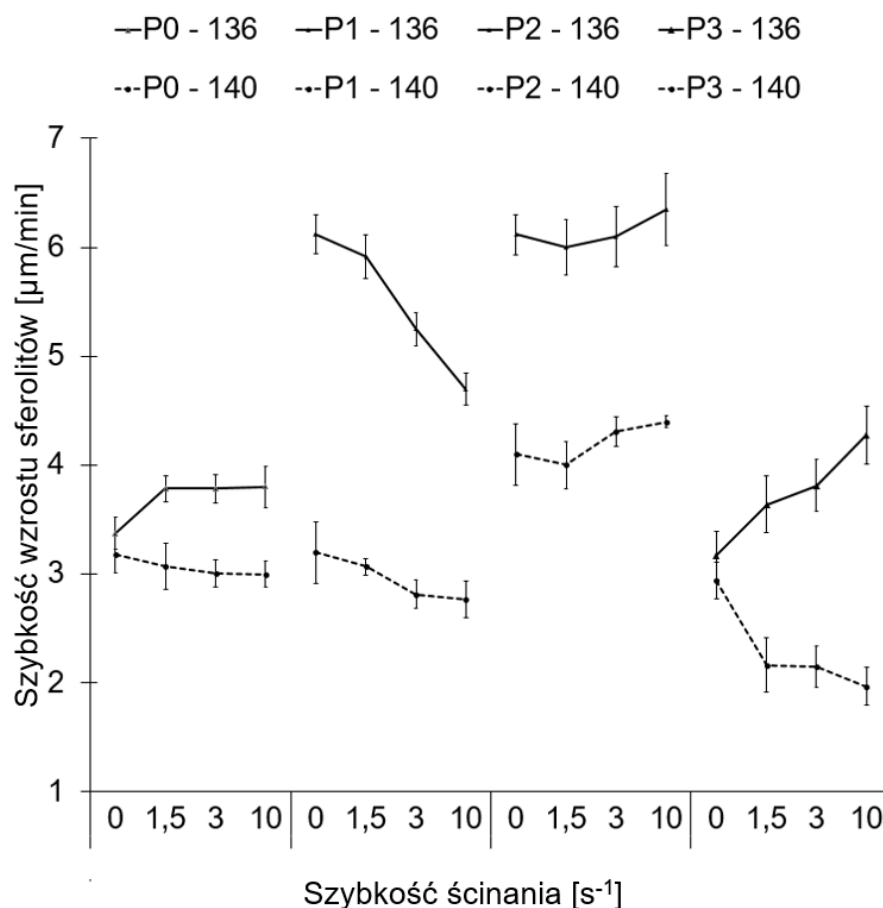
formowanie w stopach domieszkowanego polipropylenu liniowych zarodków, zastępujących stopniowo punktowe agregaty. Liniowe krystality powstają w materiałach domieszkowanych tylko wybranymi addytywami, w szczególności tymi, które najistotniej skracały czas indukcji krystalizacji prowadzonej w warunkach stacjonarnych. Były to hybrydowe układy $MgO \cdot SiO_2$ oraz $ZrO_2 \cdot SiO_2$ i $ZrO_2 \cdot SiO_2/La$. Podsumowując – te addytywy najsilniej zmieniły kinetykę krystalizacji oraz jednocześnie najsilniej wpływały na modyfikację morfologii powstających struktur, przyczyniając się do wzmożonego kształtowania w polipropylenie rzędowych zarodków krystalizacji. Stwierdzono, że tego typu zależność może być związana ze zmiennym powinowactwem domieszek do matrycy polimerowej, w zależności od zastosowanej modyfikacji. W tym celu zrealizowano badania zwilżalności badanych struktur [D4]. Na podstawie pomiaru kąta zwilżania metodą goniometryczną, z użyciem wody oraz PEG, wyznaczono wartość swobodnej energii powierzchniowej (SEP) (tabela 3).

Tabela 3. Dane uzyskane podczas pomiaru kąta zwilżania metodą goniometryczną kąta zwilżania. Wartość SEP wyznaczono, korzystając z metody Owens'a-Wendt'a

	Kąt zwilżania (woda) [°]	Kąt zwilżania (PEG) [°]	SEP [mJ/m ²]
$ZrO_2 \cdot SiO_2$	115	73	39
$ZrO_2 \cdot SiO_2/La$	110	74	31
$ZrO_2 \cdot SiO_2/La$, kalcynowany	105	79	19

Jak można spostrzec, modyfikacja chemiczna oraz fizyczna miała znaczący wpływ zarówno na zwilżalność materiałów, jak i wartość swobodnej energii powierzchniowej addytywów tlenkowych zawierających ditlenek cyrkonu. Wprowadzenie hydroksylowych grup polarnych, związanych z wodorotlenkiem lantanu spowodowało zwiększenie podatności materiału na zwilżanie wodą, jednocześnie zmniejszając oddziaływanie między niepolarnym PEG a układem tlenkowym. Dodatkowo, największą wartość SEP spośród rozpatrywanych układów wskazano dla niemodyfikowanego $ZrO_2 \cdot SiO_2$. O ile wartości SEP nie ulegają znaczącej zmianie przy

wprowadzeniu grup polarnych do materiału, o tyle spiekanie porów, będące następstwem kalcynacji przyczyniło się do zmniejszenia wartości SEP (względem układu $ZrO_2 \cdot SiO_2$). Podkreślono wcześniej, że materiał kalcynowany nie indukował formowania w polipropylenie liniowych zarodków krystalizacji, a w konsekwencji fibryli. Wyjaśnieniem tego faktu może być najmniejsze powinowactwo wobec PEG tego układu tlenkowego, a więc także wobec niepolarnej osnowy polimerowej.



Rysunek 14. Zależność szybkości wzrostu sferolitów od szybkości ścinania (czas ścinania był stały i wynosił 10 sekund). P0 - niedomieszkowany polipropylen Tatren HG1007; P1 - polipropylen z dodatkiem 0,5% wag. niemodyfikowanego układu $ZrO_2 \cdot SiO_2$; P2 - polipropylen z dodatkiem 0,5% wag. układu $ZrO_2 \cdot SiO_2$ modyfikowanego lantanem; P3 - polipropylen z dodatkiem 0,5% wag. układu $ZrO_2 \cdot SiO_2$ modyfikowanego lantanem i kalcynowanego. Obserwacje prowadzono w temperaturze: 136°C oraz 140°C [D4]

Zmniejsza to możliwość równoległego układania się segmentów polimeru i powstawanie zarodków, w których $L \gg D$. W kwestii związku między wartością SEP i aktywnością nukleacyjnej materiału, doniesienia literaturowe są sprzeczne^{94; 95} i trudno określić, czy większa wartość SEP przyczynia się do zwiększenia zdolności domieszki do zarodkowania polimeru, czy też do zmniejszenia tej zdolności. Należy zaznaczyć,

że wartość SEP zależna jest od swych składowych: polarnej i dyspersyjnej, zatem trudno o jednoznaczną ocenę.

Wpływ działania ścinania na heteronukleację i dalszą krystalizację jest nie mniej znaczący, niż wpływ naprężeń na morfologię powstających sferolitów. Jak wynika z analizy danych, przedstawionych na rysunku 14, wpływ działania ścinania na kinetykę procesu krystalizacji jest najbardziej stabilny w polimerze niedomieszkowanym. Wzrost szybkości ścinania przyczynia się do niewielkiego zwiększenia szybkości wzrostu sferolitów w temperaturze 136°C, w temperaturze 140°C szybkość wzrostu struktur sferolitycznych pozostaje praktycznie niezmienną. W przypadku domieszkowania polimeru z użyciem 0,5% wag. $ZrO_2 \cdot SiO_2$ wzrost szybkości ścinania w zakresie do 10 s^{-1} zmniejsza szybkość wzrostu sferolitów. Inaczej jest przy zastosowaniu dodatku modyfikowanego lantanem – wówczas szybkość wzrostu struktur sferolitycznych pozostaje niezmienną, niemniej wartości odchyłeń standardowych sugerują większy rozrzut średnic obserwowanych sferolitów. Jest to efekt negatywny, ponieważ występowanie różnic w rozmiarze czy upakowaniu krystalitów może przyczyniać się do nieciągłości strukturalnych w materiale, a w konsekwencji do pogorszenia właściwości mechanicznych wyrobów z polimerów semikrystalicznych⁹⁶. Niemniej, szybkość wzrostu struktur krystalicznych przyjmuje największe wartości w układzie iPP+0,5% wag. $ZrO_2 \cdot SiO_2 / La$. Zastosowanie domieszki w postaci kalcynowanego, modyfikowanego lantanem $ZrO_2 \cdot SiO_2$ nie wpłynęło znacząco na zmiany w kinetyce krystalizacji, jeśli porównać dane z rezultatami dla iPP niedomieszkowanego.

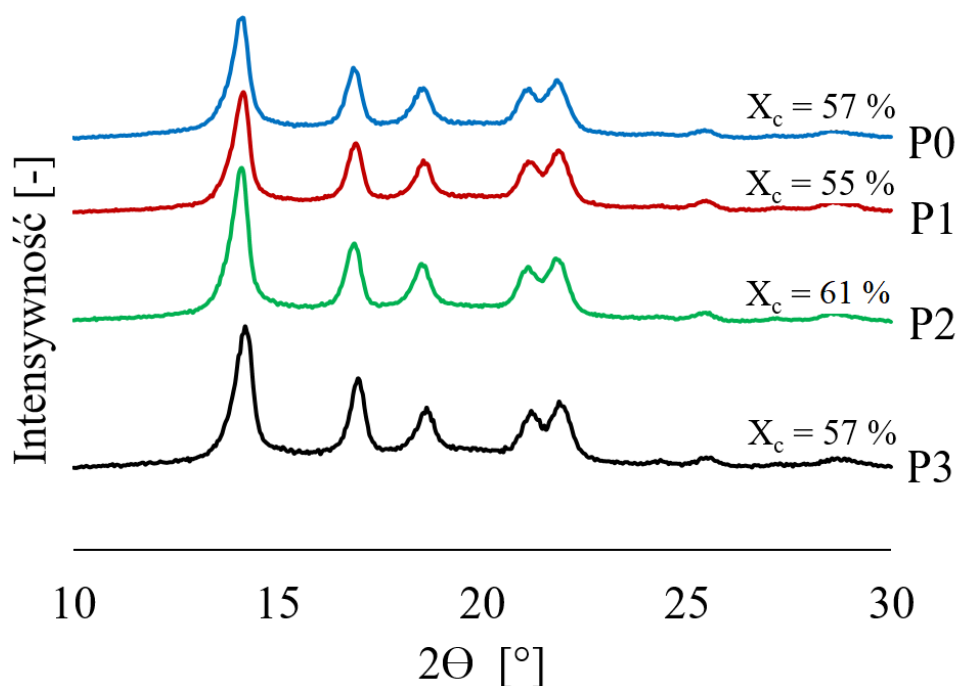
Podsumowując, wykazano, iż w przypadku zastosowania nukleanta niemodyfikowanego chemicznie i fizycznie działanie ścinania zmniejsza aktywność nukleacyjną substancji $ZrO_2 \cdot SiO_2$. Nukleant ten wykazuje wysoką aktywność w warunkach stacjonarnych, co jest zgodne z wynikami analiz DSC oraz PLM, zaprezentowanymi we wcześniejszej części pracy. W przypadku działania ścinania na polimer domieszkowany dodatkiem zawierającym lantan, szybkości wzrostu sferolitów utrzymują się na stałym poziomie, wyższym, aniżeli w iPP niedomieszkowanym. Obserwuje się większy zakres wartości zmierzonych średnic sferolitów, widocznych w obrazie mikroskopowym. Obydwa wspomniane zjawiska są niekorzystne z punktu widzenia przetwórstwa tworzyw sztucznych – mogą prowadzić do wspomnianych wcześniej nieciągłości strukturalnych. Potwierdzono więc, iż w przypadku niewielkich wartości szybkości ścinania, działającego na stopy domieszkowanego polipropylenu,

działanie zewnętrznych naprężeń wywiera niekorzystny wpływ na aktywność nukleacyjną domieszek. Należy zaznaczyć, że w przypadku addytywu $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2/\text{La}$ [D3] poczyniono analogiczne spostrzeżenia co do kinetyki krystalizacji polimeru, jak w przypadku nukleanta zawierającego ditlenek cyrkonu.

Warto także wspomnieć o wpływie temperatury, w której stopy domieszkowanego polimeru poddawane były ścinaniu oraz w której krystalizowały, na kinetykę procesu formowania struktur uporządkowanych (rysunek 14). Jak można zauważyć, wzrost temperatury przyczyniał się każdorazowo do zmniejszenia szybkości wzrostu struktur krystalicznych, co zgodne jest ze stanem wiedzy^{10; 18; 55; 97-100}. Niekorzystny wpływ wzrostu temperatury był najmniej znaczący w przypadku polimeru niedomieszkowanego oraz domieszkowanego materiałem $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2/\text{La}$. W przypadku krystalizacji prowadzonej w warunkach stacjonarnych stwierdzono wcześniej, że modyfikacja lantanem materiału zawierającego ditlenek cyrkonu nie przyczyniła się do zwiększenia aktywności nukleacyjnej. Tak więc, rezultaty badań dotyczące nukleacji w warunkach dynamicznych wykazują jednoznacznie, że modyfikacja lantanem zwiększyła temperaturowy zakres aktywności nukleanta.

Przy niewielkiej szybkości ścinania, a więc przy największej lepkości stopu polimerowego, aktywność nukleacyjna domieszek może zostać zmniejszona. W przypadku procesów przetwórczych, gdzie szybkości ścinania są z reguły wielokrotnie większe nie obserwuje się negatywnego oddziaływania ścinania na działanie nukleantów¹⁰¹⁻¹⁰⁴. Ponadto, chcąc lepiej ocenić wpływ działania naprężeń podczas wypełniania gniazda formy wtryskowej, granulaty polipropylenu niedomieszkowanego, jak i z dodatkiem addytywów, poddano prasowaniu tłoczemu [D3, D4]. Jak można wywnioskować z danych przedstawionych na rysunku 15, stopień krystaliczności polipropylenu w prasowanym układzie P2, zatem z dodatkiem 0,5% wag. nukleanta $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ modyfikowanego lantanem, był największy – wynosił 61%. Świadczy to o aktywności zarodkującej materiału, o której wspomniano wielokrotnie w opisie wyników badań DSC oraz PLM. W polipropyle nie domieszkowanym, jak i w polimerze domieszkowanym pozostałymi addytywami, stopień krystaliczności jest zbliżony. Ponadto, w przypadku próbek wtryskiwanych, największe wartości stopnia krystaliczności odnotowano także w przypadku układu P2. Co więcej, analizując rentgenogramy wykonane z użyciem techniki WAXS (rysunek 19), zaobserwować

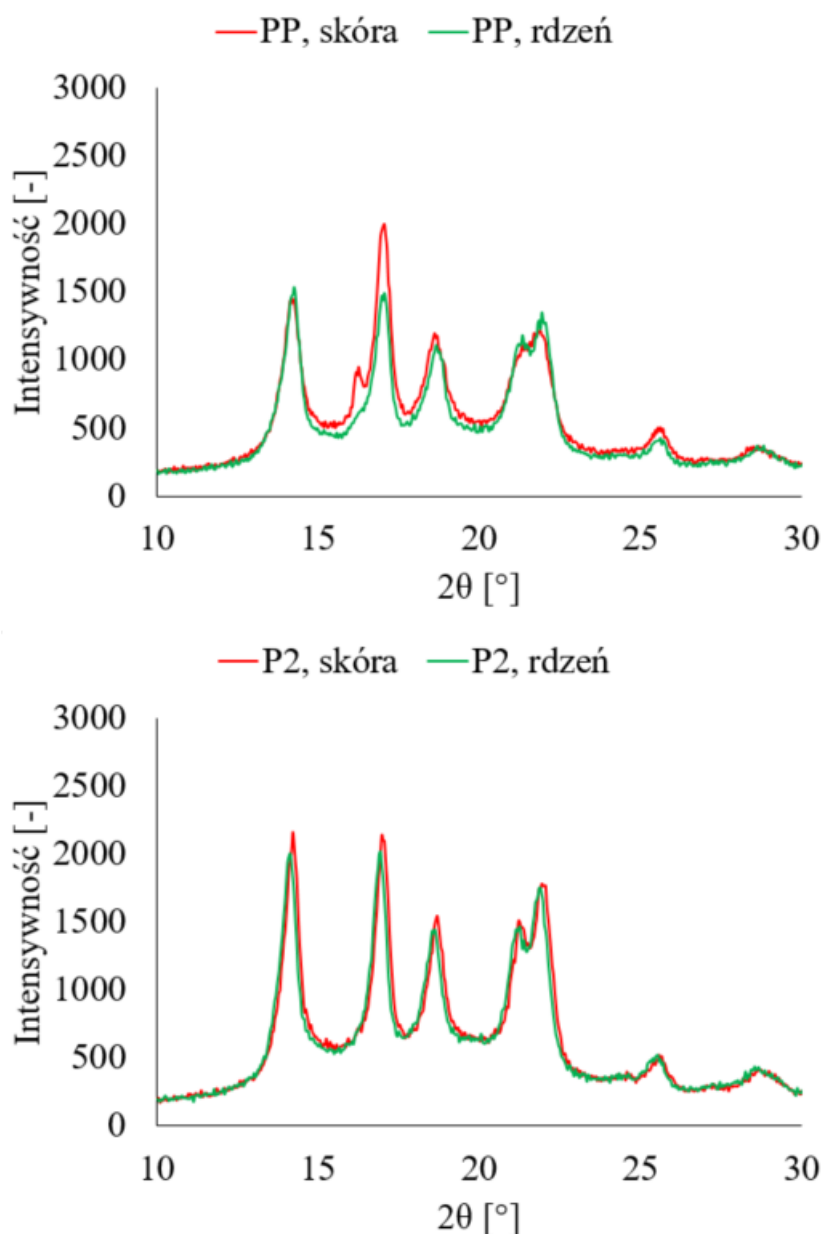
można, że w wyprasce wykonanej z polimeru niedomieszkowanego intensywności maksimów dyfrakcji są inne w warstwie skóry oraz w warstwie rdzenia. W przypadku polimeru domieszkowanego nukleantem zawierającym ditlenek cyrkonu i jednocześnie modyfikowanego lantanem, intensywność maksimów dyfrakcji jest bardzo zbliżona w przypadku analizy obu warstw materiału. Świadczy to o znacznym ujednoczeniu struktury krystalicznej polimeru w całej objętości wypraski, co może korzystnie rzutować na właściwości mechaniczne materiału. We wcześniejszej części pracy wspomniano, iż w przypadku badań PLM w warunkach dynamicznych, w szczególności w kwestii średnic sferolitów, obserwowano znaczne wartości odchyień standardowych. Ten fakt świadczy zatem, iż niewielkie szybkości ścinania nie rzutują na ujednoczenie struktury materiału. Stanowi to przeciwieństwo wobec znacznych szybkości ścinania, charakterystycznych dla przetwórstwa, a więc skali makroskopowej.



Rysunek 15. Rentgenogramy domieszkowanego izotaktycznego polipropylenu. P0 - niedomieszkowany polipropylen Tatren HG1007; P1 - polipropylen z dodatkiem 0,5% wag. niemodyfikowanego układu $ZrO_2 \cdot SiO_2$; P2 - polipropylen z dodatkiem 0,5% wag. układu $ZrO_2 \cdot SiO_2$ modyfikowanego lantanem; P3 - polipropylen z dodatkiem 0,5% wag. układu $ZrO_2 \cdot SiO_2$ modyfikowanego lantanem i kalcynowanego

Istotny jest także fakt obecności formy β w warstwie przyściennej wtryskiwanego polipropylenu niedomieszkowanego. W przypadku iPP z dodatkiem addytywu

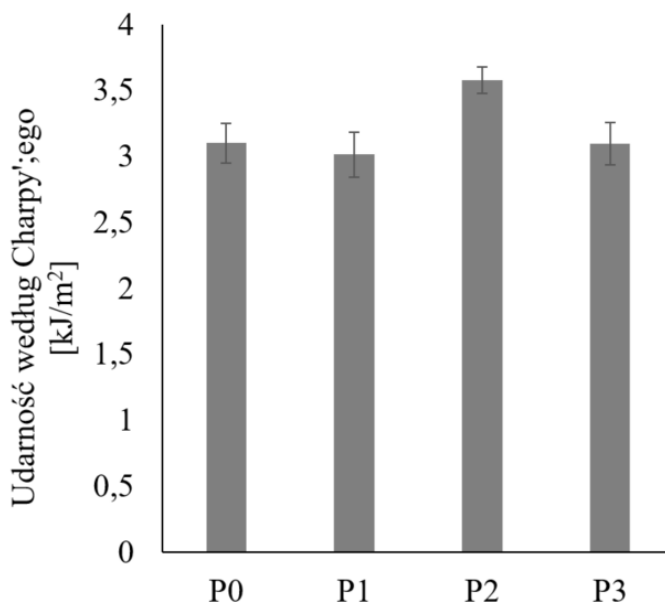
ZrO₂·SiO₂/La nie odnotowano odmiany polimorficznej β polipropylenu w żadnej z warstw wypraski. Świadczy to o efekcie zarodkującym domieszki wobec fazy α iPP i potwierdza po raz kolejny tezę, iż wodorotlenek lantanu(III) jest nukleantem formy jednoskośnej omawianego polimeru.



Rysunek 16. Rentgenogramy detali wtryskiwanych: PP - Tatren HG1007 bez domieszek, P2 - Tatren HG 1007 + 0,5% wag. układu ZrO₂·SiO₂ modyfikowanego lantanem. Badania wykonano dla warstw: oraz rdzenia detalu wtryskiwanego

Analizując dane przedstawione na rysunkach 15 oraz 16 można spostrzec, że istnieje związek między strukturą nadcząsteczkową polipropylenu w wyrobie a właściwościami

mechanicznymi. Wzrost zawartości fazy krystalicznej, spowodowany działaniem nukleanta, przyczynił się do zwiększenia jego udarności. W przypadku pozostałych właściwości mechanicznych, takich jak wytrzymałość na rozciąganie czy moduł Younga (Tabela 4) różnice były także istotne. Wzrost stopnia krystaliczności spowodował zmniejszenie zdolności materiału do ulegania plastycznym odkształceniom i przyczynił się do zwiększenia sztywności¹⁰⁵⁻¹⁰⁹.



Rysunek 17. Wartości udarności według Charpy'ego zmierzone dla poszczególnych próbek. P0 - niedomieszkowany polipropylen Tatren HG1007; P1 - polipropylen z dodatkiem 0,5% wag. niemodyfikowanego układu ZrO_2-SiO_2 ; P2 - polipropylen z dodatkiem 0,5% wag. układu ZrO_2-SiO_2 modyfikowanego lantanem; P3 - polipropylen z dodatkiem 0,5% wag. układu ZrO_2-SiO_2 modyfikowanego lantanem i kalcynowanego

Tabela 4. Wartości wybranych właściwości mechanicznych wtryskiwanych próbek

Material	Moduł Younga [MPa]	Wytrzymałość na zerwanie [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [mm]
P0	$23,6 \pm 1,7$	$26,9 \pm 2,4$	$23,6 \pm 2,5$
P1	$19,8 \pm 1,4$	$24,9 \pm 1,8$	$19,8 \pm 1,1$
P2	$16,7 \pm 1,5$	$20,8 \pm 2,1$	$16,7 \pm 1,8$
P3	$20,5 \pm 1,7$	$22,9 \pm 2,1$	$20,5 \pm 1,2$

W dalszej części pracy skupiono się na ocenie, jak tezy zaproponowane w dotychczasowej części pracy, dotyczące wpływu ścinania na krystalizację domieszkowanego polipropylenu, sprawdzają się w kontekście użycia innych domieszek, aniżeli hybrydowych materiałów tlenkowych. Zrealizowano szereg badań zaprezentowanych w pracach [D5, D6]. Badano zatem polipropylen domieszkowany materiałem lignocelulozowym - słomą rzepakową. Możliwe było więc udzielenie odpowiedzi na wyszczególnione pytania.

- a) Czy istnieje korelacja między efektami zachodzącymi w układach iPP/materiały lignocelulozowe: w skali mikroskopowej przy niewielkich szybkościach ścinania i w skali przetwórczej?
- b) Czy dodatek czynnika uzgadniającego (kompatybilizatora w postaci wosku polietylenowego) przyczyni się do zmiany oddziaływania ścinania na procesy nukleacji i krystalizacji polimeru w warunkach dynamicznych?

Przede wszystkim należy stwierdzić, że dodanie do polipropylenu domieszkowanego materiałem lignocelulozowym wosku polietylenowego, prócz efektu uzgadniającego¹¹⁰, znajduje także odzwierciedlenie w zmniejszeniu lepkości stopu o około 50% [D5]. We wcześniejszych rozważaniach wykazano, że zmniejszenie lepkości stopu przyczynia się do zmniejszenia efektu wywieranego przez ścinanie na procesy nukleacji i krystalizacji. Takie same obserwacje poczyniono, realizując badania PLM in situ układów, których skład został zaprezentowany w tabeli 5. Wydłużenie czasu utleniania wosku polietylenowego (PE3) przyczyniło się do zmniejszenia lepkości tej substancji, a w konsekwencji do zmniejszenia lepkości całego układu (PP/PE3). Poza tym, należy zaznaczyć, że sam proces utleniania, jak i wydłużenie czasu utleniania wosków PE (z 8 do 16 godzin) rzutowały na wzrost zawartości ugrupowań polarnych (na przykład karbonylowych czy karboksylowych) w objętości materiałów, co potwierdzono z użyciem techniki FTIR [D5]. Trudno bowiem przypisywać zmniejszeniu lepkości wpływ na proces krystalizacji materiału w warunkach stacjonarnych. Dodatkowo, częściowe utlenienie wosku PE (przez 8 godzin) powodowało wzrost zawartości fazy krystalicznej w tymże (zmiana X_c z 34% w wosku handlowym do 48% w wosku utlenionym przez 8 godzin), natomiast dalsze utlenianie wywołało całkowitą dezintegrację struktur uporządkowanych w materiale. Stąd też, w dalszej interpretacji

rezultatów należało uwzględnić trzy kwestie, mianowicie: zmianę polarności, zmianę krystaliczności oraz zmianę lepkości, spowodowane procesami utleniającej degradacji.

Tabela 5. Charakterystyka układów analizowanych w pracach badawczych [D5]

PE1	Wosk polietylenowy nieutleniany
PE2	Wosk polietylenowy utleniany przez 8 godzin, Liczba kwasowa = 23
PE3	Wosk polietylenowy utleniany przez 16 godzin, Liczba kwasowa = 23
Układ	Stosunek składowych w % wagowych
PP/PE1	iPP:PE1 97 : 3
PP/PE2	iPP:PE2 97 : 3
PP/PE3	iPP:PE3 97 : 3
PP/r	iPP : słoma rzepakowa 99,5 : 0,5
PP/PE3/r	iPP : PE3 : słoma rzepakowa 96,5 : 3 : 0,5

Wykazano, iż wyżej opisane zmiany wpłynęły na zawartość fazy krystalicznej w materiałach, zarówno krystalizujących w warunkach stacjonarnych (tabela 6), jak i w dynamicznych (Rysunek 18). Wpływ ten był zupełnie odmienny. Dodanie do polipropylenu 3% wosków: komercyjnego, utlenionego przez 8 h oraz przez 16 h każdorazowo zmniejszyło stopień krystaliczności w materiale do wartości około 40% (z 50% w polipropylenie niedomieszkowanym). Tak nieznaczna wagowo domieszka, nawet substancji amorficznej, nie powinna przekładać się na dziesięcioprocentową różnicę w krystaliczności całego układu. Stąd też, można by uznać, że za utrudnienie przebiegu procesów nukleacji i krystalizacji w polipropylenie domieszkowanym woskami PE odpowiedzialny jest wzrost polarności domieszek. Warto zaznaczyć, że wosk handlowy nie jest substancją polarną. Dlatego zaproponowano odmienne wyjaśnienie kwestii, mianowicie ograniczoną mieszalność polipropylenu oraz wosków, a w konsekwencji występowanie zjawiska separacji faz^{40; 63; 64; 111-115}. Tego typu zjawisko nie sprzyja bowiem procesom nukleacji, ze względu na ograniczenie swobody ruchu

makrocząsteczek polipropylenowych wskutek obecności wtrąceń innej substancji, stanowiącej odrębną fazę.

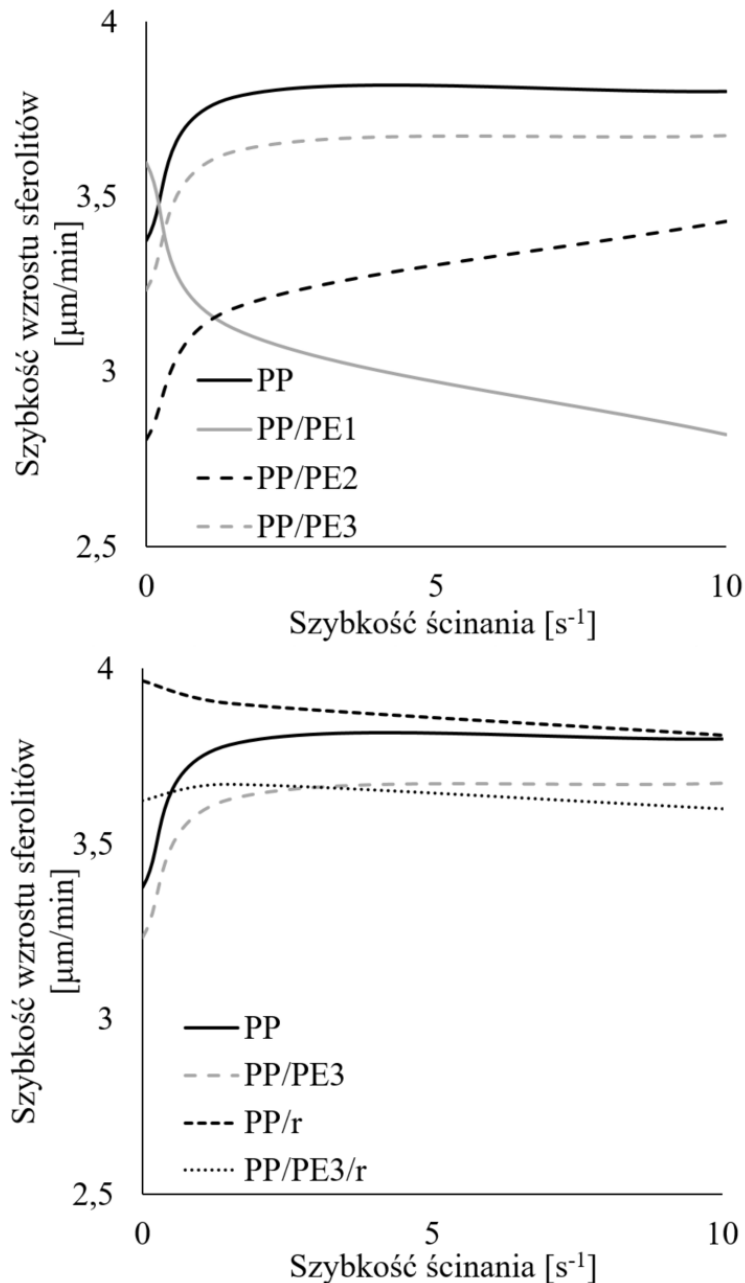
Tabela 6. Stopień krystaliczności polipropylenu wyznaczone dla badanych materiałów [D5]

Material	X_c [%]
PE1	34
PE2	48
PE3	~ 0
PP	51
PP/PE1	39
PP/PE2	41
PP/PE3	40
PP/r	59
PP/PE3/r	41

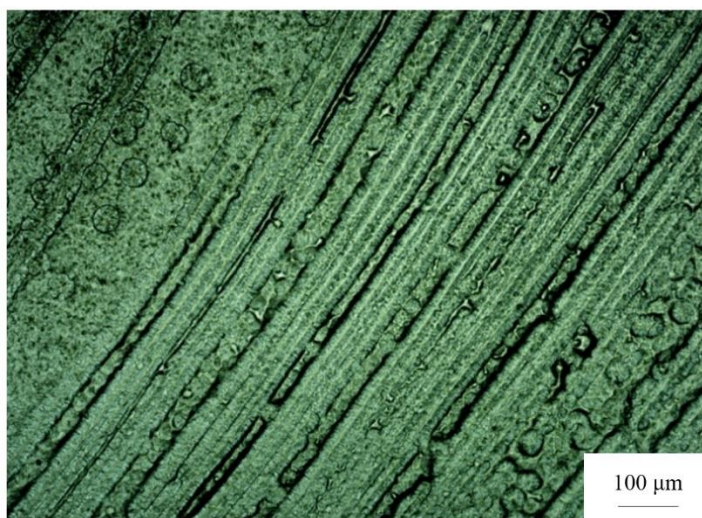
W kwestii nukleacji i krystalizacji w warunkach dynamicznych stwierdzono, że obecność całkowicie amorficznego wosku PE nieznacznie przyczyniła się do zmiany kinetyki wzrostu struktur krystalicznych w polipropylenie (rysunek 18). Zupełnie odmienny wpływ miały woski: handlowy oraz utleniany przez 8 godzin. Wzrost szybkości ścinania powodował znaczne zmniejszenie szybkości wzrostu sferolitów w układzie PP/PE1, a więc z woskiem handlowym, o najmniejszej polarności oraz największej lepkości. W przypadku użycia wosku częściowo utlenionego, o największej krystaliczności, wzrastająca szybkość ścinania rzutowała na zwiększenie szybkości wzrostu struktur krystalicznych, tak jak w polipropylenie niedomieszkowanym^{51; 66; 73; 76; 88; 116; 117}. Trudno zatem o jednoznaczne podsumowanie przedstawionych wyżej obserwacji. Woski polietylenowe w temperaturze prowadzenia eksperymentu były wszakże w stanie stopionym [D5], nie można więc tłumaczyć korzystnego wpływu obecności substancji PE2 na kinetykę krystalizacji iPP mechanizmami heteronukleacji lub epitaksji.

Dodanie do polipropylenu rozdrobnionej słomy rzepakowej spowodowało zwiększenie szybkości wzrostu sferolitów, jeśli porównać ten parametr z charakterystycznym dla polimeru niedomieszkowanego. Obserwuje się stabilizację kinetyki krystalizacji w zakresie szybkości ścinania od 0 do 10 s⁻¹, trudno zatem mówić o efekcie intensyfikacji ścinania przy użyciu 0,5% wag. dodatku. Można się zatem

spodziewać, że przy wartości około $3,8 \mu\text{m}/\text{min}$. występuje ustabilizowanie opisanego efektu. Co ciekawe, w przypadku układu PP/PE3/r, tendencja jest bardzo podobna, jakkolwiek stabilizacja wartości szybkości wzrostu sferolitów występuje przy wartości szybkości wzrostu sferolitów $\sim 3,6$ $3,8 \mu\text{m}/\text{min}$, zatem kinetyka krystalizacji jest bardzo zbliżona w obu układach.



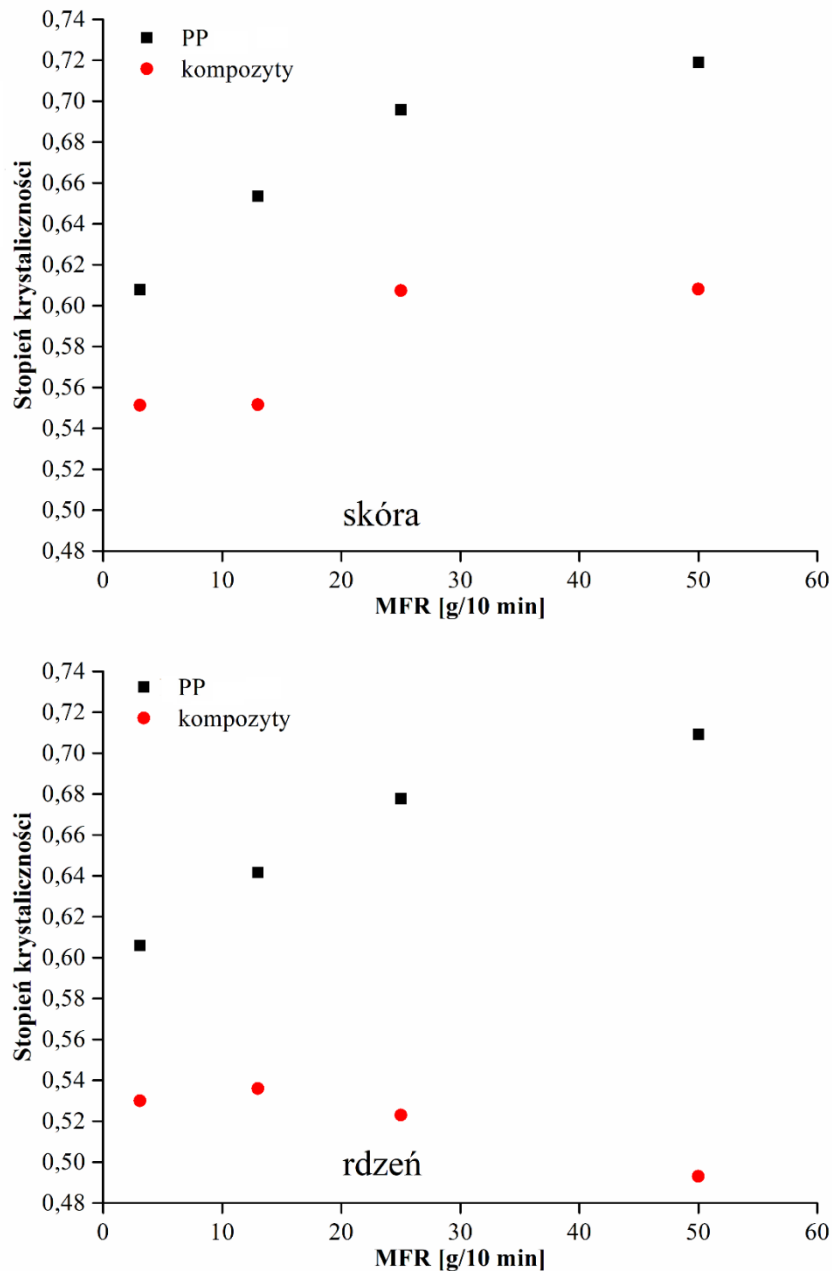
Rysunek 18. Kinetyka krystalizacji w polipropylenie domieszkowanym materiałem lignocelulozowym oraz woskami polietylenowymi, poddanemu działaniu ścinania przez czas 10 sekund z odpowiednimi szybkościami z zakresu $0-10 \text{ s}^{-1}$



Rysunek 19. Fotografia PLM układu PP/PE3/r wykonana po 20 minutach izotermicznej krystalizacji. Materiał poddawany był działaniu ścinania o szybkości 10 s^{-1} , przez czas 10 sekund, w temperaturze 136°C . Widoczne są krystaliczne struktury fibrylarne

Należy wspomnieć o wpływie domieszkowania iPP woskami polietylenowymi oraz materiałem lignocelulozowym na morfologię powstających struktur uporządkowanych. Stwierdzono, że przy wartości szybkości ścinania 10 s^{-1} obserwuje się w materiale PP/PE3 formowanie liniowych układów sferolitów, natomiast w próbkach PP/PE3/r obecność krystalitów fibrylarnych (Rysunek 19). Stąd też stwierdzono, że uporządkowany ruch domieszek: słomy rzepakowej oraz oligomerycznego, utlenionego polietylenu sprzyja formowaniu rzędowych zarodków krystalizacji, jak to miało miejsce w przypadku użycia hybrydowych materiałów tlenkowych [D3, D4].

W polipropylenie domieszkowanym materiałem lignocelulozowym w ilości 30% wag., a zatem w układzie stanowiącym kompozyt WPC, obserwowane zależności są zgoła inne, aniżeli w przypadku polipropylenu domieszkowanego materiałami tlenkowymi. Można tu z całą mocą stwierdzić o efekcie intensyfikacji ścinania¹¹⁸ [D6]. Jak można zauważyć na rysunku 20, analizowane materiały polipropylenowe cechowały się znaczną stabilnością przetwórczą, o czym świadczy zbliżona wartość X_c wyznaczona dla danego materiału, niezależnie od warstwy wyrobu (skóry czy rdzenia). Nie jest to fakt zaskakujący – substancje domieszkowane do tworzyw na etapie syntezy i produkcji granulatu mają między innymi zapewnić powtarzalność struktury i właściwości polimeru w całej objętości wyprasek.



Rysunek 20. Stopień krystaliczności wyznaczone w kompozytach iPP + 30% wag. mączki rzepakowej, w zależności od MFR osnowy polipropylenowej [D6]

Wartości stopnia krystaliczności, wyznaczone dla polipropylenu w osnowach zawierających materiał lignocelulozowy, są ściśle zależne od rozpatrywanej warstwy wypraski. Przede wszystkim, wartość X_c była każdorazowo wyższa w warstwie skóry, aniżeli wewnątrz wyprasek, niezależnie od wskaźnika MFR cechującego osnowę polipropylenową. Warto także zaznaczyć, że zawartość fazy krystalicznej zmniejszała się wraz ze wzrostem wartości wskaźnika MFR polimeru. Potwierdza to hipotezę, że intensywniejsze opory przepływu, charakterystyczne dla osnów o mniejszym

masowym wskaźniku szybkości płynięcia, przyczyniają się do zwiększenia naprężeń przy przepływie stopionego polimeru, co w następstwie przekłada się na bardziej efektywny przebieg procesów nukleacji. Należy jednak zastanowić się nad następującą kwestią: dlaczego w warstwach skóry wyprasek stopień krystaliczności jest zdecydowanie większy, aniżeli w warstwach rdzenia? Po pierwsze, w warstwie przyściennej na płynące tworzywo oddziałują silne naprężenia, które skutkują wysokim stopniem zorientowania makrocząsteczek. *Quasi* równoległe układanie się segmentów łańcuchów polimerowych sprzyja powstawaniu stabilnych agregatów, stanowiących zarodki krystalizacji¹¹⁹. Warto także zaznaczyć, że na powierzchni wypraski (a więc w warstwie skóry) nieobecne są cząstki addytywu¹²⁰. Po drugie, należy wspomnieć o korzystnym wpływie zjawiska intensyfikacji ścinania podczas przepływu cząstek dodatku w objętości osnowy polimerowej; przy dużym stężeniu materiału lignocelulozowego (30% wag.), swoboda translacji oraz rotacji makromolekuł zostaje w znacznym stopniu ograniczona. Stąd też, dwa zjawiska: krystalizacji indukowanej ścinaniem oraz zmniejszenia ruchliwości makrocząsteczek, stają się wobec siebie konkurencyjne. Wykazano, iż w warstwie rdzenia wyprasek dominuje zjawisko ograniczenia swobody ruchu makrocząsteczek, co utrudnia tworzenie stabilnych energetycznie agregatów **[D6]**.

Stwierdzono ponadto, że przepływ znacznej ilości materiału lignocelulozowego przyczynia się nie tylko do zmiany stopnia krystaliczności osnowy polimerowej, lecz także wpływa na powstawanie formy β iPP (tabela 7). Cząstki przepływającego dodatku najefektywniej indukują powstawanie odmiany pseudoheksagonalnej w osnowach polipropylenowych o najmniejszych wartościach wskaźnika MFR, a zatem w układach, gdzie wewnętrzne opory przepływu materiału są największe. Potwierdza to niezbitnie efekt intensyfikacji ścinania, jaki przynosi wymuszony ruch addytywu. Wiadomo wszakże, że za powstawanie niestabilnej odmiany β polipropylenu odpowiedzialne są między innymi intensywne naprężenia, oddziałujące na osnowę polimerową¹²¹⁻¹²³. Ponadto, wyżej wspomniane zjawisko ograniczenia swobody ruchu makrocząsteczek może wpływać na zahamowanie przemiany polimorficznej $\beta \rightarrow \alpha$, a zatem metastabilnej odmiany beta w stabilniejszą formę jednoskośną.

Tabela 7. Zawartość formy β polipropylenu w fazie krystalicznej, w kompozytach iPP/słoma rzepakowa w warstwach skóry oraz rdzenia wyprasek

MFR osnowy polipropylenowej	zawartość formy β -iPP (k)	
	w warstwie skóry	w warstwie rdzenia
3	0,2	0,2
13	0,2	0,2
25	0,06	0
50	0,08	0

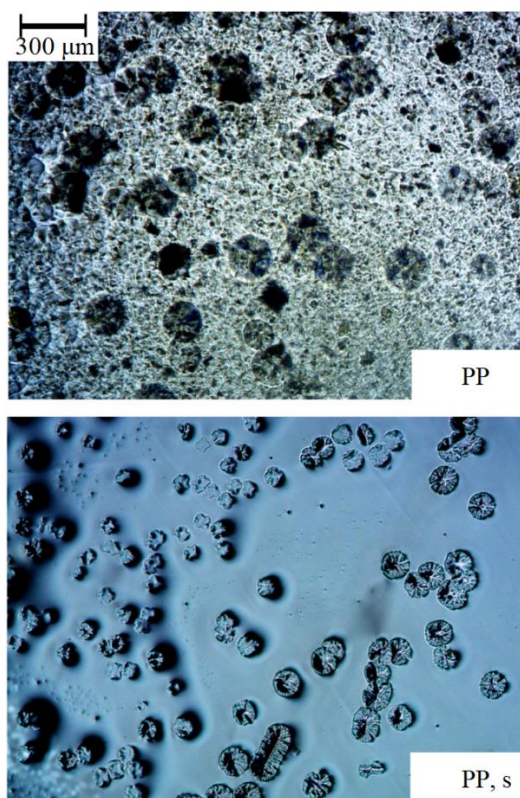
Warto zaznaczyć, że w przypadku niewielkich szybkości ścinania ($0-10 \text{ s}^{-1}$), a zatem przy oddziaływaniu niewielkich naprężeń w domieszkowanej osnowie polipropylenowej nie odnotowywano obecności fazy β [D3-D4]. W przypadku polipropylenu niedomieszkowanego, przy działaniu ścinania powstawała niewielka liczba krystalitów β -iPP [D2]. Warto wszakże wspomnieć, że domieszki będące hybrydowymi układami tlenkowymi jednoznacznie określono jako nukleanty formy α iPP. Stąd też, w polipropylenie domieszkowanym tymi addytywami, preferowany jest wzrost krystalitów zbudowanych z odmiany jednoskośnej.

Trudno o jednoznaczną odpowiedź na pytanie: dlaczego w układzie iPP/0,5% wag. materiału lignocelulozowego nie obserwowano powstawania formy β iPP, skoro w niedomieszkowanym polipropylenie ta odmiana krystalograficzna była formowana w wyniku działania ścinania? Jako spodziewane wyjaśnienia tej kwestii wskazać można dwie sugestie, mianowicie:

- a) wymagana jest odpowiednia ilość dodatku lignocelulozowego;
- b) naprężenia ścinające przy niewielkiej szybkości ścinania nie wspomagają, a wręcz destabilizują powstawanie krystalitów odmiany pseudoheksagonalnej.

W przypadku rozważania, czy wpływ na proces nukleacji jest zależny od zawartości domieszki, trudno nie wspomnieć o fakcie, iż nukleanty wykazują największą aktywność tylko w określonym przedziale stężeń^{124; 125}. Można zatem, *per analogiam*, zasugerować zachodzenie podobnego zjawiska w przypadku materiału lignocelulozowego, stanowiącego domieszkę do izotaktycznego polipropylenu. Obserwuje się jednocześnie działanie zarodkujące domieszek oraz naprężeń.

W kwestii drugiego z zaproponowanych wyjaśnień należy zaznaczyć, iż podobne zjawisko destabilizowania procesu krystalizacji zaobserwowano w rezultatach badań, dotyczących układu iPP/0.5% wag. ditlenku krzemu¹²⁶. Jak można zauważyć na rysunku 21, działanie ścinania przy szybkości 10s^{-1} spowodowało znaczne zmniejszenie gęstości nukleacji w przypadku układu iPP-krzemionka, co stanowi przeciwieństwo do zjawisk zachodzących w polipropyle nie domieszkowanym. W przypadku materiałów domieszkowanych ditlenkiem krzemu często obserwuje się korzystne zmiany w kinetyce krystalizacji, czy też w morfologii kryształitów powstających w izotaktycznym polipropyle nie¹²⁷⁻¹²⁹ – wnioski te dotyczą układów, poddawanych procesowi wtryskiwania, a zatem takich, w których nukleacja zachodziła przy znacznie większych szybkościach ścinania, aniżeli opisywanych powyżej. Można zatem stwierdzić, że na procesy nukleacji oraz krystalizacji przebiegających w warunkach dynamicznych mają wpływ nie tylko struktura czy skład chemiczny domieszki, ale także jej stężenie oraz charakterystyka naprężeń oddziałujących na materiał, co wynika z zaprezentowanych badań.



Rysunek 21. Fotografie PLM polipropylenu (PP) oraz polipropylenu domieszkowanego 0,5% wag. amorficznego ditlenku krzemu (PP, s), otrzymanego metodą Stöbera. Zdjęcia wykonano po 20 minutach izotermicznej krystalizacji. Oba materiały były poddane działaniu ścinania w temperaturze 136°C , przez czas 10 sekund, przy szybkości 10 s^{-1}

9. Podsumowanie najważniejszych rezultatów badań

W treści niniejszej rozprawy, poza przeglądem i oceną informacji [D1], zaprezentowanych w światowej literaturze, przedstawiono także opis rezultatów własnych badań, dotyczących procesów nukleacji oraz krystalizacji, zachodzącej w warunkach dynamicznych w domieszkowanym polipropylenie. Eksperymenty prowadzono zarówno z zastosowaniem doskonale znanych metod *ex situ*, jak i przy użyciu unikatowej techniki *in situ*, szczegółowo opisanej w niniejszej pracy [D2]. Przedsięwzięte prace eksperymentalne umożliwiły obserwację procesów nukleacji oraz krystalizacji w polipropylenie domieszkowanym hybrydowymi układami tlenkowymi [D3, D4], a także materiałami lignocelulozowymi [D5, D6]. Do najważniejszych spostrzeżeń i wniosków, poczynionych podczas realizacji spójnego cyklu prac badawczych, można zaliczyć wspomniane w dalszej części tekstu.

Dowiedziano, iż działanie naprężeń na zarodkowanie fazy β -iPP jest ściśle zależne od temperatury, w której stop polimerowy poddawany jest ścinaniu. Dodatkowo wykazano, że działanie ścinania nie zmienia wartości temperatury, stanowiących granicę między poszczególnymi reżimami krystalizacji, lecz wpływa znacząco na kinetykę procesu powstawania i wzrostu struktur nadcząsteczkowych.

Wykazano, że syntetyczny amorficzny hybrydowy układ $ZrO_2 \cdot SiO_2$ jest aktywnym nukleantem wobec izotaktycznego polipropylenu, w przeciwieństwie do amorficznej substancji $MgO \cdot SiO_2$. Dodatkowo stwierdzono, iż wykształcenie w materiale tlenkowym struktury krystalicznej nie powoduje zwiększenia opisywanych zdolności materiału do zarodkowania polipropylenu. Można więc stwierdzić, że aktywność nukleacyjna związku chemicznego wobec iPP nie zależy w pewnych wypadkach od struktury krystalicznej domieszki, lecz od składu pierwiastkowego. Ponadto, na aktywność zarodkującą substancji wpływają właściwości powierzchniowe, takie jak obecność i charakter porów, a także polarność. Warto także podkreślić, że chemiczna modyfikacja układów tlenkowych z użyciem kationów La^{3+} może nadawać materiałom zdolności do zarodkowania polipropylenu. Fakt ten jest jednakże zależny od składu chemicznego substancji, będącej nośnikiem, na którego powierzchni osadzono wodorotlenek lantanu(III).

W kwestii polipropylenu domieszkowanego materiałem lignocelulozowym wykazano analogiczną do przedstawionej uprzednio prawidłowość, iż naprężenia o niewielkiej intensywności niekorzystnie oddziałują na przebieg nukleacji oraz krystalizacji polimeru. Dodatkowo wskazano, że obecność substancji uzgadniającej, w omawianym przypadku wosku polietylenowego, może negatywnie wpływać na procesy zarodkowania oraz wzrostu struktur uporządkowanych w izotaktycznym polipropylenu. Fakt ten wytłumaczono ograniczoną mieszalnością substancji woskowych oraz osnowy polipropylenowej, co przy niewielkich szybkościach ścinania spowodowało separację faz, a w konsekwencji ograniczyło mobilność makrocząsteczek iPP. Dodatkowo warto podkreślić fakt, że zmniejszenie lepkości wosku spowodowane utlenieniem przyczyniło się do zmniejszenia wpływu działania ścinania na opisywane procesy. Stwierdzono również, że uporządkowany ruch domieszek: słomy rzepakowej oraz wosku polietylenowego sprzyja formowaniu liniowych zarodków krystalizacji, jak to miało miejsce w przypadku użycia hybrydowych materiałów tlenkowych.

Podczas analizy krystaliczności niedomieszkowanego polipropylenu, przetwarzanego w procesie wtryskiwania stwierdzono, że struktura nadcząsteczkowa polimeru jest podobna zarówno w warstwie skóry jak i rdzenia wyrobów. Świadczy to o stabilności przetwórczej komercyjnego polimeru, co jest zjawiskiem pożądanym. W przypadku iPP domieszkowanego materiałem lignocelulozowym stwierdzono znaczne rozbieżności w strukturze krystalicznej materiału po procesie wtryskiwania. Intensyfikacja ścinania na granicy osnowa polimerowa – napelniacz przyczynia się zarówno do zmian w stopniu krystaliczności iPP, jak i do formowania w materiale polimerowym metastabilnej odmiany β . Zarówno zwiększenie intensywności ścinania w kompozytach, jak i ograniczenie swobody ruchu makrocząsteczek wpływały na zwiększenie zawartości β -iPP w rozpatrywanych układach.

10. Literatura

1. Varga J. 1982. Modification change during spherulitic growth of polypropylene. *Angewandte Makromolekulare Chemie*. 104(APR):79-87.
2. Varga J. 1992. Supermolecular structure of isotactic polypropylene. *Journal of Materials Science*. 27(10):2557-2579.
3. Varga J. 1995. Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene. [w:] Karger-Kocsis J, editor. *Polypropylene: Structure, blends and composites, voll, structure and morphology* London: Chapman & Hall. p. 56-115.
4. Tashiro K. 2013. Growth of polymer crystals. *Handbook of Polymer Crystallization*.165-195.
5. Nishida K, Okada K, Asakawa H, Matsuba G, Ito K, Kanaya T, Kaji K. 2012. In situ observations of the mesophase formation of isotactic polypropylene-a fast time-resolved x-ray diffraction study. *Polymer Journal*. 44(1):95-101.
6. Karger-Kocsis J. 1992. *Polypropylene: an A-Z reference*. Springer Netherlands.
7. Okada KN, Hikosaka M. 2013. Polymer nucleation. *Handbook of Polymer Crystallization*.125-163.
8. Libster D, Aserin A, Garti N. 2007. Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies*. 18(9):685-695.
9. Li C, Tong CC, Meng X, Xin Z, Shi YQ. 2019. Effect of nucleating agent supported on zeolite via the impregnation on the crystallization ability of isotactic polypropylene and its mechanism. *Polymers for Advanced Technologies*. 30(11):2674-2685.
10. Varga J, KargerKocsis J. 1996. Rules of supermolecular structure formation in sheared isotactic polypropylene melts. *Journal of Polymer Science Part B- Polymer Physics*. 34(4):657-670.
11. Padden FJ, Keith HD. 1959. Spherulitic crystallization in polypropylene. *Journal of Applied Physics*. 30(10):1479-1484.
12. Garbarczyk J, Paukszta D. 1981. Influence of additives on the structure and properties of polymers .2. Polymorphic transitions of isotactic polypropylene caused by aminosulfur compounds. *Polymer*. 22(4):562-564.
13. Garbarczyk J, Paukszta D. 1985. Influence of additives on the structure and properties of polymers .3. Study of beta- alpha-transition in isotactic polypropylene at various temperatures and times of heating. *Colloid and Polymer Science*. 263(12):985-990.
14. Garbarczyk J, Sterzynski T, Paukszta D. 1989. Influence of additives on the structure and properties of polymers .4. Study of phase-transition in isotactic polypropylene by synchrotron radiation. *Polymer Communications*. 30(5):153-157.
15. Wang ZF, Yang WH, Liu GM, Muller AJ, Zhao Y, Dong X, Wang KZ, Wang DJ. 2017. Probing into the epitaxial crystallization of beta form isotactic polypropylene: From experimental observations to molecular mechanics computation. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 55(5):418-424.
16. Paukszta D, Garbarczyk J. 2003. Crystallization of isotactic polypropylene with β -nucleating agents under elevated pressure. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*. 11(5 (44)):50-53.

17. Binsbergen FL. 1970. Heterogeneous nucleation in the crystallization of polyolefins: Part 1. Chemical and physical nature of nucleating agents. *Polymer*. 11(5):253 - 267.
18. Tjong SC, Xu SA. 1997. Non-isothermal crystallization kinetics of calcium carbonate filled beta-crystalline phase polypropylene composites. *Polymer International*. 44(1):95-103.
19. Granlund H, Andreassen E, Skjonsfjell ETB, Hoydalsvik K, Diaz A, Breiby DW. 2014. Measuring and simulating morphology gradients in injection-molded talc-reinforced isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 52(17):1157-1167.
20. Lei F, Yu HN, Yang S, Sun HM, Li J, Guo SY, Wu H, Shen JB, Chen R, Xiong Y. 2016. Analysis of crystalline structure and morphology of isotactic polypropylene under the coexistence of organic montmorillonite particles and shear flow. *Polymer*. 82:274-284.
21. Barczewski M, Matykiewicz D, Hoffmann B. 2017. Effect of quinacridone pigments on properties and morphology of injection molded isotactic polypropylene. *International Journal of Polymer Science*. 8.
22. Awaya H. 1966. Gamma form of crystalline isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters*. 4(2PB):127-&.
23. Karger-Kocsis J. 1999. Gamma-phase of isotactic polypropylene [w:] Karger-Kocsis J, editor. *Polypropylene polymer science and technology series*. Dordrecht: Springer.
24. Libster D, Aserin A, Garti N. 2006. A novel dispersion method comprising a nucleating agent solubilized in a microemulsion, in polymeric matrix - ii. Microemulsion characterization. *Journal of Colloid and Interface Science*. 302(1):322-329.
25. Luo SS, Zheng Y, Zheng Z, Wu H, Shen JB, Guo SY. 2019. Competitive growth of alpha- and beta-transcrystallinity in isotactic polypropylene induced by the multilayered distribution of alpha-nucleating agents: Toward high mechanical performances. *Chemical Engineering Journal*. 355:710-720.
26. Yang X, Tuinea-Bobe C, Whiteside B, Coates P, Lu Y, Men YF. 2020. Molecular weight dependency of beta phase formation in injection-molded isotactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 137(15):9.
27. Broda J, Baczek M, Fabia J, Binias D, Fryczkowski R. 2020. Nucleating agents based on graphene and graphene oxide for crystallization of the beta-form of isotactic polypropylene. *Journal of Materials Science*. 55(4):1436-1450.
28. Chen XY, Leng JH, Zhang DS, He BB. 2020. Study of modified potassium feldspar as a novel beta-nucleating agent to the crystal morphology and properties of polypropylene. *Sn Applied Sciences*. 2(4).
29. Zhang YF, He B, Hou HH, Guo LH. 2017. Isothermal crystallization of isotactic polypropylene nucleated with a novel aromatic heterocyclic phosphate nucleating agent. *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*. 56(11-12):811-820.
30. Yang JM, Gao MZ, Zhao H, Liu SL, Hu M, Xie SH. 2019. Space charge characteristics of polypropylene modified by rare earth nucleating agent for beta crystallization. *Materials*. 12(1).
31. Grzabka-Zasadzinska A, Klapiszewski L, Bula K, Jesionowski T, Borysiak S. 2016. Supermolecular structure and nucleation ability of polylactide-based composites with silica/lignin hybrid fillers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 126(1):263-275.

32. Chen MJ, Tian GH, Zhang Y, Wan CY, Zhang YX. 2006. Effect of silicon dioxide on crystallization and melting behavior of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 100(3):1889-1898.
33. Lin Y, Chen HB, Chan CM, Wu JS. 2011. Nucleating effect of calcium stearate coated CaCO_3 nanoparticles on polypropylene. *Journal of Colloid and Interface Science*. 354(2):570-576.
34. Wang SW, Leng YT, Jiang J, Zheng GQ, Li Q. 2015. Competition between alpha and beta crystallization in isotactic polypropylene: Effect of nucleating agents composition. *International Polymer Processing*. 30(3):344-349.
35. Guo T, Wang LS, Zhang AQ, Cai TM. 2005. Effects of nano calcium carbonate modified by a lanthanum compound on the properties of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 97(3):1154-1160.
36. Feng JC, Chen MC. 2003. Effects of La^{3+} -containing additive on crystalline characteristics of isotactic polypropylene. *Polymer International*. 52(1):42-45.
37. Guo XJ, Zhao SC, Xin Z. 2009. Influence of lanthanum stearate on the crystallization behavior of isotactic polypropylene. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 4(5):628-634.
38. Peng WX, Kang J, Song XD, Zhang Y, Hu B, Cao Y, Xiang M. 2021. Investigation on the effects of mxene and beta-nucleating agent on the crystallization behavior of isotactic polypropylene. *Polymers*. 13(17).
39. Barczewski M, Mysiukiewicz O, Lewandowski K, Nowak D, Matykiewicz D, Andrzejewski J, Skorczewska K, Piasecki A. 2020. Effect of basalt powder surface treatments on mechanical and processing properties of polylactide-based composites. *Materials*. 13(23).
40. Bicy K, Paul AP, Kalarikkal N, Stephen AM, Geethamma VG, Rouxel D, Thomas S. 2021. Effects of nanofillers on morphology and surface wetting of microporous polypropylene composite membranes. *Materials Chemistry and Physics*. 257.
41. Al-Samhan M, Al-Attar F, Al-Fadhli J, Al-Shamali M. 2021. The influence of nano CaCO_3 on nucleation and interface of pp nano composite: Matrix processability and impact resistance. *Polymers*. 13(9).
42. Piorkowska E. 2013. Crystallization in polymer composites and nanocomposites. *Handbook of Polymer Crystallization*. 379-397.
43. Odalanowska M, Borysiak S. 2021. Influence of wood thermal modification on the supermolecular structure of polypropylene composites. *Polymer Composites*. 42(4):2087-2100.
44. Bledzki AK, Franciszczak P, Osman Z, Elbadawi M. 2015. Polypropylene biocomposites reinforced with softwood, abaca, jute, and kenaf fibers. *Industrial Crops and Products*. 70:91-99.
45. Vigneshwaran S, Sundarakannan R, John KM, Johnson RDJ, Prasath KA, Ajith S, Arumugaprabu V, Uthayakumar M. 2020. Recent advancement in the natural fiber polymer composites: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*. 277.
46. Peters GWM, Balzano L, Steenbakkens RJA. 2013. Flow-induced crystallization. *Handbook of Polymer Crystallization*. 399-431.
47. Ratajski E, Janeschitz-Kriegl H. 2012. Flow-induced crystallization in polymer melts: On the correlation between nucleation and specific work. *Polymer Bulletin*. 68(6):1723-1730.

48. Janeschitz-Kriegl H, Ratajski E. 2014. Flow-induced crystallization in polymer melts: How winter's gelation concept fits into the picture. *Polymer Bulletin*. 71(5):1197-1203.
49. Moitzi J, Skalicky P. 1993. Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene melts - isothermal waxes experiments with synchrotron-radiation. *Polymer*. 34(15):3168-3172.
50. Jerschow P, Janeschitz-Kriegl H. 1997. The role of long molecules and nucleating agents in shear induced crystallization of isotactic polypropylenes. *International Polymer Processing*. 12(1):72-77.
51. Koscher E, Fulchiron R. 2002. Influence of shear on polypropylene crystallization: Morphology development and kinetics. *Polymer*. 43(25):6931-6942.
52. Sangroniz L, van Drongelen M, Cardinaels R, Santamaria A, Peters GWM, Muller AJ. 2020. Effect of shear rate and pressure on the crystallization of pp nanocomposites and pp/pet polymer blend nanocomposites. *Polymer*. 186:14.
53. Rozanski J, Broniarz-Press L, Rozanska S, Kowalczyk G. 2012. Effective wall slip in couette and parallel plates flow of drag-reducing surfactant solutions. *Chisa* 2012. 42:555-561.
54. Lauritzen JI, Hoffman JD. 1973. Extension of theory of growth of chain-folded polymer crystals to large undercoolings. *Journal of Applied Physics*. 44(10):4340-4352.
55. Avrami M. 1939. Kinetics of phase change. I general theory. *The Journal of Chemical Physics*. 7(12):1103-1112.
56. Myasnikova YV, Popov AA, Shibryaeva LS. 2006. Crystallization of oxidized isotactic polypropylene. *Polymer Science Series B*. 48(5):229-232.
57. Varga J, Mudra I, Ehrenstein GW, Soc Plast E. 1998. Morphology and properties of beta-nucleated injection molded isotactic polypropylene. *Conference Proceedings at Antec '98: Plastics on My Mind, Vols I-3: Vol I; Processing, Vol II; Special Areas, Vol III; Materials*. 44:3492-3496.
58. Hnatkova E, Dvorak Z. 2016. Effect of the skin-core morphology on the mechanical properties of injection-moulded parts. *Materiali in Tehnologije*. 50(2):195-198.
59. Gao XP, Huang ZG, Zhou HM, Zhang Y, Liang JJ. 2017. Influence of injection rate on crystallization of injection-molded beta-nucleated isotactic polypropylene. *Polymer Engineering and Science*. 57(2):172-182.
60. Garbarczyk J, Borysiak S. 2004. Polypropylene - cellulose fibres composites. Part i. Influence of conditions of extrusion and injection processes on the structure of polypropylene matrix. *Polimery*. 49(7-8):541-546.
61. Szkudlarek E, Piorkowska E, Boyer SAE, Haudin JM, Gadzinowska K. 2013. Nonisothermal shear-induced crystallization of polypropylene-based composite materials with montmorillonite. *European Polymer Journal*. 49(8):2109-2119.
62. Zhang CG, Hu HQ, Wang DJ, Yan S, Han CC. 2005. In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene. *Polymer*. 46(19):8157-8161.
63. Yang XD, Zhu YT, Jiang W. 2007. Online study of the formation of pa6 droplets in pp matrix under shear flow. *Journal of Applied Polymer Science*. 104(4):2690-2695.
64. Zhu YT, Yang XD, Yin JH, Jiang W. 2010. Droplet-cluster transition in sheared polyamide 6-poly(styrene-ethylene-butadiene-styrene)-polypropylene ternary blends. *Physical Review E*. 82(3):5.

65. Somani RH, Yang L, Hsiao BS. 2002. Precursors of primary nucleation induced by flow in isotactic polypropylene. *Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications*. 304(1-2):145-157.
66. Nogales A, Hsiao BS, Somani RH, Srinivas S, Tsou AH, Balta-Calleja FJ, Ezquerra TA. 2001. Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene with different molecular weight distributions: In situ small- and wide-angle x-ray scattering studies. *Polymer*. 42(12):5247-5256.
67. Duplay C, Monasse B, Haudin JM, Costa JL. 2000. Shear-induced crystallization of polypropylene: Influence of molecular weight. *Journal of Materials Science*. 35(24):6093-6103.
68. De Santis F, Pantani R, Titomanlio G. 2016. Effect of shear flow on spherulitic growth and nucleation rates of polypropylene. *Polymer*. 90:102-110.
69. R. Pantani, V. Nappo, F. De Santis, and G. Titomanlio 2014. Fibrillar morphology formation in a sheared polypropylene melt. 29th International Conference of the Polymer-Processing-Society (PPS); Jul 15-19 2013; Nuremberg, GERMANY.
70. Pantani R, Nappo V, De Santis F, Titomanlio G. 2014. Fibrillar morphology in shear-induced crystallization of polypropylene. *Macromolecular Materials and Engineering*. 299(12):1465-1473.
71. Zhang CG, Hu HQ, Wang XH, Yao YH, Dong X, Wang DJ, Wang ZG, Han CC. 2007. Formation of cylindrite structures in shear-induced crystallization of isotactic polypropylene at low shear rate. *Polymer*. 48(4):1105-1115.
72. Zhang B, Chen JB, Ji FF, Zhang XL, Zheng GQ, Shen CY. 2012. Effects of melt structure on shear-induced beta-cylindriles of isotactic polypropylene. *Polymer*. 53(8):1791-1800.
73. Huo H, Meng YF, Li HF, Jiang SC, An LJ. 2004. Influence of shear on polypropylene crystallization kinetics. *European Physical Journal E*. 15(2):167-175.
74. Fiorentino B, Fulchiron R, Duchet-Rumeau J, Bounor-Legare V, Majeste JC. 2013. Controlled shear-induced molecular orientation and crystallization in polypropylene/talc microcomposites - effects of the talc nature. *Polymer*. 54(11):2764-2775.
75. Dikovskiy D, Marom G, Avila-Orta CA, Somani RH, Hsiao BS. 2005. Shear-induced crystallization in isotactic polypropylene containing ultra-high molecular weight polyethylene oriented precursor domains. *Polymer*. 46(9):3096-3104.
76. Avila-Orta CA, Burger C, Somani R, Yang L, Marom G, Medellin-Rodriguez FJ, Hsiao BS. 2005. Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene within the oriented scaffold of noncrystalline ultrahigh molecular weight polyethylene. *Polymer*. 46(20):8859-8871.
77. Somani RH, Yang L, Hsiao BS. 2006. Effects of high molecular weight species on shear-induced orientation and crystallization of isotactic polypropylene. *Polymer*. 47(15):5657-5668.
78. Ma GQ, Li D, Sheng J. 2015. Shear-induced crystallization in phase-separated blends of isotactic polypropylene with ethylene-propylene-diene terpolymer. *Chinese Journal of Polymer Science*. 33(11):1538-1549.
79. Luo BJ, Li HF, Zhang Y, Xue FF, Guan PP, Zhao J, Zhou CB, Zhang WY, Li JQ, Huo H et al. 2014. Wall slip effect on shear-induced crystallization behavior of isotactic polypropylene containing beta-nucleating agent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 53(34):13513-13521.

80. Sun TC, Chen FH, Dong X, Zhou Y, Wang DJ, Han CC. 2009. Shear-induced orientation in the crystallization of an isotactic polypropylene nanocomposite. *Polymer*. 50(11):2465-2471.
81. Zhao J, Lu C, Guo S, Wang K, Fu Q. 2018. Polymorphic structures phase diagram of shear-induced isotactic polypropylene/carbon fiber cylindrites. *Materials & Design*. 150:40-48.
82. Zhao J, Zhang JH, Jing MF, Sui GP, Liu DY, Wang K, Fu Q. 2019. Correlations between microstructure of alpha-row nuclei and polymorphism of shear-induced ipp/carbon fiber cylindrite. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 57(7):368-377.
83. Huo H, Jiang SC, An LJ, Feng JC. 2004. Influence of shear on crystallization behavior of the beta phase in isotactic polypropylene with beta-nucleating agent. *Macromolecules*. 37(7):2478-2483.
84. Patil N, Invigorito C, Gahleitner M, Rastogi S. 2013. Influence of a particulate nucleating agent on the quiescent and flow-induced crystallization of isotactic polypropylene. *Polymer*. 54(21):5883-5891.
85. Paukzta D, Bednarek WH. 2018. Effect of shear forces on the crystallization of isotactic polypropylene *Przemysł Chemiczny*. 97(12):2038-2039.
86. Somani RH, Yang L, Hsiao BS, Sun T, Pogodina NV, Lustiger A. 2005. Shear-induced molecular orientation and crystallization in isotactic polypropylene: Effects of the deformation rate and strain. *Macromolecules*. 38(4):1244-1255.
87. Clark EJ, Hoffman JD. 1984. Regime-iii crystallization in polypropylene. *Macromolecules*. 17(4):878-885.
88. Monzon F, Rovira MD, Sempere J, Nomen R. 2022. Determination of polymer crystallization kinetics with the npk method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.
89. Pawlak A, Krajenta J, Galeski A. 2017. The crystallization of polypropylene with reduced density of entanglements. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 55(9):748-756.
90. Wang JY, Wang XH, Wang QJ, Xu C, Wang ZG. 2018. Effect of flowing preformed spherulites on shear-induced melt crystallization behaviors of isotactic polypropylene. *Macromolecules*. 51(5):1756-1768.
91. Dang L, Nai XY, Liu X, Lv ZH, Li W. 2019. Effect of magnesium oxysulfate (mos) morphology on the crystallization, mechanical, and rheological properties of polypropylene/mos composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 32(5):710-726.
92. Balkaev D, Neklyudov V, Starshinova V, Stolov M, Amirova LM, Ziyatdinova A, Amirov RR. 2021. Novel nucleating agents for polypropylene and modifier of its physical-mechanical properties. *Materials Today Communications*. 26.
93. Ciesielczyk F, Szczekocka W, Siwinska-Stefanska K, Piasecki A, Paukzta D, Jesionowski T. 2017. Evaluation of the photocatalytic ability of a sol-gel-derived mgo-zro2 oxide material. *Open Chemistry*. 15(1):7-18.
94. Huang J, Xu CJ, Wu DF, Lv QL. 2017. Transcrystallization of polypropylene in the presence of polyester/cellulose nanocrystal composite fibers. *Carbohydrate Polymers*. 167:105-114.
95. Zheng YL, Chen YH. 2018. Preparation of polypropylene/mg-al layered double hydroxides nanocomposites through wet pan-milling: Non-isothermal crystallization behaviour. *Royal Society Open Science*. 5(1).

96. Leung M, Gnatowski M, Sun G, Stanese A, Wong T. 2019. Morphology and thermal expansion in large hdpe injection moldings. *Journal of Applied Polymer Science*. 136(19).
97. Piccarolo S. 1992. Morphological-changes in isotactic polypropylene as a function of cooling rate. *Journal of Macromolecular Science-Physics*. B31(4):501-511.
98. Vleeshouwers S, Meijer HEH. 1996. A rheological study of shear induced crystallization. *Rheologica Acta*. 35(5):391-399.
99. Tribout C, Monasse B, Haudin JM. 1996. Experimental study of shear-induced crystallization of an impact polypropylene copolymer. *Colloid and Polymer Science*. 274(3):197-208.
100. Feng Y, Jin X, Hay JN. 1998. Effect of nucleating agent addition on crystallization of isotactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 69(10):2089-2095.
101. Bai HW, Wang Y, Song B, Li YL, Liu L. 2008. Detecting crystallization structure evolution of polypropylene injection-molded bar induced by nucleating agent. *Polymer Engineering and Science*. 48(8):1532-1541.
102. Zou DJ, Yu TM, Duan CZ. 2022. Effect of inhomogeneous mold cavity surface temperature rapid self-cooling on beta phase contents and mechanical properties of injection-molded polypropylene. *Thermochimica Acta*. 711.
103. Ullah J, Harkin-Jones E, McIlhagger A, Magee C, Tormey D, Dave F, Sherlock R, Dixon D. 2022. The effect of masterbatch pigments on the crystallisation, morphology, and shrinkage behaviour of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Research*. 29(5).
104. Liu JR, Yu P. 2022. Annealing induced high-impact toughness of injection molded isotactic polypropylene filled with liquid-phase exfoliated graphene. *Polymer Composites*. 43(4):2450-2459.
105. Zhao HB, Liu X, Sui Y, Zhang YA, Zhao GQ. 2017. Transition from the hierarchical distribution to a homogeneous formation in injection molded isotactic polypropylene (ipp) with dynamic mold temperature control. *Polymer Testing*. 60:299-306.
106. Graziano A, Jaffer S, Sain M. 2019. Review on modification strategies of polyethylene/polypropylene immiscible thermoplastic polymer blends for enhancing their mechanical behavior. *Journal of Elastomers and Plastics*. 51(4):291-336.
107. Grzabka-Zasadzinska A, Klapiszewski L, Jesionowski T, Borysiak S. 2020. Functional mgo-lignin hybrids and their application as fillers for polypropylene composites. *Molecules*. 25(4).
108. Kosciuszko A, Marciniak D, Sykutera D. 2021. Post-processing time dependence of shrinkage and mechanical properties of injection-molded polypropylene. *Materials*. 14(1).
109. Coppola B, Di Maio L, Incarnato L, Tulliani JM. 2020. Preparation and characterization of polypropylene/carbon nanotubes (pp/cnts) nanocomposites as potential strain gauges for structural health monitoring. *Nanomaterials*. 10(4).
110. Marek AA, Zawadiak J, Piotrowski T, Hefczyc B. 2015. A new efficient method for the processing of post-consumer polypropylene and other polyolefin wastes into polar waxes. *Waste Management*. 46:62-67.
111. Zhang YM, Sun TT, Jiang W, Han GT. 2018. Crystalline modification of a rare earth nucleating agent for isotactic polypropylene based on its self-assembly. *Royal Society Open Science*. 5(5):10.

112. Pauksza D, Garbarczyk J, Sterzynski T. 1995. Structure of polypropylene polycarbonate blends crystallized under pressure. *Polymer*. 36(6):1309-1313.
113. Garbarczyk J, Pauksza D, Borysiak S. 2002. Polymorphism of isotactic polypropylene in presence of additives, in blends and in composites. *Journal of Macromolecular Science-Physics*. B41(4-6):1267-1278.
114. Kallel T, Massardier-Nageotte V, Jaziri M, Gerard JF, Elleuch B. 2003. Compatibilization of pe/ps and pe/pp blends. I. Effect of processing conditions and formulation. *Journal of Applied Polymer Science*. 90(9):2475-2484.
115. Keum JK, Mao YM, Zuo F, Hsiao BS. 2013. Flow-induced crystallization precursor structure in high molecular weight isotactic polypropylene (hmw-ipp)/low molecular weight linear low density polyethylene (lmw-lldpe) binary blends. *Polymer*. 54(4):1425-1431.
116. Peterson JD, Vyazovkin S, Wight CA. 2001. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene). *Macromolecular Chemistry and Physics*. 202(6):775-784.
117. Liu Q, Sun XL, Li HH, Yan SK. 2013. Orientation-induced crystallization of isotactic polypropylene. *Polymer*. 54(17):4404-4421.
118. Parparita E, Darie RN, Popescu CM, Uddin MA, Vasile C. 2014. Structure-morphology-mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites. *Materials & Design*. 56:763-772.
119. Bula K, Szymanska J, Sterzynski T, Piasecki A, Wroblewski R. 2019. Visualization of particles arrangement during filling stage of polyamide 6-metal insert injection molding. *Polymer Engineering and Science*. 59:E271-E278.
120. Banasiak A, Sterzyński T. 2004. Ocena przepływu w formie wtryskowej polimeru z napełniaczem płytkowym jako znacznikiem. *Polimery*. 49(6):442-448.
121. Cascone A, Fulchiron R. 2011. Squeeze flow induced crystallization monitoring in polymers. *Polymer Testing*. 30(7):760-764.
122. Schawe JEK, Potschke P, Alig I. 2017. Nucleation efficiency of fillers in polymer crystallization studied by fast scanning calorimetry: Carbon nanotubes in polypropylene. *Polymer*. 116:160-172.
123. Ding C, Wu GG, Zhang Y, Yang Y, Yin B, Yang MB. 2019. Effect of surfactant assisted beta-nucleating agent self-assembly on the crystallization of polypropylene. *Polymer*. 184:8.
124. Yue Y, Hu DD, Zhang QL, Lin JY, Feng JC. 2018. The effect of structure evolution upon heat treatment on the beta-nucleating ability of calcium pimelate in isotactic polypropylene. *Polymer*. 149:55-64.
125. Pi L, Nie M, Wang Q. 2019. Crystalline composition and morphology in isotactic polypropylene pipe under combining effects of rotation extrusion and fibril beta-nucleating agent. *Journal of Vinyl & Additive Technology*. 25:E195-E202.
126. Bednarek WH, Ciesielczyk F, Kloziński A, Jakubowska P, Szymańska J, Pauksza D, Weidner E, Jesionowski T. 2022. Effect of shear flow on isotactic polypropylene crystallization in silica-based composites Artykuł w przygotowaniu.
127. Pustak A, Pucic I, Denac M, Svab I, Pohleven J, Musil V, Smit I. 2013. Morphology of polypropylene/silica nano- and microcomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 128(5):3099-3106.
128. Pustak A, Denac M, Leskovac M, Svab I, Musil V, Smit I. 2016. Structure and morphology of silica-reinforced polypropylene composites modified with m-epr copolymers. *Journal of Polymer Research*. 23(2).

129. Li J, He WT, Long LJ, Zhang K, Xiang YS, Zhang MM, Yin XG, Yu J. 2018. A novel silica-based nucleating agent for polypropylene: Preparation, characterization, and application. *Journal of Vinyl & Additive Technology*. 24(1):58-67.

11. Wykaz pozostałego dorobku naukowego

Artykuły naukowe:

1. W.H. Bednarek, A. Gireń, D. Paukszta, M. Szostak, *Właściwości mechaniczne mieszanin PC/PA 6.6 otrzymanych z recyklatów*, Przetwórstwo Tworzyw, nr 4 (178), 261-265 (2017)
2. D. Paukszta, W. H. Bednarek, *Effect of shear forces on the crystallization of isotactic polypropylene*, Przemysł Chemiczny, vol. 97, nr 12, 2038 - 2039 (2018)
3. W. H. Bednarek, A. A. Marek, B. Strzemiecka, J. Szymańska, D. Paukszta, *The crystalline structure of polypropylene waxes – an occurrence of γ crystallographic form*, Polymer Engineering and Science
4. W. Urbaniak, W. H. Bednarek, D. Paukszta, M. Szostak, J. Szymańska, *The improvement of properties of polyester resin-based composites using a new type of silane coupling agent*, Material Science and Engineering Technology (w recenzji)
5. J. Szymańska, B. Doczekalska, B. Strzemiecka, W. H. Bednarek, N. Ziemińska, M. Woźniak, D. Paukszta, *Polypropylene composites with biochars from miscanthus and tomato biomass – Part I: Thermal and structural properties*, Journal of Natural Fibers (w recenzji)
6. J. Szymańska, B. Doczekalska, W. H. Bednarek, N. Ziemińska, D. Paukszta, *Polypropylene composites with biochars from miscanthus and tomato biomass – Part II: Mechanical properties*, Journal of Natural Fibers (w recenzji)
7. J. Szymańska, W. H. Bednarek, M. Szostak, W. Urbaniak, D. Paukszta, *Fundamental studies at isotactic polypropylene composites with brown coals: structure - properties relationship*, Journal of Natural Fibers (w recenzji)

Udział w konferencjach krajowych:

1. D. Paukszta, M. Szostak, W. H. Bednarek, *Struktura polipropylenu w kompozytach z materiałami lignocelulozowymi*, XIII Konferencja Naukowo-Techniczna pt. Kierunki Modyfikacji i Zastosowań Tworzyw Polimerowych, Rydzyna, 15-17.05.2017, materiały konferencyjne str. 108-109.

2. W. H. Bednarek, A. Gireń, D. Paukszta, M. Szostak, *Właściwości mechaniczne mieszanin PC/PA 6.6 otrzymanych z recyklatów*, 13. Środkowo-Europejska Konferencja RECYKLING I ODZYSK INNOWACYJNE TECHNOLOGIE MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH NAUKA – PRZEMYSŁ 2017 Białystok-Grodno 07 – 09.09.2017, materiały konferencyjne str. 9.
3. D. Paukszta, E. Kaczorek, W. H. Bednarek, Karolina Solińska, S. Borysiak, *Usuwanie zanieczyszczeń z tworzyw sztucznych surfaktantami i absorberami zapachów*, II Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów BioOrg, Poznań 2.12.2017, materiały konferencyjne str. 159-161.
4. D. Paukszta, W. H. Bednarek, *Krystalizacja izotaktycznego polipropylenu indukowana siłami ścinającymi*, X Poznańska Konferencja Naukowa „Chemia – Nauka i Przemysł 2018, Poznań 30.11.2018, materiały konferencyjne, str. 289
5. W. Urbaniak, D. Paukszta, W. H. Bednarek, M. Szostak, P. Brzęk *Zastosowanie frakcji ksylicowych węgla brunatnego w otrzymywaniu biodegradowalnych kompozytów*, III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów BioOrg, Poznań 7.12.2019, materiały konferencyjne str. 502-504
6. W. H. Bednarek, D. Paukszta, *Wpływ addytywów modyfikowanych lantanem na proces krystalizacji izotaktycznego polipropylenu*, XII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2020 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, Lublin, 24-27 września 2020, materiały konferencyjne str. 154 (komunikat)
7. W. H. Bednarek, D. Paukszta, *Krystalizacja polipropylenu domieszkowanego amorficznymi układami tlenkowymi*, XIV Konferencja Naukowo-Techniczna pt. Kierunki Modyfikacji i Zastosowań Tworzyw Polimerowych, Rydzyna 19-21.10.2020, materiały konferencyjne str. 18-20 (komunikat)
8. W. H. Bednarek, D. Paukszta, J. Szymańska, *Krystalizacja izotaktycznego polipropylenu domieszkowanego hybrydowymi materiałami tlenkowymi*, II Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, 20-21.03.2021 (komunikat)
9. J. Szymańska, W. H. Bednarek, D. Paukszta, *Kompozyty polimerowe napełnione materiałem węglowym*, II Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, 20-21.03.2021 (poster)

10. J. Szymańska, W. Urbaniak, W. H. Bednarek, P. Brzęk, D. Paukszta, *Zastosowanie frakcji ksylitowych węgla brunatnego jako napelniacz kompozytach z tworzywami termoplastycznymi*, Praktyczne Aspekty Remediacji, Rekultywacji i Rewitalizacji, Seminarium w Starych Jabłonkach, 20-23.06.2021 (komunikat)

Przyznany patent:

S. Borysiak, D. Paukszta, I. Ratajczak, G. Wójcik, J. Orlewski, A. Grząbka-Zasadińska, W. H. Bednarek P.423199 *Warstwowy laminat oraz sposób łączenia warstwy* (07.01.2021)

Zgłoszenia patentowe:

1. Z. Bik, A. Bik, A. Bik, A. Bik, R. Tomaszewski, S. Borysiak, W. H. Bednarek, D. Paukszta M. Szostak, W. Urbaniak: P.432083 *Kompozyt poliolefin z napelniaczem wytwarzanym z węgla brunatnego* (2019)
2. Z. Bik, A. Bik, A. Bik, A. Bik, R. Tomaszewski, S. Borysiak, W. H. Bednarek, D. Paukszta M. Szostak, W. Urbaniak: P.432084 *Napelniacz oraz sposób otrzymywania napelniacza z węgla brunatnych* (2019)
3. Z. Bik, A. Bik, A. Bik, A. Bik, R. Tomaszewski, S. Borysiak, W. H. Bednarek, D. Paukszta M. Szostak, W. Urbaniak: P.432082 *Kompozyt polilaktydu z napelniaczem wytwarzanym z węgla brunatnego* (2019)
4. R. Kamiński, M. Olejarczyk, W. H. Bednarek, D. Paukszta, W. Urbaniak: P.438448: *Chemoutwardzalny wysokonapelniony kompozyt lany oraz sposób jego otrzymywania* (2021)
5. R. Kamiński, M. Olejarczyk, W. H. Bednarek, D. Paukszta, W. Urbaniak: P.438446 *Modyfikowany napelniacz do wysokonapelnionych kompozytów chemoutwardzalnych i sposób jego otrzymywania* (2021)

Współpraca z przemysłem:

1. *Cechy wytrzymałościowe połączeń klejowych w układach polimerowy materiał kompozytowy-drewno.*
Współpraca z zakładem przemysłowym zakończona przyznaniem patentu.
2. *Badania nad opracowaniem nowego kompozytu do produkcji zlewozmywaków.*
POIR.01.01.01-00-0739/17, Axis Group Sp. z o.o. Węglewo
3. *Badanie nad opracowaniem innowacyjnej technologii produkcji kleju termotopliwego.*
POIR.01.01.01-00-0834/18, Tex Year Europe Gniezno

12. Oświadczenia Współautorów publikacji, składających się na rozprawę doktorską

D1 *In situ optical microscope studies at isotactic polypropylene crystallization induced by shear forces - A review*

D. Paukšta, W. H. Bednarek

Polymer Testing, 72,4, 238 - 243 (2018)

Poznań, 01.12.22

/miejsowość i data/

dr hab. inż. Dominik Paukszta

Wydział Technologii Chemicznej, Zakład Polimerów

Politechnika Poznańska

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article D. Paukszta and W.H. Bednarek (2018): *In situ optical microscope studies at isotactic polypropylene crystallization induced by shear forces – A review*, Polymer Testing, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.10.021, my percentage share is estimated as 40%.

Contribution: participation in the preparation of literature review, co-authorship of the article text, description and analysis of results presented in the literature.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji D. Paukszta i W.H. Bednarek (2018): *In situ optical microscope studies at isotactic polypropylene crystallization induced by shear forces – A review*, Polymer Testing, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.10.021 swój udział procentowy szacuję na 40%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: przeprowadzenie części przeglądu literatury z zakresu przedmiotu, współautorstwo tekstu, opis i analiza wyników zaprezentowanych w literaturze.



/signature / podpis/

Pomara, 30.10.2022

.....
/miejscowość i data/

mgr inż. Wojciech Hubert Bednarek

Wydział Technologii Chemicznej, Zakład Polimerów

Politechnika Poznańska

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article D. Paukszta and W.H. Bednarek (2018): *In situ optical microscope studies at isotactic polypropylene crystallization induced by shear forces – A review*, Polymer Testing, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.10.021, my percentage share is estimated as 60%.

Contribution: participation in the preparation of literature review, co-authorship of the article text, description and analysis of results presented in the literature.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji D. Paukszta i W.H. Bednarek (2018): *In situ optical microscope studies at isotactic polypropylene crystallization induced by shear forces – A review*, Polymer Testing, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.10.021 swój udział procentowy szacuję na 60%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: przeprowadzenie części przeglądu literatury z zakresu przedmiotu, współautorstwo tekstu, opis i analizę wyników zaprezentowanych w literaturze.

.....
Wojciech Bednarek

.....
/signature / podpis/

Jako Promotor Rozprawy Doktorskiej Potwierdzam, że oświadczenie Doktoranta jest zgodne z prawdą.

.....
D. Paukszta

D2 *Fundamental studies on shear-induced nucleation and β -phase formation in the isotactic polypropylene - effect of the temperature*

W. H. Bednarek, D. Paukšta, M. Szostak, J. Szymańska

Journal of Polymer Research, 28, 439 (2021)

Poznań, 30.09.22

.....
/miejsowość i data, place and date/

mgr inż. Wojciech Hubert Bednarek

Wydział Technologii Chemicznej

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article W.H. Bednarek, D. Paukszta, M. Szostak & J. Szymańska (2021): *Fundamental studies on shear-induced nucleation and β -phase formation in the isotactic polypropylene - effect of the temperature*, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-021-02652-5, my percentage share is estimated as 70%.

Contribution: participation in formulation of the research hypothesis, supervision of the part of research work, co-participation in interpretation of the results, realization of selected studies, co-participation in preparing of the manuscript.

Oświadczenie


Oświadczam, że w publikacji W.H. Bednarek, D. Paukszta, M. Szostak i J. Szymańska (2021): *Fundamental studies on shear-induced nucleation and β -phase formation in the isotactic polypropylene - effect of the temperature*, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-021-02652-5, swój udział procentowy szacuję na 70%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: współtworzenie hipotezy badawczej, nadzór nad częścią prac eksperymentalnych, realizacja części badań, udział w interpretacji wyników, udział w przygotowaniu tekstu artykułu.

.....


/signature / podpis/

Jako Promotor Rozprawy Doktorskiej potwierdzam, że oświadczenie Doktoranta jest zgodne z prawdą.

.....


POZNAŃ, 01.12.22

.....
/miejsowość i data, place and date/

dr hab. inż. Dominik Paukszta

Wydział Technologii Chemicznej

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article W.H. Bednarek, D. Paukszta, M. Szostak & J. Szymańska (2021): *Fundamental studies on shear-induced nucleation and β -phase formation in the isotactic polypropylene - effect of the temperature*, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-021-02652-5, my percentage share is estimated as 10%.

Contribution: participation in formulation of the research hypothesis, supervision of the part of research work, co-participation in interpretation of the results, co-participation in preparing of the manuscript.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W.H. Bednarek, D. Paukszta, M. Szostak i J. Szymańska (2021): *Fundamental studies on shear-induced nucleation and β -phase formation in the isotactic polypropylene - effect of the temperature*, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-021-02652-5, swój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: współtworzenie hipotezy badawczej, nadzór nad częścią prac eksperymentalnych, udział w interpretacji wyników, udział w przygotowaniu tekstu artykułu.

.....


.....
/podpis, signature/

Poznań, 21. 11. 2022 r.

/miejsowość i data, place and date/

dr hab. inż. Marek Szostak, prof. PP

Wydział Inżynierii Mechanicznej

Instytut Technologii Materiałów

ul. Piotrowo 3

61-138 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article W.H. Bednarek, D. Paukszta, M. Szostak & J. Szymańska (2021): Fundamental studies on shear-induced nucleation and β -phase formation in the isotactic polypropylene - effect of the temperature, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-021-02652-5, my percentage share is estimated as 10%.

Contribution: Co-development of the research hypothesis, about the issue of influence of shear and temperature conditions on the crystallization of polypropylene. Co-participation in the interpretation of obtained results. Co-participation in preparing of the manuscript.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W.H. Bednarek, D. Paukszta, M. Szostak i J. Szymańska (2021): Fundamental studies on shear-induced nucleation and β -phase formation in the isotactic polypropylene - effect of the temperature, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-021-02652-5, swój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: Współtworzenie hipotezy badawczej, dotyczącej wpływu działania naprężeń oraz temperatury na krystalizację izotaktycznego polipropylenu. Udział w interpretacji uzyskanych wyników. Udział w tworzeniu tekstu artykułu.



/podpis, signature/

Poznań, 21.11.2022

.....
/miejsowość i data, place and date/

mgr inż. Joanna Szymańska

Wydział Technologii Chemicznej

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article W.H. Bednarek, D. Paukszta, M. Szostak & J. Szymańska (2021): Fundamental studies on shear-induced nucleation and β -phase formation in the isotactic polypropylene - effect of the temperature, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-021-02652-5, my percentage share is estimated as 10%.

Contribution: Co-development of the research hypothesis, about the issue of influence of shear and temperature conditions on the crystallization of polypropylene. Co-participation in the interpretation of obtained results. Co-participation in preparing of the manuscript.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W.H. Bednarek, D. Paukszta, M. Szostak i J. Szymańska (2021): Fundamental studies on shear-induced nucleation and β -phase formation in the isotactic polypropylene - effect of the temperature, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-021-02652-5, swój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: Współtworzenie hipotezy badawczej, dotyczącej wpływu działania naprężeń oraz temperatury na krystalizację izotaktycznego polipropylenu. Udział w interpretacji uzyskanych wyników. Udział w tworzeniu tekstu artykułu.

.....
Joanna Szymańska

/podpis, signature/

D3 *Effect of lanthanum-modified magnesium silicate on isotactic polypropylene crystallization in composite materials during shear flow*

W. H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, D. Paukszta, A. Piasecki

Polymer Engineering and Science, 60, 8, 1856 -1865 (2020)

Pomai, 30.10.2022

/miejsowość i data, place and date/

mgr inż. Wojciech Hubert Bednarek

Wydział Technologii Chemicznej

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article W. H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, D. Paukszta, A. Piasecki (2020): *Effect of lanthanum-modified magnesium silicate on isotactic polypropylene crystallization in composite materials during shear flow*, Polymer Engineering and Science, DOI: 10.1002/pen.25422, my percentage share is estimated as 45%.

Contribution: participation in formulation of the research hypothesis, supervision of the part of research work, realization of a part of experiments (especially the in situ rheological-microscope observations), co-participation in interpretation of the results, co-participation in preparing of the manuscript.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W. H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, D. Paukszta, A. Piasecki (2020): *Effect of lanthanum-modified magnesium silicate on isotactic polypropylene crystallization in composite materials during shear flow*, Polymer Engineering and Science, DOI: 10.1002/pen.25422, swój udział procentowy szacuję na 45%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: współtworzenie hipotezy badawczej, nadzór nad częścią prac eksperymentalnych, realizacja części badań, w szczególności dotyczących krystalizacji polimeru z zastosowaniem mikroskopii in situ, udział w interpretacji wyników, udział w przygotowaniu tekstu artykułu.

Wojciech Bednarek

/signature / podpis/

Jako Promotor Rozprawy Doktorskiej potwierdzam, że oświadczenie Doktoranta jest zgodne z prawdą.

D. Pański



Poznań, 15.07.2022 r.

Statement of contribution

I declare that in the article W. H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, D. Paukszta, A. Piasecki (2020): *Effect of lanthanum-modified magnesium silicate on isotactic polypropylene crystallization in composite materials during shear flow*, Polymer Engineering and Science, DOI: 10.1002/pen.25422, my percentage share is estimated as 15%.

Contribution: co-development of the research hypothesis, development of the part of research work, co-participation in preparing of the manuscript, co-development of the results interpretation.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W. H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, D. Paukszta, A. Piasecki (2020): *Effect of lanthanum-modified magnesium silicate on isotactic polypropylene crystallization in composite materials during shear flow*, Polymer Engineering and Science, DOI: 10.1002/pen.25422, swój udział procentowy szacuję na 15%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: współtworzenie hipotezy badawczej, nadzór na częścią prac eksperymentalnych, udział w przygotowaniu tekstu artykułu, udział w interpretacji wyników.

.....
Filip Ciesielczyk
/podpis, signature/

Poznań, 21.11.2022

/miejsowość i data, place and date/

mgr inż. Majka Odalanowska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article W. H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, D. Paukszta, A. Piasecki (2020): *Effect of lanthanum-modified magnesium silicate on isotactic polypropylene crystallization in composite materials during shear flow*, Polymer Engineering and Science, DOI: 10.1002/pen.25422, my percentage share is estimated as 15%.

Contribution: microscope analysis of PP/hybrid materials samples during crystallization in quiescent conditions, co-participation in the interpretation of obtained results, co-participation in the preparation of manuscript text.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W. H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, D. Paukszta, A. Piasecki (2020): *Effect of lanthanum-modified magnesium silicate on isotactic polypropylene crystallization in composite materials during shear flow*, Polymer Engineering and Science, DOI: 10.1002/pen.25422, swój udział procentowy szacuję na 15%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: przeprowadzenie analizy mikroskopowej próbek polipropylenu domieszkowanego hybrydowymi materiałami w warunkach stacjonarnych, udział w interpretacji wyników, udział w przygotowaniu tekstu artykułu.

Odalanowska

/podpis, signature/

POZNAŃ, 01.12.22

.....
/miejsowość i data, place and date/

dr hab. inż. Dominik Paukšta, prof. PP

Wydział Technologii Chemicznej

Institut Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article W. H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, D. Paukšta, A. Piasecki (2020): *Effect of lanthanum-modified magnesium silicate on isotactic polypropylene crystallization in composite materials during shear flow*, Polymer Engineering and Science, DOI: 10.1002/pen.25422, my percentage share is estimated as 15%.

Contribution: participation in formulation of the research hypothesis, supervision of the part of research work, co-participation in interpretation of the results, co-participation in preparing of the manuscript.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W. H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, D. Paukšta, A. Piasecki (2020): *Effect of lanthanum-modified magnesium silicate on isotactic polypropylene crystallization in composite materials during shear flow*, Polymer Engineering and Science, DOI: 10.1002/pen.25422, swój udział procentowy szacuję na 15%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: współtworzenie hipotezy badawczej, nadzór nad częścią prac eksperymentalnych, udział w interpretacji wyników, udział w przygotowaniu tekstu artykułu.

.....


.....
/podpis, signature/

Poznań, 21.11.2022

/miejsowość data, place and date/

dr inż. Adam Piasecki

Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej

Instytut Inżynierii Materiałowej

ul. Jana Pawła II nr 24

61-139 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article W. H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, D. Paukszta, A. Piasecki(2020): *Effect of lanthanum-modified magnesium silicate on isotactic polypropylene crystallization in composite materials during shear flow*, Polymer Engineering and Science, DOI: 10.1002/pen.25422, my percentage share is estimated as 10%.

Contribution: SEMmicroscope analysis of MgO-SiO₂ hybrid materials, co-participation in the interpretation of obtained results.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W. H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, D. Paukszta, A. Piasecki (2020): *Effect of lanthanum-modified magnesium silicate on isotactic polypropylene crystallization in composite materials during shear flow*, Polymer Engineering and Science, DOI: 10.1002/pen.25422, swój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: wykonanie analizy mikroskopowej SEM hybrydowych materiałów tlenkowych MgO-SiO₂, udział w interpretacji wyników.



.....
/podpis, signature/

D4 *Crystallization process in the isotactic polypropylene melts with $ZrO_2 \cdot SiO_2$ hybrids, in quiescent and dynamic conditions*

W. H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, E. Weidner, J. Szymańska, N. Nowakowska, D. Paukszta

Journal of Polymer Research, 29, 5, 171 (2022)

Poznań 30.10.2022

.....
/miejsowość i data, place and date/

mgr inż. Wojciech Hubert Bednarek

Wydział Technologii Chemicznej

Institut Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article W.H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, E. Weidner, J. Szymańska, N. Nowakowska, D. Pauksza (2022): *Crystallization process in the isotactic polypropylene melts with ZrO₂·SiO₂ hybrids, in quiescent and dynamic conditions*, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-022-03015-4, my percentage share is estimated as 40%.

Contribution: participation in formulation of the research hypothesis, supervision of the part of research work, realization of selected studies, co-participation in interpretation of the results, co-participation in preparing of the manuscript.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W.H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, E. Weidner, J. Szymańska, N. Nowakowska, D. Pauksza (2022): *Crystallization process in the isotactic polypropylene melts with ZrO₂·SiO₂ hybrids, in quiescent and dynamic conditions*, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-022-03015-4, swój udział procentowy szacuję na 40%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: współtworzenie hipotezy badawczej, nadzór nad częścią prac eksperymentalnych, realizacja części prac badawczych, udział w interpretacji wyników, udział w przygotowaniu tekstu artykułu.

Wojciech Bednarek

.....
/signature / podpis/

Jako Promotor Rozprawy Doktorskiej potwierdzam, że oświadczenie Doktoranta jest zgodne z prawdą.

.....




POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

dr hab. inż. Filip Ciesielczyk, prof. PP

Prodzikan ds. nauki

ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 2351, fax +48 61 665 2852

e-mail: office_dctf@put.poznan.pl, filip.ciesielczyk@put.poznan.pl, www.fct.put.poznan.pl

Poznań, 15.07.2022 r.

Statement of contribution

I declare that in the article W.H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, E. Weidner, J. Szymańska, N. Nowakowska, D. Paukzta (2022): *Crystallization process in the isotactic polypropylene melts with ZrO₂·SiO₂ hybrids, in quiescent and dynamic conditions*, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-022-03015-4, my percentage share is estimated as 15%.

Contribution: co-development of the research hypothesis, development of the part of research work, co-participation in preparing of the manuscript, co-development of the results interpretation.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W.H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, E. Weidner, J. Szymańska, N. Nowakowska, D. Paukzta (2022): *Crystallization process in the isotactic polypropylene melts with ZrO₂·SiO₂ hybrids, in quiescent and dynamic conditions*, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-022-03015-4, swój udział procentowy szacuję na 15%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: współtworzenie hipotezy badawczej, nadzór na częścią prac eksperymentalnych, udział w przygotowaniu tekstu artykułu, udział w interpretacji wyników.

.....
Filip Ciesielczyk
/podpis, signature/

Poznań, 21.11.2022

/miejsowość i data, place and date/

mgr inż. Majka Odalanowska

Wydział Technologii Chemicznej

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article W.H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, E. Weidner, J. Szymańska, N. Nowakowska, D. Pauksza (2022): *Crystallization process in the isotactic polypropylene melts with ZrO₂·SiO₂ hybrids, in quiescent and dynamic conditions*, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-022-03015-4, my percentage share is estimated as 10%.

Contribution: co-participation in the research work (microscope analysis of the crystallization of polypropylene in presence of innovative additives, co-participation in preparing of the manuscript.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W.H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, E. Weidner, J. Szymańska, N. Nowakowska, D. Pauksza (2022): *Crystallization process in the isotactic polypropylene melts with ZrO₂·SiO₂ hybrids, in quiescent and dynamic conditions*, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-022-03015-4, swój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: realizacja części prac eksperymentalnych (obserwacje mikroskopowe procesu krystalizacji polipropylenu domieszkowanego nowego rodzaju addytywami, udział w przygotowaniu tekstu artykułu.



/podpis, signature/

Poznań, 13.09.2022

/miejsowość i data, place and date/

mgr inż. Ewelina Weidner

Wydział Technologii Chemicznej

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article W.H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, E. Weidner, J. Szymańska, N. Nowakowska, D. Pauksza (2022): *Crystallization process in the isotactic polypropylene melts with ZrO₂·SiO₂ hybrids, in quiescent and dynamic conditions*, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-022-03015-4, my percentage share is estimated as 10%.

Contribution: co-participation in the research work, co-participation in preparing of the manuscript.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W.H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, E. Weidner, J. Szymańska, N. Nowakowska, D. Pauksza (2022): *Crystallization process in the isotactic polypropylene melts with ZrO₂·SiO₂ hybrids, in quiescent and dynamic conditions*, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-022-03015-4, swój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: realizacja części prac eksperymentalnych, udział w przygotowaniu tekstu artykułu.

Ewelina Weidner

/podpis, signature/

Poznań, 21.11.2022

.....
/miejsowość i data, place and date/

mgr inż. Joanna Szymańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

Statement of contribution


I declare that in the article W.H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, E. Weidner, J. Szymańska, N. Nowakowska, D. Pauksza (2022): *Crystallization process in the isotactic polypropylene melts with ZrO₂·SiO₂ hybrids, in quiescent and dynamic conditions*, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-022-03015-4, my percentage share is estimated as 10%.

Contribution: co-participation in the research work, co-participation in preparing of the manuscript.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W.H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, E. Weidner, J. Szymańska, N. Nowakowska, D. Pauksza (2022): *Crystallization process in the isotactic polypropylene melts with ZrO₂·SiO₂ hybrids, in quiescent and dynamic conditions*, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-022-03015-4, swój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: realizacja części prac eksperymentalnych, udział w przygotowaniu tekstu artykułu.

.....

/podpis, signature/

18.11.2022, Poznań

.....
/miejsowość i data, place and date/

mgr inż. Natalia Nowakowska

Wydział Technologii Chemicznej

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

Statement of contribution

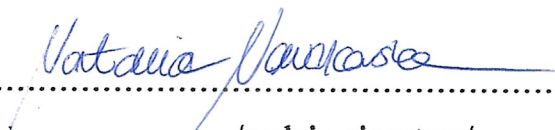
I declare that in the article W.H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, E. Weidner, J. Szymańska, N. Nowakowska, D. Paukszta (2022): *Crystallization process in the isotactic polypropylene melts with ZrO₂·SiO₂ hybrids, in quiescent and dynamic conditions*, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-022-03015-4, my percentage share is estimated as 10%.

Contribution: co-participation in the research work (microscope analysis of the crystallization of polypropylene in presence of innovative additives (in dynamic conditions), co-participation in preparing of the manuscript.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W.H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, E. Weidner, J. Szymańska, N. Nowakowska, D. Paukszta (2022): *Crystallization process in the isotactic polypropylene melts with ZrO₂·SiO₂ hybrids, in quiescent and dynamic conditions*, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-022-03015-4, swój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: realizacja części prac eksperymentalnych (obserwacje mikroskopowe procesu krystalizacji polipropylenu domieszkowanego nowego rodzaju addytywami (w warunkach dynamicznych), udział w przygotowaniu tekstu artykułu.

.....


/podpis, signature/

POZNAŃ, 01.12.22

.....
/miejsowość i data, place and date/

dr hab. inż. Dominik Paukszta

Wydział Technologii Chemicznej

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article W.H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, E. Weidner, J. Szymańska, N. Nowakowska, D. Paukszta (2022): *Crystallization process in the isotactic polypropylene melts with ZrO₂-SiO₂ hybrids, in quiescent and dynamic conditions*, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-022-03015-4, my percentage share is estimated as 10%.

Contribution: participation in formulation of the research hypothesis, supervision of the part of research work, co-participation in interpretation of the results, co-participation in preparing of the manuscript.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W.H. Bednarek, F. Ciesielczyk, M. Odalanowska, E. Weidner, J. Szymańska, N. Nowakowska, D. Paukszta (2022): *Crystallization process in the isotactic polypropylene melts with ZrO₂-SiO₂ hybrids, in quiescent and dynamic conditions*, Journal of Polymer Research, DOI: 10.1007/s10965-022-03015-4, swój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: współtworzenie hipotezy badawczej, nadzór nad częścią prac eksperymentalnych, udział w interpretacji wyników, udział w przygotowaniu tekstu artykułu.



.....
/podpis, signature/

D5 *The role of oxidized polyethylene waxes in processing and crystallization of isotactic polypropylene in WPC composites*

W. H. Bednarek, A. A. Marek, B. Strzemiecka, J. Szymańska, E. Koper, D. Paukszta,
Iranian Polymer Journal, 31, 1263 -1271 (2022)

Poznań, 30.09.22

.....
/miejsowość i data, place and date/

mgr inż. Wojciech Hubert Bednarek

Wydział Technologii Chemicznej

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article W. H. Bednarek, A. A. Marek, B. Strzemiecka, J. Szymanska, E. Koper & D. Paukszta (2022): *The role of oxidized polyethylene wax in processing and crystallization of isotactic polypropylene in WPC composites*, Iranian Polymer Journal, DOI: 10.1007/s13726-022-01071-7, my percentage share is estimated as 45%.

Contribution: participation in formulation of the research hypothesis, supervision of the part of research work, realization of selected studies, co-participation in interpretation of the results, co-participation in preparing of the manuscript.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W. H. Bednarek, A. A. Marek, B. Strzemiecka, J. Szymanska, E. Koper i D. Paukszta (2022): *The role of oxidized polyethylene wax in processing and crystallization of isotactic polypropylene in WPC composites*, Iranian Polymer Journal, DOI: 10.1007/s13726-022-01071-7, swój udział procentowy szacuję na 45%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: współtworzenie hipotezy badawczej, nadzór nad częścią prac eksperymentalnych, wykonanie wybranych prac badawczych, udział w interpretacji wyników, udział w przygotowaniu tekstu artykułu.

Wojciech Bednarek

.....
/signature / podpis/

Jako Promotor Rozprawy Doktorskiej potwierdzam, że oświadczenie Doktoranta jest zgodne z prawdą.

.....

Gliwice 28.06.2021

/miejsowość i data, place and date/

Dr inż. Adam A. Marek

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii

Wydział Chemiczny

Politechnika Śląska

ul. Krzywoustego 4,

44-100 Gliwice

Statement of contribution

I declare that in the article W. H. Bednarek, A. A. Marek, B. Strzemiecka, J. Szymanska, E. Koper & D. Paukszta (2022): The role of oxidized polyethylene wax in processing and crystallization of isotactic polypropylene in WPC composites, Iranian Polymer Journal, DOI: 10.1007/s13726-022-01071-7, my percentage share is estimated as 15%.

Contribution: co-development of the research hypothesis, obtaining of polyethylene waxes, co-participation in preparing of the manuscript, co-development of the results interpretation.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W. H. Bednarek, A. A. Marek, B. Strzemiecka, J. Szymanska, E. Koper i D. Paukszta (2022): The role of oxidized polyethylene wax in processing and crystallization of isotactic polypropylene in WPC composites, Iranian Polymer Journal, DOI: 10.1007/s13726-022-01071-7, swój udział procentowy szacuję na 15%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: współtworzenie hipotezy badawczej, otrzymanie wosków polietylenowych, udział w tworzeniu tekstu artykułu, udział w interpretacji wyników.

Adam Marek

/podpis, signature/

Poznań, 28.06.2022

/miejsowość i data, place and date/

Dr hab. inż. Beata Strzemiecka
Zakład Chemii Organicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4,
60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article W. H. Bednarek, A. A. Marek, B. Strzemiecka, J. Szymanska, E. Koper & D. Paukszta (2022): The role of oxidized polyethylene wax in processing and crystallization of isotactic polypropylene in WPC composites, Iranian Polymer Journal, DOI: 10.1007/s13726-022-01071-7, my percentage share is estimated as 10%.

Contribution: performing of FTIR analysis, co-participation in preparing of the manuscript, co-development of the results interpretation.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W. H. Bednarek, A. A. Marek, B. Strzemiecka, J. Szymanska, E. Koper i D. Paukszta (2022): The role of oxidized polyethylene wax in processing and crystallization of isotactic polypropylene in WPC composites, Iranian Polymer Journal, DOI: 10.1007/s13726-022-01071-7, swój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: przeprowadzenie analizy FTIR, udział w tworzeniu tekstu artykułu, udział w interpretacji wyników.

Strzemiecka

/podpis, signature/

Poznań, 21.11.2022

.....
/miejsowość i data, place and date/

mgr inż. Joanna Szymańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article W. H. Bednarek, A. A. Marek, B. Strzemiecka, J. Szymanska, E. Koper & D. Pauksza (2022): The role of oxidized polyethylene wax in processing and crystallization of isotactic polypropylene in WPC composites, Iranian Polymer Journal, DOI: 10.1007/s13726-022-01071-7, my percentage share is estimated as 10%.

Contribution: co-participation in preparing of the manuscript, co-development of the results interpretation.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W. H. Bednarek, A. A. Marek, B. Strzemiecka, J. Szymanska, E. Koper i D. Pauksza (2022): The role of oxidized polyethylene wax in processing and crystallization of isotactic polypropylene in WPC composites, Iranian Polymer Journal, DOI: 10.1007/s13726-022-01071-7, swój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: udział w tworzeniu tekstu artykułu, udział w interpretacji wyników.

.....
Joanna Szymanska

/podpis, signature/

Poznań, 23. listopada 2022

/miejsowość i data, place and date/

mgr inż. Ewa Koper
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article W. H. Bednarek, A. A. Marek, B. Strzemiecka, J. Szymanska, E. Koper & D. Paukszta (2022): The role of oxidized polyethylene wax in processing and crystallization of isotactic polypropylene in WPC composites, Iranian Polymer Journal, DOI: 10.1007/s13726-022-01071-7, my percentage share is estimated as 10%.

Contribution: realization of the investigations (WAXS, DSC), co-development of the results interpretation.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W. H. Bednarek, A. A. Marek, B. Strzemiecka, J. Szymanska, E. Koper i D. Paukszta (2022): The role of oxidized polyethylene wax in processing and crystallization of isotactic polypropylene in WPC composites, Iranian Polymer Journal, DOI: 10.1007/s13726-022-01071-7, swój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: realizację części badań (DSC, WAXS), udział w interpretacji wyników.

Ewa Koper

/podpis, signature/

POZNAŃ, 01.12.22

.....
/miejsowość i data, place and date/

dr hab. inż. Dominik Paukszta

Wydział Technologii Chemicznej

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article W. H. Bednarek, A. A. Marek, B. Strzemiecka, J. Szymanska, E. Koper & D. Paukszta (2022): *The role of oxidized polyethylene wax in processing and crystallization of isotactic polypropylene in WPC composites*, Iranian Polymer Journal, DOI: 10.1007/s13726-022-01071-7, my percentage share is estimated as 10%.

Contribution: participation in formulation of the research hypothesis, supervision of the part of research work, co-participation in interpretation of the results, co-participation in preparing of the manuscript.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji W. H. Bednarek, A. A. Marek, B. Strzemiecka, J. Szymanska, E. Koper i D. Paukszta (2022): *The role of oxidized polyethylene wax in processing and crystallization of isotactic polypropylene in WPC composites*, Iranian Polymer Journal, DOI: 10.1007/s13726-022-01071-7, swój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: współtworzenie hipotezy badawczej, nadzór nad częścią prac eksperymentalnych, udział w interpretacji wyników, udział w przygotowaniu tekstu artykułu.



.....
/podpis, signature/

D6 *The structure of isotactic polypropylene in composites filled with lignocellulosic material*

D. Paukšta, M. Szostak, W. H. Bednarek, E. Maciejczak

Journal of Natural Fibers, 16, 4, 471 - 483 (2019)

POZNAŃ, 01.12.22

/miejsowość i data, place and date/

dr hab. inż. Dominik Paukszta

Wydział Technologii Chemicznej

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article D. Paukszta, M. Szostak, W. H Bednarek & E. Maciejczak (2018): *The structure of isotactic polypropylene in composites filled with lignocellulosic material*, Journal of Natural Fibers, DOI: 10.1080/15440478.2018.1425650, my percentage share is estimated as 40%.

Contribution: participation in formulation of the research hypothesis, supervision of the part of research work, realization of the part of experiments, co-participation in interpretation of the results, co-participation in preparing of the manuscript.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji D. Paukszta, M. Szostak, W. H Bednarek & E. Maciejczak (2018): *The structure of isotactic polypropylene in composites filled with lignocellulosic material*, Journal of Natural Fibers, DOI: 10.1080/15440478.2018.1425650, swój udział procentowy szacuję na 40%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: współtworzenie hipotezy badawczej, nadzór nad częścią prac eksperymentalnych, wykonanie części badań, udział w interpretacji wyników, udział w przygotowaniu tekstu artykułu.



/podpis, signature/

Poznań, 21.11.2022

/miejsowość i data, place and date/

dr hab. inż. Marek Szostak, prof. PP

Wydział Inżynierii Mechanicznej

Instytut Technologii Materiałów

ul. Piotrowo 3

61-138 Poznań

Statement of contribution

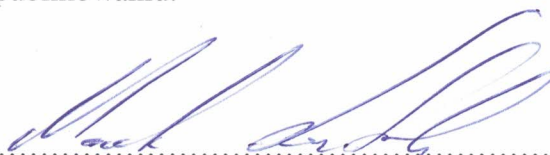
I declare that in the article D. Paukszta, M. Szostak, W. H Bednarek & E. Maciejczak (2018): The structure of isotactic polypropylene in composites filled with lignocellulosic material, Journal of Natural Fibers, DOI: 10.1080/15440478.2018.1425650, my percentage share is estimated as 20%.

Contribution: co-development of the research hypothesis, including the issue of an influence of MFR parameter and shear stress on the crystallization of polypropylene in composites filled with lignocellulosic materials. Supervision on the extrusion and injection molding process. Co-participation in the results interpretation. Co-participation in preparing and publishing of the manuscript.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji D. Paukszta, M. Szostak, W. H Bednarek & E. Maciejczak (2018): The structure of isotactic polypropylene in composites filled with lignocellulosic material, Journal of Natural Fibers, DOI: 10.1080/15440478.2018.1425650, swój udział procentowy szacuję na 20%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: współtworzenie hipotezy badawczej, dotyczącej wpływu wartości MFR osnowy polimerowej oraz naprężeń na krystalizację izotaktycznego polipropylenu w warunkach dynamicznych. Eksperymentalne ustalenie optymalnych parametrów procesu wytłaczania i wtryskiwania. Udział w interpretacji wyników. Udział w przygotowaniu tekstu artykułu oraz w jego publikowaniu.



/podpis, signature/

Poznań, 30.10.2022

/miejsowość i data, place and date/

mgr inż. Wojciech Hubert Bednarek

Wydział Technologii Chemicznej

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

Statement of contribution

I declare that in the article D. Paukszta, M. Szostak, W. H Bednarek & E. Maciejczak (2018): *The structure of isotactic polypropylene in composites filled with lignocellulosic material*, Journal of Natural Fibers, DOI: 10.1080/15440478.2018.1425650, my percentage share is estimated as 20%.

Contribution: participation in formulation of the research hypothesis, realization of the part of research work, co-participation in interpretation of the results, co-participation in preparing of the manuscript.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji D. Paukszta, M. Szostak, W. H Bednarek & E. Maciejczak (2018): *The structure of isotactic polypropylene in composites filled with lignocellulosic material*, Journal of Natural Fibers, DOI: 10.1080/15440478.2018.1425650, swój udział procentowy szacuję na 20%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: współtworzenie hipotezy badawczej, wykonanie części prac badawczych, udział w interpretacji wyników, udział w przygotowaniu tekstu artykułu.

Wojciech Bednarek

/signature / podpis/

Jako Promotor Rozprawy Doktorskiej potwierdzam, że oświadczenie Doktoranta jest zgodne z prawdą.



Świdry 100, 09.06.2022 r.

.....
miejsowość i data, place and date/

mgr inż. Ewa Maciejczak

Statement of contribution

I declare that in the article D. Paukszta, M. Szostak, W. H Bednarek & E. Maciejczak (2018): The structure of isotactic polypropylene in composites filled with lignocellulosic material, Journal of Natural Fibers, DOI: 10.1080/15440478.2018.1425650, my percentage share is estimated as 10%.

Contribution: preparation of a literature review, realization of the part of investigations, preparing the figures.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji D. Paukszta, M. Szostak, W. H Bednarek & E. Maciejczak (2018): The structure of isotactic polypropylene in composites filled with lignocellulosic material, Journal of Natural Fibers, DOI: 10.1080/15440478.2018.1425650, swój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy obejmował: przeprowadzenie przeglądu literatury z zakresu przedmiotu, wykonanie części prac doświadczalnych, przygotowanie wykresów i rysunków.

Ewa Maciejczak

.....
/podpis, signature/