



INŻYNIERIA MATERIAŁOWA

4

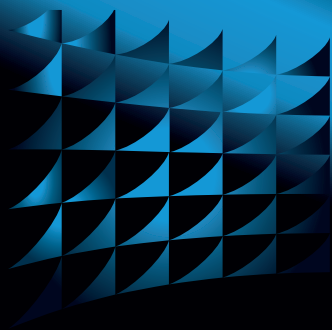
M A T E R I A L S E N G I N E E R I N G
• M A T E R I A Ł Y I T E C H N O L O G I E •

PL ISSN 0208-6247 e-ISSN 2449-9889

Indeks 36156

cena 68,00 zł (w tym 8% VAT)





ŚRODKOWOEUROPEJSKIE FORUM TECHNOLOGICZNE

Wrocław
24-25.10.2022

O FORUM CETEF'22

Dynamiczny rozwój informatyki umożliwił cyfryzację wszystkich dziedzin życia społecznego i gospodarczego. Jednakże jest to warunek niewystarczający. Skuteczne dokonanie transformacji cyfrowej zależy od poziomu technicznego wielu technologii komplementarnych: automatyki, robotyki i mechatroniki, elektroniki i fotoniki inteligentnych sieci energetycznych i komunikacyjnych, cyberbezpieczeństwa. Bez dynamicznego rozwoju tych dziedzin efektywne przeprowadzenie transformacji cyfrowej jest niemożliwe.

Celem Środkowoeuropejskiego Forum Technologicznego CETEF'22, które odbędzie się w Polsce po raz trzeci, jest stworzenie międzynarodowej platformy do dyskusji nad polityką europejską w zakresie rozwoju wyżej wymienionych dziedzin techniki. Uczestnikami obrad będą menedżerowie, technolodzy i naukowcy z 16 krajów Europy Środkowej, a także przedstawiciele instytucji, ministerstw i agencji rządowych dysponujący środkami finansowymi na wsparcie transformacji cyfrowej gospodarki europejskiej, w tym Mariya Gabriel, Europejska Komisarz ds. Innowacji, Badań, Kultury, Edukacji i Młodzieży.

Zarządzaj przyszłością! Wnieś swój wkład do obrad Forum!

Zapraszamy w dniach 24-25.10. 2022 r.

do Centrum Kongresowego Politechniki Wrocławskiej.

Informacje o CETEF'22 i warunki uczestnictwa na stronie Cetef.eu

ORGANIZATORZY



Politechnika Wroclawska

PARTNER STRATEGICZNY



GLÓWNI PARTNERZY PRZEMYSŁOWI



Wydawnictwo Czasopism i Książek Technicznych
SIGMA-NOT Spółka z o.o.

WYDAWNICTWO
SIGMA-NOT

ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa
tel.: +48 22 818 09 18, +48 22 818 98 32
www.sigma-not.pl, e-mail: sekretariat@sigma-not.pl

Adres redakcji:

ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa
tel.: +48 663 311 933
www.imat.com.pl, e-mail: i.materialowa@sigma-not.pl

Prenumerata:

e-mail: prenumerata@sigma-not.pl, tel.: +48 22 840 35 89

Dział Reklamy i Marketingu:

e-mail: reklama@sigma-not.pl, tel.: +48 22 827 43 65

Skład i druk:

STUDIO DTP SIGMA-NOT
Drukarnia Wydawnictwa SIGMA-NOT Sp z o.o.
nakład do 100 egz. (w tym wersja cyfrowa)
cena 68,00 zł (w tym 8% VAT)
PL ISSN 0208-6247, e-ISSN 2449-9889, INDEKS 36156

Redakcja nie ponosi odpowiedzialności za treść reklam i ogłoszeń.

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

Redaktor Naczelny:
prof. dr hab. inż. Agnieszka SOBCZAK-KUPIEC
Sekretarz Redakcji:
mgr Anna SKURZEWSKA

RADA NAUKOWA:

Dr inż. KRZYSZTOF BIERNAT, prof. PIMOT (Przewodniczący)
Dr hab. inż. JAN BARWICKI
Dr inż. BOGDAN BOGDAŃSKI
Prof. MICHAEL BRATYCHAK
Dr inż. MICHAŁ CHMIELAREK
Prof. dr hab. inż. ALEKSANDRA CZYRSKA-FILEMONOWICZ
Prof. dr hab. inż. ANNA FRACZKIEWICZ, Francja
Prof. Dr.-Ing. Habit. MAIK GUDE, Niemcy
Dr hab. inż. JOLANTA JANCZAK-RUSCH, Szwajcaria
Prof. Dr. RUDOLF KAWALLA, Niemcy
Dr ANNETTE KIPKA, Szwajcaria
Dr JACEK KOMENDA, Szwecja
Prof. Dr. JANOS L. LABAR DSc., Węgry
Dr hab. inż. WACŁAW MUZYKIEWICZ, prof. AGH
Doc. Ph.D. Eng. EDWARD PLESHAKOV, Ukraina
Dr JULIAN PLEWA DSc., Niemcy
Dr JAN A. PUSZYŃSKI, USA
Dr inż. ADAM RYLSKI
Prof. Dr. Ing. JAROSLAV SOJKA, Czechy
Dr TOM TROČYŃSKI, Kanada
Prof. ATHENA TSETSEKOU, Grecja

Wersja papierowa czasopisma

„Inżynieria Materiałowa” („Materials Engineering”)
jest jego wersją pierwotną.

Dwumiesięcznik indeksowany parametrycznie
w bazach: BazTech, Index Copernicus

Artykuły publikowane w czasopiśmie są recenzowane przez
samodzielnych pracowników naukowych, specjalistów w zakresie
zagadnień przedstawianych w pracach.

Zdjęcie na okładce:

Żywica poliestrowa do lakierów proszkowych,
kryształ poliestrowy na izolowanym podłożu
(Foto: freepik.com)



INŻYNIERIA MATERIAŁOWA

4

MATERIALS ENGINEERING
• MATERIAŁY I TECHNOLOGIE •

PL ISSN 0208-6247 e-ISSN 2449-9889
Indeks 36156
cena 68,00 zł (w tym 8% VAT)

Czasopismo naukowo-techniczne redagowane przy współudziale
POLSKIEGO TOWARZYSTWA MATERIAŁOWOZNAWCZEGO

CONTENTS • SPIS TREŚCI

MADE IN POLAND

Przegląd badań naukowych i innowacji polskich naukowców
w kraju i na świecie 3

Anna Kufel, Stanisław Kuciel

Green hybrid polyethylene composites for biomedical application

Zielone kompozyty hybrydowe na podstawie polietylenu
do zastosowań biomedycznych 5

Dominik Stępka

Modification unsaturated polyester resin with nano-additives

Modyfikowanie nienasyconych żywic poliestrowych nanododatkami ... 10

Mateusz Dyląg, Mateusz Góra, Dagmara Słota

Fiber-reinforced thermoplastic materials with potential for use in additive manufacturing

Materiały termoplastyczne wzmacniane włóknami o potencjalne
do wykorzystania w wytwarzaniu addytywnym 13

Marlena Roguszewska, Paweł Parzuchowski, Gabriel Rokicki, Damian Tkacz

*Anti-corrosive coatings based on renewable raw material
with the addition of nanomagnetite*

Antykorozyjne powłoki na bazie surowca odnawialnego
z dodatkiem nanomagnetytu 21

CO PISZĄ INNI

Przegląd krajowych i zagranicznych czasopism naukowych
i naukowo-technicznych 27

ZGŁOSZENIA PATENTOWE

Wybrane zgłoszenia patentowe z dziedziny inżynierii materiałowej
wg Biuletynu Urzędu Patentowego nr 14–17 z 2022 r. 31

Szanowni Państwo,

Jednym z największych wyzwań są obecnie przyjazne środowisku i niskokosztowe metody recyklingu zużytych opon samochodowych. Rozdrobnione opony (*ground tire rubber*) są stosowane m.in. jako modyfikator lub wzmacniacz kompozytów polimerowych, asfaltu lub betonu na potrzeby różnych gałęzi gospodarki. Naukowcy z Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem prof. Mohammada Saeba chcą pójść o krok dalej i skupić się na upcyklingu tego odpadu. Prowadzą badania nad tanimi, ognioodpornymi (więc nie da się nimi palić!) i przewodzącymi elektrycznie materiałami wytwarzanymi ze zużytych opon samochodowych oraz napełniaczy węglowych. Termoplastyczne kompozyty drukowane w technologii 3D będą mogły znaleźć zastosowanie m.in. w elektronice, motoryzacji i budownictwie, a co najważniejsze, będą bezpieczne w użytkowaniu w sytuacjach kryzysowych (więcej w bieżącym numerze na str. 4).

Pozostając w temacie kompozytów i druku 3D, polecam Państwa uwadze artykuł pt. „Materiały termoplastyczne wzmacniane włóknami o potencjale do wykorzystania w wytwarzaniu addytywnym”, w którym dokonano przeglądu literatury dotyczącej modyfikacji wybranych materiałów termoplastycznych włóknami ciągłymi oraz ciętymi o potencjale aplikacyjnym w technologii druku 3D, a także artykuł pt. „Modyfikowanie nienasyconych żywic poliestrowych nanododatkami” dotyczący różnych podejść do kwestii modyfikacji żywic poliestrowych nanododatkami. Autorzy artykułu pt. „Zielone kompozyty hybrydowe na osnwie polietylenu na zastosowania biomedyczne” prowadzili badania, których celem było wytworzenie hybrydowych kompozytów na osnwie zielonego polietylenu wzmocnionych naturalnymi napełniaczami. Część naukową zamyka praca pt. „Antykorozyjne powłoki na bazie surowca odnawialnego z dodatkiem nanomagnetytu”, której Autorzy przedstawili właściwości powłok na bazie surowca odnawialnego (kwasu rycynolowego pozyskiwanego z oleju rycynowego) i żywicy epoksydowej. Ze względu na dużą lepkość takiego oligoestrolu prowadzono modyfikację za pomocą oligowęglanodioli, oligoeterodioli oraz oligobutadienu zakończonego grupami hydroksylowymi, a także przygotowano powłoki z dodatkiem napełniaczy nieorganicznych, a w celu zapewnienia właściwości antykorozyjnych dodawano nanomagnetyt, minerał należący do spineli, jeden z najsilniejszych magnetyków występujących na ziemi.

Zachęcam również do lektury przeglądu krajowych i zagranicznych czasopism naukowych i naukowo-technicznych, wybranych zgłoszeń patentowych z dyscypliny inżynierii materiałowej oraz wyboru najciekawszych innowacji w dziale „Made in Poland”.

Życząc Państwu miłej lektury, zachęcam do zgłaszania swoich sugestii, uwag, pytań i komentarzy, a szczególnie do proponowania tematów kolejnych numerów. Czekamy na Państwa reakcje, zapraszając jednocześnie do nadsyłania opinii oraz tekstów na nasz adres i.materialowa@sigma-not.pl.

W imieniu Kolegium Redakcyjnego serdecznie zapraszam do lektury!

Anna Skurzevska
Sekretarz Redakcji

Autor za publikację artykułu w czasopiśmie naukowym „Inżynieria Materiałowa” („Materials Engineering”) otrzymuje 40 punktów zgodnie z komunikatem Ministra Edukacji i Nauki z dnia 1 grudnia 2021 r. w sprawie wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych.

MADE IN POLAND

Nowatorskie powłoki fotokatalityczne

Dr inż. Paulina Chilimoniuk-Szwarc z Wydziału Nowych Technologii i Chemii WAT w ramach pracy doktorskiej otrzymała nowatorskie powłoki fotokatalityczne. W przyszłości mogą one być tanim i szybkim sposobem wytwarzania wodoru jako czystej energii. W minionym roku badaczka odebrała najwyższą nagrodę na corocznej konferencji Towarzystwa Galwanotechnicznego w Warszawie – nagrodę im. profesora Tadeusza Żaka za najlepsze krajowe rozprawy doktorskie z obszaru galwanotechniki i dziedzin pokrewnych. – *Zajmowałam się elektrochemicznym utlenianiem powierzchni stopów na bazie faz międzymetalicznych. Powszechnie robi się to na czystych metalach, takich jak aluminium czy tytan, a ja prowadziłam badania na intermetalicznym stopie żelaza z aluminium, a dokładniej na fazie międzymetalicznej $FeAl_3$. To jest novum, nikt na świecie tego wcześniej nie robił. Chemicy rzadko zajmują się utlenianiem anodowym powierzchni stopów, zazwyczaj podłożem są czyste metale aniżeli stopy* – mówi dr inż. Chilimoniuk-Szwarc. Metale i stopy metali utlenia się m.in. po to, żeby zabezpieczyć materiał przed korozją, np. anodowe powłoki tlenkowe na lotniczych stopach aluminium to nowoczesne metody ochrony stosowane w przemyśle lotniczym. Ale również po to, żeby uzyskać materiał do elektrokatalitycznego, efektywnego rozkładu wody na wodór i tlen. Można w ten sposób otrzymać czysty wodór, w późniejszym etapie można go zmagazynować, a następnie ponownie wykorzystać do produkcji czystej energii elektrycznej w wodorowych ogniwach paliwowych. – *Ja w mojej pracy wytworzyłam powłokę na materiale, która charakteryzuje się dużą porowatością. Stworzyłam powłokę nanometryczną z porami rzędu kilkunastu nanometrów. Co istotne, mój proces jest bardzo szybki, bo trwa zaledwie 60 s. A normalnie anodyzacja konwencjonalnych metali trwa kilka-kilkanaście minut, czasem nawet kilka godzin. Tu uzyskałam ekstremalnie krótki czas utleniania, przy jednoczesnej znacznej grubości warstwy tlenkowej sięgającej kilkuset mikrometrów* – tłumaczy dr inż. Chilimoniuk-Szwarc. Nanoporowata struktura powłoki tlenkowej umożliwia wykorzystanie materiału opracowanego przez badaczkę w procesie fotoelektrochemicznego rozkładu wody, tak aby pozyskać cząsteczkę tlenu i cząsteczkę wodoru. To wynika głównie z jego nietypowego składu fazowego oraz z nanoporowatej morfologii. – *Obecnie tego typu materiały do rozkładu wody również są nanoporowate. Tylko że powszechnie stosowane powłoki uzyskuje się głównie na tytanie, który jest drogi, a sam proces trwa dużo dłużej* – tłumaczy dr inż. Chilimoniuk-Szwarc. Jej materiał jest bardzo tani, elektrolity nie są agresywne dla środowiska, a proces nie wymaga dodatkowych zabiegów. Novum jest także to, że powłokę stanowi krystaliczny tlenek, otrzymywany w tej postaci bezpośrednio po procesie anodyzacji miękkiej. Badaczka wyjaśnia, że zazwyczaj po takim procesie naukowcy otrzymują tlenki bezpostaciowe, które są mniej efektywne z punktu widzenia procesu elektrolizy wody. Żeby uzyskać ze struktury krystalicznej amorficzną, muszą ją dodatkowo

wygrzać w relatywnie wysokiej temperaturze, co podnosi koszty wytwarzania i wydłuża czas produkcji. – *Ja otrzymałam pożądaną formę od razu. I mimo że eksperyment miał bardzo gwałtowny przebieg, to zastosowałam warunki procesowe wymagające zaledwie 20 V napięcia, podczas gdy anodyzację plazmową, także dającą struktury krystaliczne tlenków, przeprowadza się nawet w 300 V. Nikt by nie pomyślał, że przy tak niskim napięciu otrzymam nanoporowatą, uporządkowaną, krystaliczną strukturę tlenkową o tak dobrych właściwościach fotokatalitycznych. Nikt nie sądził, że ten materiał jest w stanie rozłożyć wodę i dzięki temu będzie można transformować energię elektryczną w czysty wodór. Spełnienie marzeń w zakresie implementacji gospodarki wodorowej!* – mówi badaczka. Przypomina, że współcześnie bardzo poszukiwane są nowe rodzaje materiału do katalitycznego pozyskiwania czystych źródeł energii. Nowe odkrycie wpisuje się w trend dążenia do neutralności energetycznej do 2050 r. Dr inż. Paulina Chilimoniuk-Szwarc chciałaby przełożyć badania podstawowe na zastosowania przemysłowe tego, w co włożyła tyle serca w laboratorium, tak aby ludzie mogli korzystać na co dzień z efektów jej pracy. Jej zdaniem nikt na świecie nie wpadł na pomysł, żeby anodować fazę międzymetaliczną $FeAl_3$, dlatego, że pierwiastki, które wchodzi w skład tego stopu, bardzo różnie reagują. Żelazo szybko koroduje, a aluminium pasywuje. – *Gdy wystąpiłam z taką propozycją badań w ramach doktoratu, mówiono, że to po prostu się nie da. A jednak się dało! I dlatego Polskie Towarzystwo Galwanotechniczne wspólnie z Instytutem Mechaniki Precyzyjnej uhonorowało moją pracę doktorską najwyższą nagrodą* – stwierdza.

Źródło: Nauka w Polsce (Karolina Duszczyk)

Polimerowe implanty oczu

Naukowcy z AGH w Krakowie wraz z lekarzami z Kliniki Okulistyki i Onkologii Okulistycznej Szpitala Uniwersyteckiego w Krakowie opracowali technologię druku 3D wkładek polimerowych do aplikatorów ocznych, które mają pomóc pacjentom w terapii guzów wewnątrzgałkowych, w tym nowotworów złośliwych oczu – czerniaków naczyniówki. Celem specjalistów było stworzenie własnej, powtarzalnej technologii wytwarzania wkładki polimerowej w jak najkrótszym czasie i uniezależnienie się od zewnętrznych dostawców, a także poprawienie właściwości użytkowych wkładek, zapewniając jednocześnie możliwość natychmiastowego wdrożenia wynalazku do leczenia nowotworów oka u pacjentów szpitala uniwersyteckiego. – *Wkładka polimerowa umożliwia stałe umieszczenie promieniotwórczych ziaren izotopu jodu w aplikatorze ocznym, przez co napromienianie nowotworu wewnątrzgałkowego jest bardzo precyzyjne, powtarzalne, a przede wszystkim skuteczne* – podała AGH. Terapia wykorzystująca aplikatory, która powszechnie stosowana jest od wielu lat, polega na właściwym oznaczeniu lokalizacji guza w gałce ocznej, naszyciu

aplikatora na powierzchnię gałki ocznej na czas zaplanowany przez fizyków medycznych i lekarzy, a następnie usunięciu aplikatora. Inicjatywna naukowców i lekarzy jest odpowiedzią na braki na rynku materiałów medycznych i przerwy w dostawach wkładek do aplikatorów ocznych, które powodują utrudnienia w leczeniu pacjentów i przerwy w stosowaniu skutecznej w ich przypadku terapii.

Źródło: Portal wnp.pl

Wysokociśnieniowe zbiorniki kompozytowe do transportu bardzo dużych ilości wodoru

Naukowcy z Katedry Mechaniki, Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej na Wydziale Mechanicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierownictwem dr. inż. Pawła Gąsiora wezmą udział w pracach nad projektem opracowania wysokociśnieniowych zbiorników kompozytowych, którymi pokieruje francuski koncern chemiczny Air Liquide. W konsorcjum są także inne europejskie firmy z dużym doświadczeniem w rozwijaniu technologii wodorowych i kompozytowych, takie jak: Covess NV Belgium, Arkema France, Segula Slovensko i Envitest J. Pacholski oraz francuska organizacja rządowa Centre National de la Recherche Scientifique. Naukowcy i specjaliści z firm uczestniczących w projekcie będą pracować nad wysokociśnieniowymi zbiornikami kompozytowymi (typu V) o dużych objętościach, służących do transportu wodoru za pomocą tzw. rurowozów (*tube-trailers*). Mają one pomieścić aż 1,5 t tego gazu, przechowywanego pod ciśnieniem 700 bar. Uczestnicy projektu zobowiązali się też, że koszt wytworzenia tego zbiornika będzie mniejszy niż 400 euro na kilogram przewożonego wodoru. – *Pod każdym względem nasze rozwiązanie będzie więc znacznie przewyższało te obecnie wykorzystywane* – zaznacza Paweł Gąsior. – *Do tej pory konstruowano zbiorniki do transportu maksymalnie 800 kg wodoru, a koszt ich produkcji w przeliczeniu na kilogram waha się od 600 do 800 euro. Zbiorniki będą mogły służyć nie tylko do przewożenia wodoru z miejsca jego produkcji do np. stacji tankowania pojazdów na wodór (w przypadku, gdy nie da się go tam transportować rurociągiem), ale także do magazynowania tego gazu* – dodaje. Jak tłumaczą naukowcy, miejsca, które pozyskują energię ze źródeł odnawialnych, takie jak fotowoltaika czy turbiny wiatrowe, mogą łączyć takie instalacje z elektrolizerem produkującym wodór. W momentach nadmiarowej produkcji energii byłaby ona przetwarzana na wodór i magazynowana w zbiorniku, a w okresie zastoju (przy braku słonecznej pogody czy wiatru) wodór byłby przetwarzany na energię. Na Politechnice Wrocławskiej zbiorniki będą przechodziły badania związane z ich bezpieczeństwem. – *Będą to badania hydrauliczne, bo większość takich testów prowadzonych na zbiornikach gazowych jest realizowana z użyciem substancji ciekłych, takich jak woda, glikol czy olej hydrauliczny* – tłumaczy dr Gąsior. – *Przeprowadzimy szereg testów mechanicznych, wytrzymałościowych, a także badania cykliczne-zmęczeniowe w temperaturach pokojowych i ekstremalnych.*

Profesor Jerzy Kaleta z Katedry Mechaniki, Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej wyjaśnia, że takie testy służą określeniu, czy zbiorniki na wodór spełnią bardzo wyśrubowane normy bezpieczeństwa. Pozwalają one na określenie wartości granicznych dla tych konstrukcji. – *Dlatego naszym zadaniem jest np. rozrywanie takich butli przy obciążeniach quasi-statycznych, badanie cykliczne odpowiadające procesowi tankowania i roztankowania, programowane uszkodzanie butli i sprawdzanie jej resztkowej wytrzymałości, badania penetracyjne powłoki kompozytowej z wykorzystaniem broni czy testowanie w niskich (arktycznych) lub wysokich (tropikalnych) temperaturach* – dodaje. Naukowcy muszą sprawdzić, jaka jest wytrzymałość takiego zbiornika i czy jego zawór bezpieczeństwa zadziała tak, jak powinien, czyli stopniowo upuszczając niewielkie ilości gazu, który się wypali, żeby nie doprowadzić do rozerwania „butli”. Wszystkie badania są prowadzone w Laboratorium Zbiorników Wysokociśnieniowych z wykorzystaniem zaawansowanych urządzeń, ponieważ takie zbiorniki są budowane z niezwykle wytrzymałych materiałów, w tym tzw. wysokomodułowych włókien węglowych

Źródło: Politechnika Lubelska

Zużyte opony jako ognioodporne materiały przewodzące prąd

Projekt z grantu Platinum o budżecie prawie 5 mln zł jest realizowany w ramach Centrum Materiałów Przyszłości. Z Politechniki Gdańskiej uczestniczą w nim: dr Mohammad Reza Saeb, prof. PG, dr inż. Krzysztof Formela, prof. PG, dr hab. inż. Jacek Ryl, prof. PG, oraz dr hab. inż. Robert Bogdanowicz, prof. PG. Badania prowadzone są we współpracy z naukowcami z Hiszpanii i Francji: z prof. Xavierem Colomem z Universitat Politècnica de Catalunya oraz dr Henrim Vahabim z University of Lorraine. – *Głównym celem projektu jest poszukiwanie nowatorskich, przyjaznych dla środowiska i opłacalnych metod recyklingu gumy poprzez przekształcanie odpadów w materiały o wyższej wartości dodanej. W tym celu nasz zespół modyfikuje rozdrobnione odpady gumowe, aby optymalizować właściwości elektryczne otrzymanych próbek oraz uzyskać ich zwiększoną ognioodporność i dostosować je do druku w technologii 3D* – mówi dr Saeb. Dzięki realizacji projektu Politechnika Gdańska pozyska nowy sprzęt badawczy, m.in. reaktory do modyfikacji proszków w plazmie atmosferycznej, spektrometr Ramana, komorę starzeniową oraz zestaw do drukowania technologią selektywnego spiekania laserowego.

Źródło: Politechnika Gdańska

Wybrała i opracowała mgr Anna Skurzewska

Green hybrid polyethylene composites for biomedical application

Zielone kompozyty hybrydowe na osnowie polietylenu do zastosowań biomedycznych

ANNA KUFEL*
STANISŁAW KUCIEL

ORCID: 000-0002-5104-0630
ORCID: 0000-0001-9244-7499

Faculty of Materials Engineering and Physics, Institute of Materials Engineering,
Tadeusz Kosciuszko Cracow University of Technology,
al. Jana Pawła II 37, 31-864 Cracow, Poland,
*e-mail: anna.kufel93@gmail.com

The aim of the research was to study green polyethylene hybrid composites reinforced with natural fillers. In our study the green high-density polyethylene produced from sugarcane-based ethanol was used as a matrix. The basalt fibers, corncob granules, coffee, hazelnut shells and tuff were added to the matrix. The influence of the temperature on the mechanical properties were investigated. Scanning electron microscopy was used to assess the quality of adhesion of the natural fillers to the polymer matrix.

Keywords: green polyethylene, biocomposites, natural fillers

Celem badań było wytworzenie hybrydowych kompozytów na osnowie zielonego polietylenu wzmocnionych naturalnymi wypełniaczami. Polietylen o dużej gęstości wyprodukowany z trzciny cukrowej został użyty jako matryca polimerowa. Do matrycy dodawano włókna bazaltowe, śrutę kukurydzianą, kawę, łupiny orzechów laskowych i tuf. Zbadano wpływ temperatury na właściwości mechaniczne. Skaningowy mikroskop elektronowy został użyty, aby ocenić jakość adhezji naturalnych wypełniaczy do polimerowej osnowy.

Słowa kluczowe: zielony polietylen, biokompozyty, wypełniacze naturalne

1. INTRODUCTION

Green materials are an interesting alternative in the production of polymer composites. A green polyethylene is made from sugarcane ethanol. It is not biodegradable but can be recycled successfully. Moreover, natural fillers used in the production of polymer composites make the material eco-friendly. Biocomposites have the potential in biomedical application. Prosthetics and orthoses are commonly made of polyolefins today [1]. Moreover, biomaterials can be used in joint replacements or joint fusion. Polyethylene is commonly used in the manufacture of syringes, laboratory vessels, as well as housing for artificial kidneys and hip joint prostheses [2, 3].

Lignocellulose and mineral fillers can be used as natural fillers in biocomposites. Article [4] evaluated the properties of green polyethylene composites reinforced with wood fibers, kenaf fibers, cellulose powder and tuff. The highest tensile strength and tensile modulus were obtained for composites with 25 wt. % of wood and kenaf fibers (approximately 2 times increase). The lowest strength parameters were obtained for composites with tuff particles. Another article [5] investigated the possibility to use the extracted ground coffee (up to 40 wt. % of filler) in low- and high-density polyethylene composites. Boron et al. [6] studied biobased composites reinforced by chicken

eggshell as a replacement of commonly use mineral carbonate calcium. Article [7] reported the mechanical properties of composites with cellulose fibers. Green polyethylene reinforced by cork with the addition of maleic anhydride was also studied [8]. Mohammed et al. [9] reported that walnut shells can be successfully added to composites. Fouly et al. [10] used corn cob, as a agriculture waste, in epoxy based composites. The mechanical and tribological properties of the composites were investigated. The authors of [11] studied the effect of the addition of different content of barley straw and coupling agent on mechanical properties. Not only lignocellulosic and mineral fillers are considered as natural materials. Basalt fibers can be also considered as natural material because they are made of volcanic rock. Basalt fibers are characterized by good mechanical properties and they can replace glass fibers [12]. Many studies have attempted to use basalt fibers in composites [13–15].

Hybridization is a very interesting solution to produce composites. Composites can be produced using two or more different reinforcement in a single matrix. In this way, interesting properties and a reduced final price of the product can be obtained. Several studies have reported hybrid composites. For example, Kakou et al. [16] tested hybrid high-density polyethylene composites with oil palm fibers and coir fibers. Hybridization gave intermediate values between the materials reinforced by a single fiber. Yallow

et al. [17] studied the effect of the addition of two kind of fillers: nettle and wool to the polyethylene. The optimum quantity of fillers in the low-density polyethylene was 20 wt. %. Another study [18] investigated the comparison of the individual and hybrid composition of glass fibers and talc in high-density polyethylene. The addition of talc helped to lower composite costs. Lu et al. [19] studied basalt/wood hybrid high-density polyethylene composites. The introduction of modified basalt fibers into hybrid composites helped to increase the adhesion of the fibers to the polyethylene matrix. Sergi et al. [20] investigated the environmental influence of hemp/basalt high-density polyethylene composites. They found that basalt fibers reduced the water uptake of composites.

The aim of the research was to produce hybrid biocomposites with natural fillers. Basalt fibers were chosen as a main filler, and the hybridization with coffee, corncob, hazelnut shells and tuff was successful. The fillers were added in an amount up to 12 wt. % fillers. Tensile, three point flexural and Charpy tests were carried out to characterize the mechanical properties. The test was also performed at different temperatures. The microstructure of the samples after tensile test was observed using a scanning electron microscope.

2. MATERIALS AND METHODS

Green PE SHC7260 high-density polyethylene (Braskem) produced from sugarcane-based ethanol was used as a matrix. The basalt fibers KV02M (Kamenny Vek), Corncob granules REHOFI-X[®]MK300 (J. Rettenmaier & Söhne) and prepared in laboratory: ground coffee, ground hazelnut shells and tuff were added in the same percent by weight 6 wt. % to the matrix. Additionally, antibacterial particles of copper oxide (CuO), supplied by Nanostructured and Amorphous Materials, and coupling agent PP SCONA TPPP 9112 GA (MAPP), supplied by Byk, were added. The Table describes the tested materials with their density.

The samples were produced at Cracow University of Technology on KM 40-125 Winner Krauss Maffei injection molding machine with the temperatures ranged 170–200°C in the zones. The density of composites was measured by hydrostatic method according to PN-EN ISO 1183. The mechanical properties: tensile test and flexural test were carried out using a Shimadzu AGS-X testing machine. The speed of the test was 10 mm/min. The tests were carried out according to PN-EN ISO 527-1:2012 and PN-EN ISO 178:2011, respectively. A Zwick HIT5.5P machine

was used to evaluate an unnotched impact strength, according to PN-EN ISO 179-1:2010. Scanning electron microscope Joel JSM – IT200 was used to take the micrographs of samples. To assess the influence of the temperature the tests were taken at different temperatures: -24, 22 and 80°C.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 show the comparison of tensile strength and tensile modulus of the tested composites. The largest increase in tensile strength was observed for composite with 12 wt. % basalt fibers. In the case of hybrid composites, the highest results were obtained for basalt/hazelnut composites. However, the addition of natural fillers had no major impact on strength properties. In the case of the elastic modulus, the highest results were obtained for composites with basalt fibers, which was expected due to the

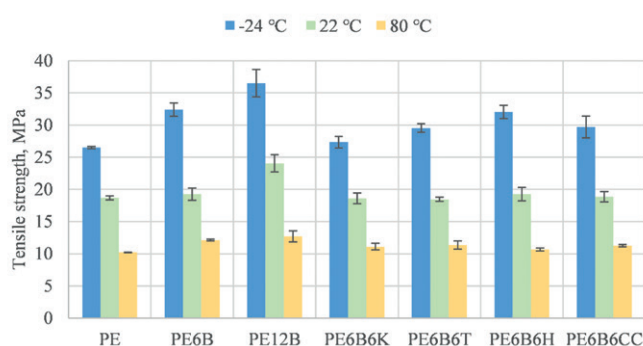


Fig. 1. The influence of the temperature on tensile strength of tested composites
Rys. 1. Wpływ temperatury na wytrzymałość na rozciąganie testowanych kompozytów

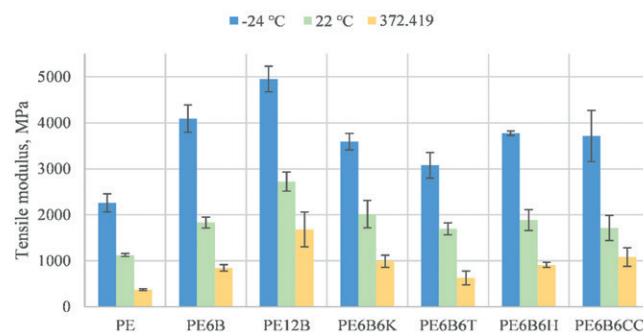


Fig. 2. The influence of the temperature on tensile modulus of tested composites
Rys. 2. Wpływ temperatury na moduł sprężystości testowanych kompozytów

Table. Characteristic of the material used to produce composites
Tabela. Charakterystyka materiałów użytych do produkcji kompozytów

Sample	Material	Density, g/cm ³
PE	green polyethylene (PE)	0.951 ± 0.001
PE6B	PE + 6 wt. % basalt fibers + 0.5 wt. % CuO + 3 wt. % MAPP	1.003 ± 0.004
PE12B	PE + 12 wt. % basalt fibers + 0.5 wt. % CuO + 3 wt. % MAPP	1.039 ± 0.001
PE6B6K	PE + 6 wt. % basalt fibers + 6 wt. % coffee particles + 0.5 wt. % CuO + 3 wt. % MAPP	1.012 ± 0.001
PE6B6T	PE + 6 wt. % basalt fibers + 6 wt. % tuff + 0.5 wt. % CuO + 3 wt. % MAPP	1.004 ± 0.015
PE6B6H	PE + 6 wt. % basalt fibers + 6 wt. % hazelnut shell particles + 0.5 wt. % CuO + 3 wt. % MAPP	1.001 ± 0.007
PE6B6CC	PE + 6 wt. % basalt fibers + 6 wt. % corncob granules + 0.5 wt. % CuO + 3 wt. % MAPP	0.985 ± 0.010

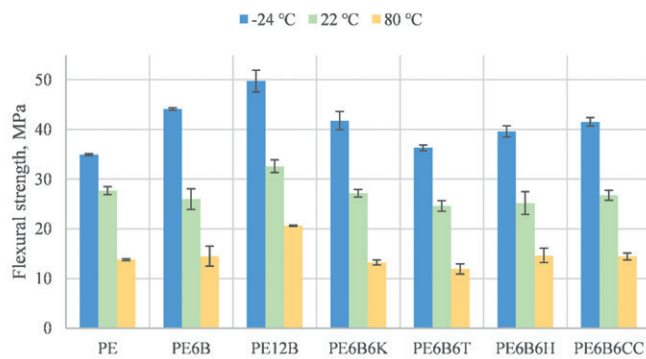


Fig. 3. The influence of the temperature on flexural strength of tested composites
Rys. 3. Wpływ temperatury na wytrzymałość na zginanie testowanych kompozytów

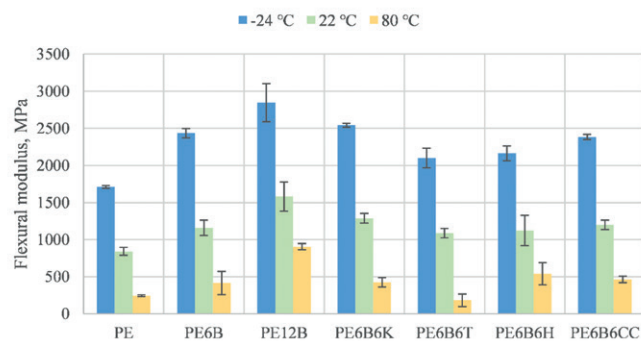


Fig. 4. The influence of the temperature on flexural modulus of tested composites
Rys. 4. Wpływ temperatury na moduł przy zginaniu testowanych kompozytów

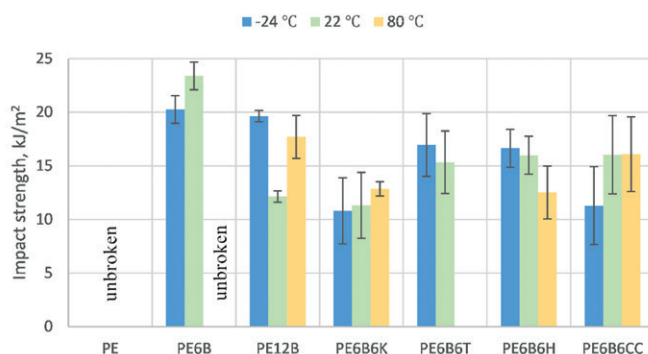


Fig. 5. The influence of the temperature on impact strength of tested composites
Rys. 5. Wpływ temperatury na uderalność testowanych kompozytów

high elastic modulus of the basalt fibers (approximately 85 GPa). Coffee/basalt composites showed good results: the tensile modulus increased by 79% in comparison to the neat polyethylene and by 10% in comparison to the composites with 6 wt. % basalt fibers. Tuff and cobs of corn seed mixed with basalt fibers caused a decrease in tensile modulus in comparison to the composite only with basalt fibers. Tuff/basalt composites were characterized by the lowest tensile modulus. Composites may work at different temperatures and their properties may vary. Therefore, the mechanical properties were characterized at -24, 22 and 80°C. At negative temperature the composites were characterized by higher tensile strength and elastic modulus. At higher temperatures the mechanical properties decreased. Macromolecules are less mobile at lower temperatures and increasing the temperature causes greater mobility and thus deterioration of mechanical properties.

Figures 3 and 4 present the results of the flexural test of the composites. Each of the natural reinforcement in hybrid composites caused a decrease in flexural strength. However, the decrease was not significant. In the case of the addition of natural fillers, this is a known effect. Only the addition of a higher amount of basalt fibers caused an increase in flexural modulus. The highest drop was observed for tuff/basalt composite (11%). On the other hand, the addition of natural fibers increased the flexural modulus. Flexural modulus for coffee/basalt composites increased by 53% and for composites with 6 wt. % basalt fibers only by 38%. At different temperatures the same effect as in tensile test was observed.

Figure 5 presents results of impact strength of the tested composites. The higher impact strength was observed for hybrid composite with 6 wt. % basalt fibers. Pure polyethylene did not break during the test. Increasing the amount of filler up to 12 wt. % reduced the impact toughness of composites. The addition of basalt fibers and coffee particles caused a higher decrease of impact strength. The addition of tuff, hazelnuts particles and corn cob to the basalt hybrid composites had the same effect on the impact properties. Neat polyethylene at different temperatures did not break – it is characterized by high impact strength. Moreover, composites with 6 wt. % basalt fibers and tuff/basalt

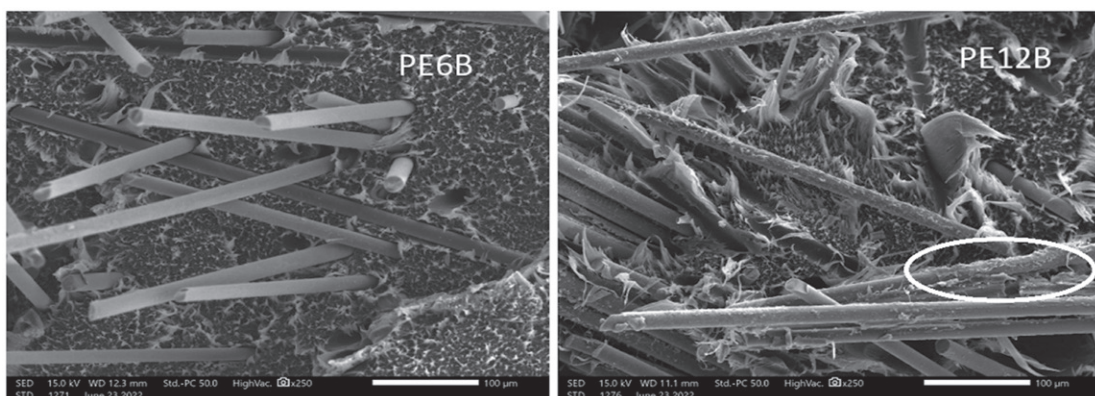


Fig. 6. Micrographs of composites with basalt fibers at magnification $\times 250$

Rys. 6. Mikrofotografie kompozytów z włóknami bazaltowymi w powiększeniu $\times 250$

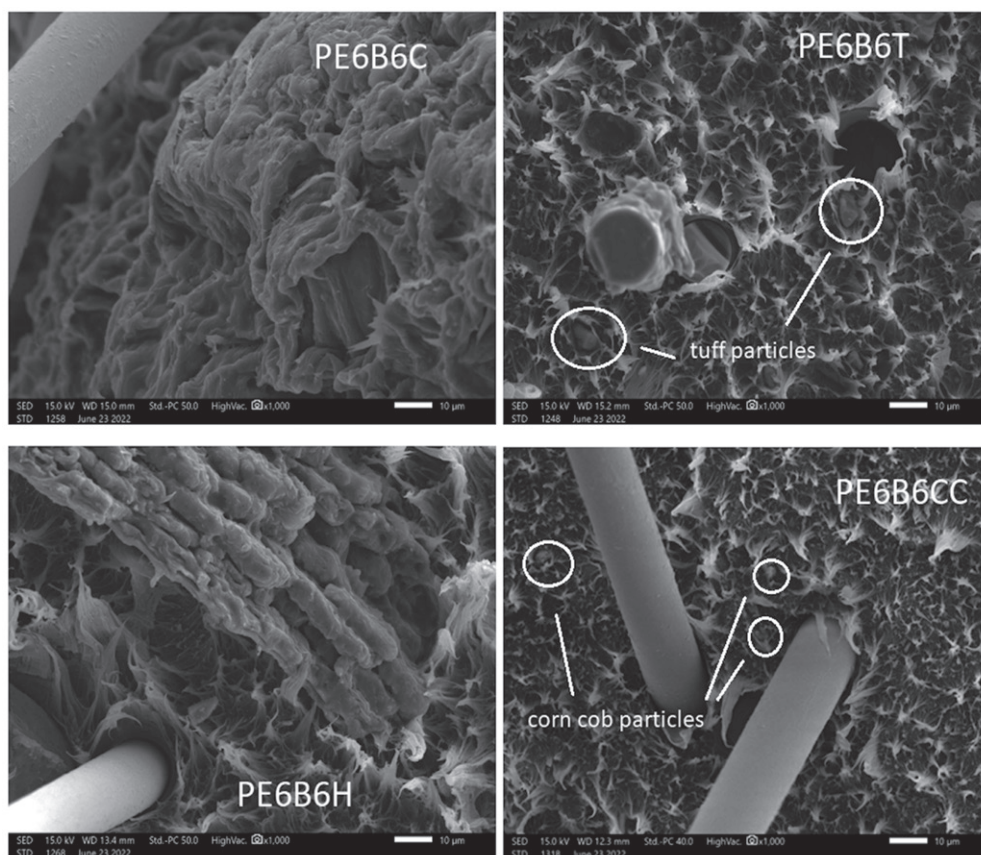


Fig. 7. Micrographs of hybrid composites at magnification $\times 1000$
Rys. 7. Mikrofotografie kompozytów hybrydowych w powiększeniu $\times 1000$

composites did not break at higher temperatures. The addition of a higher amount of coffee particles and corn cobs to the basalt hybrid composites caused an increase of impact strength at 80°C and decrease of impact strength at -24°C .

Scanning electron microscope was used to observe a microstructure of the biocomposites after the tensile test. Figure 6 presents micrographs of the composites with a single fiber: basalt fiber. Basalt fibers have a smooth surface. However, some parts of the fiber are coated by the polymer what indicated better adhesion between fibers and matrix. Figure 7 shows micrographs of hybrid composites. The coffee particles with the size of $500\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$ were added. Only a part of coffee is notice at magnification $\times 1000$. Tuff was added in the form of powder ($5\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$). Hazelnut shells are lignocellulosic material, and they are well embedded in a polymer matrix. Corn cob particles have a size of up to $5\text{ }\mu\text{m}$ and adding them to the polymer matrix in a small amount, as in the case of tuff, did not improve the mechanical properties. A coupling agent was added to the composites to obtain better adhesion between the fillers and the matrix.

4. CONCLUSION

The addition of natural fillers to green polyethylene allows us to produce lightweight, and eco-friendly products. The highest potential have coffee/basalt and hazelnut/basalt composites with

increased tensile strength and modulus. The amount of fillers was small, up to 12 wt. %, therefore a less significant effect of the increase in mechanical properties was expected. The application of the composites can be medical and rehabilitation equipment. Composites with the best properties will be selected in further research. It is planned to investigate the effects of aging and water absorption on mechanical properties. Further research on the antibacterial properties of composites, due to the addition of the copper oxide, is also planned.

REFERENCES

- [1] Pilip N., Kuciel S., Kuźniar P.: Biopolymer composites for parts of rehabilitation. *Engineering of Biomaterials* 14 (2011) 120–123.
- [2] Szczesny G., Kopec M., Politis D.J., Kowalewski Z.L., Łazarski A., Szolc T.A.: Review on biomaterials for orthopaedic surgery and traumatology. From past to present. *Materials* 15 (2022) 1–20.
- [3] Chethan K.N., Satish Shenoy B., Shyamasunder Bhat N.: Role of different orthopedic biomaterials on wear of hip joint prosthesis. A review. *Materials Today Proceedings* 5 (2018) 20827–20836.
- [4] Kuciel S., Jakubowska P., Kuźniar P.: A study on the mechanical properties and the influence of water uptake and temperature on biocomposites based on polyethylene from renewable sources. *Composites Part B: Engineering* 64 (2014) 72–77.
- [5] Kędziora G., Steller R., Czycz D., Chojnacka M., Fiłon K., Kundys A., Szewczyk M.: Otrzymywanie i właściwości poliolefin

napętnianych wyekstrahowanym przemiałem kawy. Przetwórstwo Tworzyw 5 (2016) 438–444.

- [6] Boronat T., Fombuena V., Garcia-Sanoguera D., Sanchez-Nacher L., Balart R.: Development of a biocomposite based on green polyethylene biopolymer and eggshell. *Materials Design* 68 (2015) 177–185.
- [7] Guilhen A., Gadioli R., Fernandes F.C., Waldman W.R., Aurelio De Paoli M.: High-density green polyethylene biocomposite reinforced with cellulose fibers and using lignin as antioxidant. *Journal of Applied Polymer Science* 134 (2017) 45219.
- [8] de Vasconcelos G.C.M.S., Carvalho L.H., Barbosa R., Alves T.S.: Evaluation of the morphology, mechanical and thermal properties of cork and green polyethylene ecocomposites. *Materials Research Express* 6 (2019) 095331.
- [9] Mohammed A.J.: Study the effect of adding powder walnut shells on the mechanical properties and the flame resistance for low-density polyethylene (LDPE). *International Journal of Science and Technology* 3 (2014) 18–22.
- [10] Fouly A., Abdo H.S., Seikh A.H., Alluhydan K., Alkhamash H.I., Alnaser I.A., Abdo M.S.: Evaluation of mechanical and tribological properties of corn cob-reinforced epoxy-based composites. Theoretical and experimental study. *Polymers* 13 (2021) 1–15.
- [11] Serra-Parareda F., Tarrés Q., Delgado-Aguilar M., Espinach F.X., Mutjé P., Vilaseca F.: Biobased composites from biobased-polyethylene and barley thermomechanical fibers. *Micromechanics of composites*. *Materials* 12 (2019) 1–13.
- [12] Vikas G., Sudheer M.A.: Review on properties of basalt fiber reinforced polymer composites. *American Journal of Materials Science* 7 (2017) 156–165.
- [13] Yu M., Mao H., Huang R., Ge Z., Tian P., Sun L., Wu Q., Sun K.: Mechanical and thermal properties of r-high density polyethylene composites reinforced with wheat straw particleboard dust and basalt fiber. *International Journal of Polymer Science* 2018 (2018) 1–10.
- [14] Huang R., Teng Z.: Non-isothermal crystallization and thermal degradation properties of three phase composites from wood flour, high-density polyethylene and basalt fibers. *Wood Science and Technology* 56 (2022) 1103–1125.
- [15] Liu W., Wu X., Liang J., Ding P., Lv Y., Zhang C.: Preparation of antibacterial and strengthened high-density polyethylene composites via compounding with silver ion glass microbead-loaded basalt fiber. *Journal of Materials Engineering and Performance* 31 (2022) 1493–1502.
- [16] Kakou C.A., Essabir H., Bensalah M.O., Bouhfid R., Rodrigue D., Qaiss A.: Hybrid composites based on polyethylene and coir/oil palm fibers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 34 (2015) 1684–1697.
- [17] Yallow T.B., Kumar P., Singh I.: Mechanical behavior of nettle/wool fabric reinforced polyethylene composites. *Journal of Natural Fibers* 13 (2016) 610–618.
- [18] Huang R., Xu X., Lee S., Zhang Y., Kim B.J., Wu Q.: High density polyethylene composites reinforced with hybrid inorganic fillers. Morphology, mechanical and thermal expansion performance. *Materials* 6 (2013) 4122–4138.
- [19] Song W., Guo K., Li Z., Zhao Y., Zhu K., Yuan X.: Enhancing mechanical properties of high-density polyethylene/polydopamine-modified basalt fiber composites via synergistic compatibilizers. *Polymer Composites* 43 (2022) 1136–1146.
- [20] Sergi C., Tirillò J., Seghini M.C., Sarasini F., Fiore V., Scalici T.: Durability of basalt/hemp hybrid thermoplastic composites. *Polymers* 11 (2019) 1–17.



// KONFERENCJE TECHNICZNE 2022

www.KonferencjeTechniczne.pl



UTRZYMANIE RUCHU

PRZEMYSŁ 4.0

ENERGIA

INTRALOGISTYKA

Modification unsaturated polyester resin with nano-additives

Modyfikowanie nienasyconych żywic poliestrowych nanododatkami

DOMINIK STĘPKA*

Szkoła Doktorska, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki,
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
*e-mail: dominik.stepka@doktorant.pk.edu.pl

The paper presents a different approach to the modification of polyester resins with the use of nano-additives. The issues of absorbability of resin-based composites, their fire resistance, as well as impact strength and flexural strength were discussed. Particular attention was paid to the methods with the most favorable prognosis.

Keywords: nanoadditives, nanoclays, nano zinc, polyester resin, fire resistance, water absorption, impact strength, bending strength

W pracy przedstawiono różnego rodzaju podejście do kwestii modyfikacji żywic poliestrowych przy użyciu nanododatków. Poruszono zagadnienia nasiąkliwości kompozytów na bazie żywic, ich ognioodporności, a także udarności i wytrzymałości na zginanie. Zwrócono szczególną uwagę na metody z którymi wiąże się najbardziej korzystne rokowania.

Słowa kluczowe: nanododatki, nanoglinki, nano cynk, żywica poliestrowa, ognioodporność, nasiąkliwość, udarność, wytrzymałość na zginanie

1. WSTĘP

Nienasycone żywice poliestrowe są to roztwory poliestrów w monomerze. Przeznaczeniem poliestrów w żywicy jest kopolimeryzacja w monomerze [1]. Ze względu na swoje doskonałe właściwości mechaniczne i łatwość obróbki znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, takich jak budownictwo, lotnictwo, motoryzacja, przemysł morski, a także budowa turbin wiatrowych [2]. Coraz bardziej wygórowane wymagania względem jakości materiałów wymuszają stosowanie różnego rodzaju dodatków modyfikujących właściwości kompozytów na bazie żywic poliestrowych. Coraz większą popularność zyskują nanododatki stosowane jako ulepszacze do żywic. Zostało dowiedzione, że właściwości mechaniczne kompozytów z nanowypełniaczem są lepsze niż właściwości kompozytów wypełnione takim samym materiałem, ale z cząsteczkami rzędu wielkości mikrometrów [3, 4]. Dzięki nim stosunkowo niedużym kosztem można w znaczący sposób poprawić parametry fizykochemiczne żywic, takie jak m.in. nasiąkliwość, wytrzymałość i odporność na ogień.

2. PRAMETRY FIZYKOCHEMICZNE ŻYVIC

2.1. NASIĄKLIWOŚĆ

Żywice poliestrowe w dużej mierze stosowane są do produktów przeznaczonych do kontaktu z wodą. Produktami takimi mogą być wielkośrednicowe rury kanalizacyjne, powłoki stosowane do basenów oraz łodzi. W środowisku morskim kompozyty są odślonięte pod wodą i powinny być w stanie wtrzymać w takim środowisku. W tych przypadkach niezwykle istotnym

parametrem będzie odporność na nadmierne chłonięcie wody. Kompozyty na bazie nienasyconych żywic poliestrowych mogą chłonić wodę nawet do 3,5%, a także ulegają wymywaniu w trakcie absorpcji wody. Parametr ten może zostać poprawiony poprzez użycie nanoglinek [5, 6]. Dodatki pojedynczych procentów masowych nanoglinek do żywic poliestrowych powodują obniżenie równowagi wilgotności materiału (EMC), dyfuzyjność i przepuszczalność, co w konsekwencji przekłada się na poprawienie odporności na wilgoć powłok poliestrowych wytwarzanych z żelkotów na ich bazie [7]. Ze względu na małe ilości masowe nanoglinek bardzo ważnym parametrem jest ich zdyspergowanie w żywicy poliestrowej. Jak pokazano w pracy [8], można wziąć pod uwagę trzy podstawowe techniki: mieszania ręcznego, sonikacji oraz mieszania z wysokim ścinaniem (HSM).

Obiecujące wydaje się również modyfikowanie nasiąkliwości kompozytów na bazie żywic poliestrowych z zastosowaniem nanorodników ZnO wraz z biowłóknami [9]. Podejmowano również badania nienasyconych kompozytów poliestrowych modyfikowanych nanorurkami węglowymi (NCC) oraz włóknem bambusowym. Otrzymano rezultaty wskazujące, że dodanie do 3% mas. NCC powodowało obniżenie nasiąkliwości oraz dyfuzji [10].

2.2. OGNIODPORNOŚĆ

Nienasycone żywce poliestrowe i materiały kompozytowe na ich bazie ze względu na doskonałe właściwości użytkowe cieszą się dużym zainteresowaniem w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym, elektronicznym [11], a także budowlanym. Pomimo wielu zalet stosowania kompozytów polimerowych mają

one poważną wadę w postaci zwiększenia ryzyka wystąpienia pożaru [11, 12], mają małą odporność na otwarty ogień i wysokie temperatury [13]. Co więcej, podczas spalania ulegają degradacji do postaci toksycznych gazów. W trakcie dochodzi również do powstania kropli stopionego polimeru, które drastycznie przyczyniają się do wzrostu intensywności pożaru. Zmniejszenie ryzyka pożaru, które towarzyszy stosowaniu materiałów polimerowych, można osiągnąć poprzez dodawanie środków zmniejszających palność [14]. Istnieją różne metody poprawy ognioodporności kompozytów opartych na bazie żywic poliestrowych [15, 16]. Kiedyś powszechnie stosowanymi środkami zmniejszającymi palność były halogenopochodne antypireny, jednak ze względu na fakt wydzielania przez nie w trakcie spalania toksycznych gazów zostały zakazane [17]. Lepszym rozwiązaniem może być stosowanie w tym celu nanododatki.

Jedną z opcji jest zastosowanie nanoglinek funkcjonalizowanych środkami uniepalniającymi lub zmniejszającymi palność, a także czystymi nanoglinkami [18, 19]. W przedstawionych badaniach [18] wykazano, że dodatek nanoglinek obniżył temperaturę rozkładu typowej żywicy do 600°C. Zwiększenie dodatku nanoglinki powoduje powstanie warstwy izolacyjnej na powierzchni, która tworzy barierę [20]. Wraz ze zwiększaniem dodatku glinki wzrasta również nieznacznie ilość uwalnianego dymu. Badania sugerują, że ulepszone właściwości hybryd poliestrowo-glino-owych nie są zawsze zależne od tworzenia struktur nanokompozytowych. Istotnym wnioskiem jest jednak fakt, że kiedy nanoglinka jest obecna w kompozycie, może ona zmniejszyć palność nawet o 40–70% [21].

2.3. UDARNOŚĆ

Materiały bazujące na czystych żywicach poliestrowych wykazują się stosunkowo małą udarnością, co w znaczący sposób zmniejsza szanse ich zastosowania jako materiału inżynierskiego zamiast np. metali [22]. W związku z tym zostały opracowane różne metody poprawy właściwości fizycznych, takie jak stabilizatory chemiczne, mieszanie różnego rodzaju polimerów, zbrojenie oraz nanododatki, tak aby kompozyty z żywic poliestrowych mogły osiągnąć właściwe dla ich zastosowania parametry [23–29].

Jedną z możliwości jest domieszkowanie nanotlenkiem glinu w ilości do 5% mas. Jak zostało przedstawione w pracy [30], takie domieszkowanie powoduje zwiększenie udarności nawet do 50%. Dodanie więcej niż 5% mas. nanotlenku glinu powoduje, że zaczyna on wykazywać tendencję do aglomerowania się, co przyczynia się do znacznego zmniejszenia udarności. Jest to spowodowane faktem, że miejsca aglomeracji nanotlenku glinu są miejscami punktowego wzrostu naprężeń, co inicjuje mikropęknięcia.

Zostało również pokazane, że dobry wpływ na udarność mają domieszki w postaci nanokrzemionki hodowanej *in situ* na powierzchni haloizowanych nanorurek (HNTs-Silica). Dzięki swojej unikatowej budowie (nanowyrostki przyczepione do powierzchni nanorurki) HNTs-g-Silica tworzy silną interakcję międzyfazową z żywicą poliestrową, co skutkuje zwiększonym przenoszeniem naprężeń [31] i dzięki temu lepszą udarnością.

Dobry wpływ na udarność wykazują również nanocząstki cynku, jak zostało przedstawione w pracy [32].

2.4. WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE

Kompozyty na bazie żywic poliestrowych stosowane są w pojazdach lotniczych, morskich i samochodowych ze względu na swoją wytrzymałość i sztywność. Jednak mechaniczne parametry tych materiałów mogą być w znaczny sposób zmniejszone w przypadku uszkodzenia spowodowanego np. przez koncentrację naprężeń, jak i bezpośrednie uderzenie. Jest to szczególnie niebezpieczne w przemyśle lotniczym, gdzie często dochodzi do kolizji z ptakami w czasie lotu [33].

Przeprowadzono badania nad wpływem grafenowych nanorur (GNS) na poprawę właściwości mechanicznych kompozytów na bazie żywic poliestrowych. Przy użyciu maks. 0,05% mas. dodatku dochodziło do znacznego poprawienia wytrzymałości na zginanie [34].

Ciekawym rozwiązaniem jest także domieszkowanie nanoglinką kompozytu na bazie żywic poliestrowych zbrojonych włóknem wacka. Wytrzymałość na zginanie kompozytu domieszkowanego nanoglinką jest nawet o 55% większa niż w przypadku kompozytu bez domieszki [35].

Podobnie jak w przypadku udarności wykazano również bardzo dobry wpływ nanocząstek cynku na wytrzymałość na zginanie w przypadku zastosowań dla kompozytu z włóknem palmowym [36].

3. PODSUMOWANIE

Nanododatki mają szerokie zastosowanie w modyfikowaniu właściwości kompozytów opartych na żywicach poliestrowych. Umożliwiają one jeszcze lepsze dostosowanie parametrów materiału do rygorystycznych wymagań narzucanych przez branżę, takie jak lotnictwo i budownictwo. W przeglądzie omówiono aktualny stan badań nad kilkoma podstawowymi parametrami kompozytów. Konieczne są jednak dalsze badania nad różnymi nanododatkami, które w jeszcze lepszy sposób będą poprawiały właściwości kompozytów na bazie żywic poliestrowych.

LITERATURA

- [1] Królikowski W., Kłosowska-Wońkowicz Z., Penczek P.: Żywice i laminaty poliestrowe, 2nd ed., Warszawa (1986).
- [2] Kłosowska-Wońkowicz Z., Penczek P., Królikowski W., Czub P., Pielichowski J., Ostryz R.: Nienasycone żywice poliestrowe. WNT, Warszawa (2010).
- [3] Sumita M., Tsukumo Y., Miyasaka K., Ishikawa K.: Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles. *Journal of Materials Science* 18 (6) (1983) 1758–1764.
- [4] Li L., Zou H., Shao L., Wang G., Chen J.: Study on mechanical property of epoxy composite filled with nano-sized calcium carbonate particles. *Journal of Materials Science* 40 (2005) 1297–1299.
- [5] Merah N., Mohamed O.: Nanoclay and water uptake effects on mechanical properties of unsaturated polyester. *Journal of Nanomaterials* (2019), doi: 10.1155/2019/8130419.

- [6] See S.C., Zhang Z.Y., Richardson M.O.W.: A study of water absorption characteristics of a novel nano-gelcoat for marine application. *Progress in Organic Coatings* 2 (65) (2009) 169–174, doi: 10.1016/J.PORGCOAT.2008.11.004.
- [7] Firdosh S., Narasimha Murthy H.N., Angadi G., Raghavendra N.: Investigation of water absorption characteristics of nano-gelcoat for marine application. *Progress in Organic Coatings* (114) (2018) 173–187, doi: 10.1016/J.PORGCOAT.2017.10.004.
- [8] Bensadoun F., Kchit N., Billotte C., Trochu F., Ruiz E.: A comparative study of dispersion techniques for nanocomposite made with nanoclays and an unsaturated polyester resin. *Journal of Nanomaterials* (6) (2011) 12, doi: 10.1155/2011/406087.
- [9] Arumugam C., Arumugam G.S., Ganesan A., Muthusamy S.: Mechanical and water absorption properties of short banana fiber/unsaturated polyester/molecular sieves + zn nanorod hybrid nanobiocomposites 6 (2021) 35256–35271, doi: 10.1021/acsomega.1c02662.
- [10] Sugiman S., Setyawan P.D., Maryudi M., Madnasri S.: Water absorption, tensile, flexural and impact properties of aged bamboo fibre/nano CaCO_3 -modified unsaturated polyester composites. *Journal of Applied Science and Engineering* 2 (24) (2020) 239–251, doi: 10.6180/jase.202104_24(2).0013.
- [11] Morgan A.B.: The future of flame-retardant polymers – unmet needs and likely new approaches. *Polymer Reviews* 1 (59) (2018) 25–54, doi: 10.1080/15583724.2018.1454948.
- [12] Lazar S.T., Kolibaba T.J., Grunlan J.C.: Flame-retardant surface treatments. *Nature Reviews Materials* 4 (5) (2020) 259–275, doi: 10.1038/s41578-019-0164-6.
- [13] Peng G., Li Q., Yang Y., Wang H., Li W.: Effects of nano ZnO on strength and stability of unsaturated polyester composites. *Polymers for Advanced Technologies* 11 (19) (2008) 1629–1634, doi: 10.1002/pat.1179.
- [14] Davis R., Zammarano M., Marsh N., Donnelly P., McQueen S., Raghunathan A.: Workshop report: research roadmap for reducing the fire hazard of materials in the future. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (2018), doi: 10.6028/NIST.SP.1220.
- [15] Sertsova A.A., Marakulin S.I., Yurtov E.V.: Metal compound nanoparticles. Flame retardants for polymer composites. *Russian Journal of General Chemistry* 6 (87) (2017) 1395–1402, doi: 10.1134/S1070363217060421.
- [16] Sousa S.P.B., Ribeiro M.C.S., Nóvoa P.R.O., Pereira C.M., Ferreira A.J.M.: Mechanical behaviour assessment of unsaturated polyester polymer mortars filled with nano-sized Al_2O_3 and ZrO_2 particles. *Ciencia e Tecnologia dos Materiais* 1 (29) (2017), doi: 10.1016/j.ctmat.2016.08.002.
- [17] Chen Z., Yu Y., Zhang Q., Chen Z., Chen T., Jiang J.: Preparation of phosphorylated chitosan-coated carbon microspheres as flame retardant and its application in unsaturated polyester resin. *Polymers for Advanced Technologies* 8 (30) (2019) 1933–1942, doi: 10.1002/PAT.4625.
- [18] Kandola B.K., Nazaré S., Horrocks A.R.: Thermal degradation behaviour of flame-retardant unsaturated polyester resins incorporating functionalised nanoclays. *W Fire retardancy of polymers. New applications of mineral fillers*, (red.) Le Bras M., Wilkie C.A., Bourbigot S., Duquesne S., Jam C. Royal Society of Chemistry, London (2005).
- [19] Kandola B.K., Nazaré S., Horrocks A.R., Myler P.: Effect of layered silicate nanocomposites on burning behavior of conventionally flame-retarded unsaturated polyesters. *Fire and Polymers IV* (2005) 155–171, doi: 10.1021/BK-2006-0922.CH013.
- [20] Gilman J.W., Bourbigot S., Bellayer S., Stretz H., Paul D.R.: Styrene-acrylonitrile copolymer montmorillonite nanocomposite. Processing, characterization and flammability. *W Fire retardancy of polymers. New applications of mineral fillers*, (red.) Le Bras M., Wilkie C.A., Bourbigot S., Duquesne S., Jam C. Royal Society of Chemistry, London (2005), <https://tiny.pl/wgf7x>.
- [21] Nazaré S., Kandola B.K., Horrocks A.R.: Flame-retardant unsaturated polyester resin incorporating nanoclays. *Polymers for Advanced Technologies* 4 (17) (2006) 294–303, doi: 10.1002/PAT.687.
- [22] Tanoglu M., Tugrul Seyhan A.: Investigating the effects of a polyester preforming binder on the mechanical and ballistic performance of E-glass fiber reinforced polyester composites. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 1 (23) (2003) 1–8, doi: 10.1016/S0143-7496(02)00061-1.
- [23] Naqvi S.N.E., Naveed S., Javaid S.H., Ramzan N.: Enhancing the chemical and mechanical properties of UPR. *Journal of Quality and Technology Management I (X)* (2014) 1–15.
- [24] Hasegawa N., Okamoto H., Kato M.: Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids based on modified polypropylene and organophilic clay. *Journal of Applied Polymer Science* 78 (11) (2000) 1918–1922, doi: 10.1002/1097-4628(20001209)78:11<1918::AID-APP100>3.0.CO;2-H.
- [25] Petrovicova E., Knight R., Schadler L.S., Twardowski T.E.: Nylon 11/silica nanocomposite coatings applied by the HVOF process. II. Mechanical and barrier properties. *Journal of Applied Polymer Science* 77 (8) (2002) 1684–1699, doi: 10.1002/1097-4628(20000822)77:8<1684::AID-APP5>3.0.CO;2-Q.
- [26] Fu X., Qutubuddin S.: Polymer-clay nanocomposites. Exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. *Polymer* 2 (42) (2001) 807–813, <http://www.elsevier.nl/locate/polymer>.
- [27] Wang Y., Zhang L., Tang C., Yu D.: Preparation and characterization of rubber-clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 78 (11) (2000) 1879 – 1883, doi: 10.1002/1097-4628(20001209)78:11<1879::AID-APP50>3.0.CO;2-I.
- [28] Kim G.-M., Lee D.-H., Hoffmann B., Kressler J., Sto Eppelmann G.: Influence of nanorollers on the deformation process in layered silicate/polyamide-12 nanocomposites. *Polymer* 3 (42) (2001) 1095–1100, doi: 10.1016/S0032-3861(00)00468-7.
- [29] Rong M.Z., Zhang M.Q., Zheng Y.X., Zeng H.M., Walter R., Friedrich K.: Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites. *Polymer* 42 (2001) 167–183, doi: 10.1016/S0032-3861(00)00325-6.
- [30] Baskaran R., Sarojadevi M., Vijayakumar C.T.: Unsaturated polyester nanocomposites filled with nano alumina. *Journal of Materials Science* 14 (46) (2011), 4864–4871, doi: 10.1007/s10853-011-5398-7.
- [31] Lin J. et al.: In-situ fabrication of halloysite nanotubes/silica nano hybrid and its application in unsaturated polyester resin. *Applied Surface Science* 407 (2017) 30–136, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.02.149.
- [32] Peng G., Li Q., Yang Y., Wang H., Li W.: Effects of nano ZnO on strength and stability of unsaturated polyester composites. *Polymers for Advanced Technologies* 11 (19) (2008) 1629–1634, doi: 10.1002/pat.1179.
- [33] Monti M., Natali M., Petrucci R., Kenny J.M., Torre L.: Carbon nanofibers for strain and impact damage sensing in glass fiber reinforced composites based on an unsaturated polyester resin. *Polymer Composites* 5 (32) (2011) 766–775, doi: 10.1002/pc.21098.
- [34] Swain S.: Synthesis and characterization of graphene based unsaturated polyester resin composites. *Transactions on Electrical and Electronic Materials* 2 (14) (2013) 53–58, doi: 10.4313/TEEM.2013.14.2.53.
- [35] Kumar Gudapati S.P., Vamsi Krishna C., Ratna Prasad A.V.: Effect of nano clay on tensile and flexural properties of vakka fiber polyester composites. *Materials Today: Proceedings* (18) (2019) 2032–2035, doi: 10.1016/j.matpr.2019.05.456.
- [36] Devaraju A., Sivasamy P., Loganathan G.B.: Mechanical properties of polymer composites with ZnO nano-particle. *Materials Today: Proceedings* (22) (2020) 531–534, doi: 10.1016/j.matpr.2019.08.146.

Fiber-reinforced thermoplastic materials with potential for use in additive manufacturing

Materiały termoplastyczne wzmacniane włóknami o potencjalne do wykorzystania w wytwarzaniu addytywnym

MATEUSZ DYLAĞ*
MATEUSZ GÓRA
DAGMARA SŁOTA

ORCID: 0000-0002-6916-4228
ORCID: 0000-0002-0028-5312
ORCID: 0000-0002-8570-3594

Katedra Inżynierii Materiałowej, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki,
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, ul. Jana Pawła II 37, 31-864 Kraków
*e-mail: mateusz.dylag@doktorant.pk.edu.pl

The following review considers recent publications regarding the modification of selected thermoplastic materials, including polylactide (PLA), polyetheretherketone (PEEK), poly(ethylene terephthalate) (PET) or polycaprolactone (PCL), enriched with continuous and chopped fibers, with potential in 3D printing technology. Industrial as well as bioengineering applications were evaluated.

Keywords: additive manufacturing, 3D printing, composites, fibers

W pracy omówiono ostatnie doniesienia literaturowe dotyczące modyfikacji wybranych materiałów termoplastycznych, w tym m.in. polilaktidu (PLA), polieteroeteroketonu (PEEK), poli(tereftalan etylenu) (PET), poliamidu (PA) i polikaprolaktonu (PCL), włóknami ciągłymi oraz ciętymi o potencjale aplikacyjnym w technologii druku 3D. Dokonano oceny zastosowania w przemyśle oraz bioinżynierii.

Słowa kluczowe: wytwarzanie addytywne, druk 3D, kompozyty, włókna

1. WSTĘP

Kompozyty wzmacniane są chętnie stosowane ze względu na ich korzystne właściwości mechaniczne, niewielką wagę czy długą żywotność. Materiały kompozytowe znalazły swoje zastosowanie w wielu dziedzinach życia, m.in. w przemyśle i bioinżynierii, wydatnie przyczyniając się do wzrostu bezpieczeństwa, wydajności oraz opłacalności produktów końcowych. Szerokie zastosowanie idzie w parze z dużą liczbą sposobów wytwarzania, jak i obróbki materiałów kompozytowych. Do najważniejszych można zaliczyć formowanie ręczne, formowanie wtryskowe, frezowanie czy też wiercenie [1, 2].

Poszukiwanie nowych, bezpośrednich i bezstratnych sposobów produkcji detali z kompozytów jest obszarem wielu prac badawczych. Jedną z metod o dużym potencjale rozwoju oraz zastosowania jest druk 3D, czyli techniki wytwarzania addytywnego. Metody wytwarzania addytywnego lub przyrostowego to grupa procesów umożliwiająca wytwarzanie detali końcowych na podstawie modelu CAD w komputerze, podzielonego na określoną liczbę warstw, gdzie następnie w komorze roboczej dochodzi do spiekania lub układania materiału warstwa po warstwie. W efekcie uzyskiwany jest funkcjonalny detal końcowy wykonany bezubytkowo (bez strat materiału), co przekłada się również na dużą oszczędność materiału [3].

Od dłuższego czasu zyskuje na popularności metoda drukowania 3D z polimerów termoplastycznych, czyli FDM (*fused deposition modeling*) lub FFF (*fused filament fabrication*), które pozwalają wykonywać skomplikowane kształty w przystępny sposób. Podanie materiału sprowadza się do ciągłego przetapiania filamentu, czyli materiału roboczego w formie nitki, nawiniętego na szpulę i precyzyjnie wprowadzanego do komory roboczej (rys. 1) [4]. Początkowo technologia ta była wykorzystywana

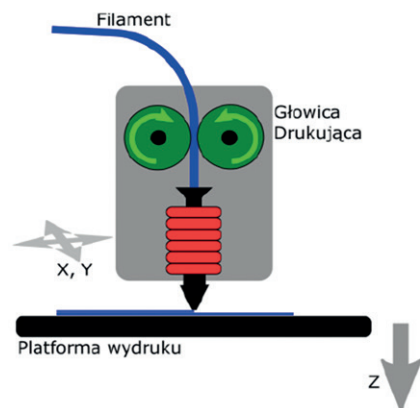


Fig. 1. Schematic diagram of the implementation of 3D printing using the FDM/FFF method [5]

Rys. 1. Schemat poglądowy realizacji wydruku 3D metodą FDM/FFF [5]

Table 1. Mechanical properties of fibers of plant origin [9]

Tabela 1. Mechaniczne właściwości przykładowych włókien pochodzenia roślinnego [9]

Włókno	Moduł początkowy, GN/m ²	Najwyższa wytrzymałość na rozciąganie, MN/m ²	Wydłużenie przy zerwaniu, %	Moduł sprężystości, MN/m ²
Sizal	9–22	568–650	3–7	12,5–17,5
Ananas	34–82	413–1627	0,8–1	0,24–0,40
Banan	7–20	54–754	1–4	2–5
Juta	18	226	1,3	0,3–0,5
Len	27,6	780	2–4	0,18–0,25
Słonecznik	-	760	2–4	12,5–17,5
Bawełna	-	200–400	6–7	0,03–0,10

Table 2. Thermal and mechanical properties of glass and carbon fibers [12]

Tabela 2. Ciepłne i mechaniczne właściwości włókien szklanych i węglowych [12]

Włókno	Gęstość, g/m ³	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Moduł Younga, GPa	Współczynnik liniowy rozszerzalności cieplnej, 10 ⁻⁶ /K	Wydłużenie przy zerwaniu, %
Włókno szklane	2,59	1380–2070	72,45	5,0–6,0	3–4
Włókno węglowe	1,77	3950	238	-0,1	1,5

jako sposób produkowania niskokosztowych oraz prostych detali prototypowych ze względu na dostępność podstawowych termoplastów. Wraz ze wzrostem popularności znacznie zwiększyła się ilość materiałów na rynku, szczególnie wzmacnianych włóknami węglowymi (*carbon fibers*) i szklanymi (*glass fibers*). Przekłada się to na możliwość wytwarzania funkcjonalnych produktów końcowych charakteryzujących się wytrzymałością porównywalną z tradycyjnymi materiałami, np. aluminium [2].

Doniesienia naukowe ukazują również zmienność właściwości materiału kompozytowego w zależności od postaci fizycznej wprowadzanych włókien. Rozpatrywane są przede wszystkim włókna ciągłe oraz krótkie (cięte), a ich rozmieszczenie w drukowanym detalu ma wpływ na wytrzymałość końcową produktu [6].

Mimo że stosowanie włókien kojarzy się najczęściej z włóknami węglowymi i szklanymi, to ich paleta jest bardzo szeroka. Włókna można podzielić na dwie główne grupy: włókna naturalne i chemiczne. Włókna naturalne to włókna pochodzenia roślinnego, zwierzęcego lub mineralnego, np. naturalne nieorganiczne substancje włókniste (azbest). Włókna pochodzenia roślinnego (tabela 1) można otrzymać z wielu części roślin, np. nasion (bawełna), łodyg (len, juta), liści (sizal) czy też owoców (kokos, ananas). Z kolei włókna zwierzęce można pozyskać np. z wydzielin (jedwab), jak również z włosów (wełna) [7, 8]. Włókna chemiczne to grupa włókien otrzymywanych w technologicznych procesach chemicznych. Dzieli się je na dwie główne grupy. Pierwszą z nich są włókna sztuczne, wytwarzane z naturalnych surowców, które zostają poddane chemicznej obróbce mającej na celu modyfikację struktury (np. polimery naturalne, takie jak białka, kauczuk i celuloza) lub z surowców mineralnych (np. włók-

no szklane). Drugą grupę stanowią włókna syntetyczne, które wytwarzane są z polimerów niewystępujących naturalnie w przyrodzie jako wynik wielu czynności z zakresu procesu technologii chemicznej. Przykładem takiego włókna jest nylon [10]. W grupie włókien chemicznych występują włókna najmocniej kojarzone z zastosowaniami w kompozytach, czyli włókno węglowe oraz włókno szklane (tabela 2) [11].

2. KOMPOZYTY W DRUKU 3D

2.1. KOMPOZYTY W ZASTOSOWANIACH PRZEMYSŁOWYCH

2.1.1. BIKOMPOZYTY NA BAZIE PLA

Jednym ze szczególnych kierunków zainteresowania badaczy druku 3D są materiały ekologiczne (biokompozyty), które nie tylko odpowiadają na wymagania technologiczne, ale jednocześnie bardzo szybko ulegają rozkładowi po zakończeniu czasu przydatności do użycia. Biodegradowalność biokompozytów z włóknami naturalnymi jest znacznie szybsza niż w przypadku czystego PLA [13]. Dzięki zastosowaniu materiałów tego typu w połączeniu z cechami procesu druku, które minimalizują straty bieżące materiału, możliwe będzie otrzymanie technologii wytwarzania wpisującej się w filozofie procesów przyjaznych środowisku naturalnemu [14].

Polilaktyd (PLA) w połączeniu z włóknem drzewnym pozwala na otrzymanie materiału wysoce anizotropowego, który może cechować zdolność do zmiany kształtu pod wpływem wilgoci, ze względu na wysoki współczynnik pochłaniania wody w strukturze zbrojenia w porównaniu z rodzimym materiałem nośnym. Już ba-

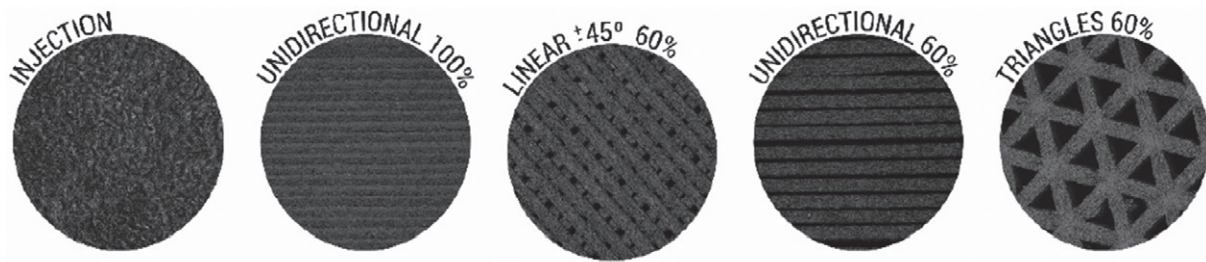


Fig. 2. Stereo microscopic images ($\times 1.25$) of the sidewall of models injected and printed with different fill types [16]

Rys. 2. Stereo mikroskopowe obrazy ($\times 1,25$) ściany bocznej modeli wtryskiwanych i drukowanych różnymi rodzajami wypełnienia [16]

dania Faruk i współpr. [14] wykazały, że stosowanie procesu FDM z użyciem dodatków włóknistych powoduje ułożenie cząstek wzdłuż kierunku nakładania filamentu i nawet kilkakrotne zmniejszenie właściwości fizycznych próbki w porównaniu z materiałem jednolitym. Wydruki wykazują też wadę, jaką jest bardzo duża porowatość wewnętrzna i niejednorodne wypełnienie przestrzeni zarówno wzdłuż przejazdu drukarki 3D, jak i w poprzek. Cechy te zostały potwierdzone przez wiele badań opartych również na innych materiałach składowych kompozytów [15] i mają swoją genezę w niejednorodnej strukturze wydruku (rys. 2). W specyficznych warunkach i właściwym planowaniu wada ta może zostać użyta jako wartość dodana. Le Duigou i współpr. [17] w swoich badaniach pokazali zdolność zmiany kształtu spowodowaną pochłanianiem wody, dzięki której możliwe jest uzyskanie cechy procesu o właściwościach druku 4D. Finalny element przechodzi dodatkową zmianę kształtu (w zakresie pracy obciążeniowej lub po prostu nabierając ostateczną formę) pod wpływem wilgoci już po opuszczeniu drukarki 3D. Inne badania [18] mechanizmów odkształceń i uszkodzeń oraz oddziaływania międzyfazowego w kompozytach z włókien naturalnych i PLA wykazały, że w przeciwieństwie do większości twierdzeń adhezja międzyfazowa między PLA i naturalnymi włóknami jest dość silna. Ten wniosek został potwierdzony przez badaczy z Węgier, którzy zastosowali trzy niezależne metody do ilościowego szacowania siły oddziaływań międzyfazowych, pomiary emisji akustycznej oraz badanie SEM, które wykazały, że dominujący mechanizm odkształcenia mikromechanicznego polega na złamaniu włókien. Stwierdzono silną korelację między inicjacją naprężenia i pęknięcia włókien, wzmocnieniem i ostateczną wytrzymałością kompozytu [18]. Istnieje konieczność przeprowadzenia dalszych badań w celu jednoznacznej identyfikacji właściwości materiałów kompozytowych do użycia w procesie druku 3D [19].

2.1.2. KOMPOZYTY NA BAZIE PET

Badania [20] poli(tereftalanu etylenu) (PET) wzmocnianego włóknami sisalowymi w ilości 25 i 40% mas. wykazały znaczne zmiany we właściwościach przedmiotów wytworzonych metodą wtrysku. Stwierdzono, że udział objętościowy włókien oraz modyfikacje ich powierzchni wpływały pozytywnie na dynamiczne właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów. Wraz ze zwiększeniem zawartości włókien obserwowano ulepszonego modułu przechowywania i temperaturę zeszczenia (T_g) w połączeniu ze zmniejszonym tłumieniem. Przy tej samej 40-proc. zawartości włókien kompozyty wyprodukowane ze zmodyfikowanych włókien poprawiły wartości modułu zachowawczego i T_g . Jednak wraz ze wzrostem temperatury moduł zachowawczy zmniejszył się, moduł stratności wzrósł, a współczynnik tłumienia wzrósł w przypadku kompozytów zawierających więcej włókien i włókna modyfikowane powierzchniowo. Wskazuje to na małą stabilność termiczną włókna sisalowego i interfejsu uszkodzenia w podwyższonych temperaturach. Główną konkluzją z badań eksperymentalnych było, że kompozyt PET wzmocniony włóknem sisalowym może być skutecznie wykorzystywany do zastosowań, które działają w temperaturach poniżej 60°C, np. w formułowaniu wewnętrznych części nadwozia samochodów. W tabeli 3 zestawiono parametry mechaniczne próbek formowanych i wydrukowanych [20]. Jak wykazali naukowcy z Kanady [21], którzy stosując włókna węglowe, osiągnęli bardzo obiecujące parametry, daje to wyraźny kierunek możliwości rozwoju materiału PET w połączeniu z włóknami do zastosowań w druku 3D technologią FDM. Ich badania koncentrowały się na określeniu wpływu trzech parametrów procesu drukowania na właściwości mechaniczne drukowanych kompozytów wzmocnionych włóknem węglowym na osnowie kopolimeru poli(tereftalanu etylenu) z glikolem ety-

Table 3. Comparison of mechanical parameters of molded and printed samples [20]

Tabela 3. Zestawienie parametrów mechanicznych próbek formowanych i wydrukowanych [20]

Technologia wytwarzania	Gęstość, g/cm ³ (odchylenie standardowe)	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa (odchylenie standardowe)	Moduł, GPa (odchylenie standardowe)
Druk 3D – FDM	1,315 (0,0018)	59,7 (2,4)	7,03 (0,13)
Formowanie tłoczne	1,352 (0,0002)	61,29 (1,5)	7,5 (0,48)

lenowym (PET-G). Grubość warstwy miała największy wpływ na właściwości mechaniczne drukowanej próbki. Zmniejszenie grubości warstwy zwiększyło wytrzymałość i moduł. Zwiększenie średnicy dyszy poprawiło właściwości mechaniczne próbek. Zoptymalizowane parametry druku dla PET-G wzmocnionego węglem to próbki wydrukowane przy optymalnych parametrach druku (grubość warstwy 0,1 mm, średnica dyszy 0,6 mm i temperatura druku 250°C), co skutkowało otrzymaniem modułu rozciągania i wytrzymałości na rozciąganie na poziomie odpowiednio 94 i 97% wartości dla części formowanej tłocznie, pomimo 3-proc. zawartości pustych przestrzeni [21].

2.1.3. KOMPOZYTY NA BAZIE PA6

Poliamid-6 (PA6) jest kolejnym termoplastem skutecznie stosowanym na rynku filamentów, także w formie wzmacnianej krótkimi włóknami. Ostatnie badania z jego udziałem wykazują konkretne właściwości mechaniczne dla różnych wariantów procentowego udziału zarówno włókien szklanych, jak i węglowych [22]. Aby zdefiniować różnicę w możliwościach mechanicznych tych samych materiałów przetworzonych w procesie druku, konieczne będzie powtórzenie takich badań, ze szczególnym uwzględnieniem różnych możliwości geometrycznego ułożenia zbrojenia, tak jak to zostało zebrane w podsumowaniu przygotowanym przez Brenken i współpracowników [19], w którym można wyraźnie zaobserwować bardzo duże różnice w parametrach zależnie od sposobu druku. Karsli i Aytac [23], bazując na włóknach węglowych, przeprowadzili testy wskazujące, że to zawartość procentowa, a nie długość włókien wpływają na większość cech fizycznych otrzymanego kompozytu. Jest to cenna informacja

w kontekście możliwości zastosowania prefabrykowanego filamentu do drukarek 3D, gdzie zbyt długie włókna mogą powodować zaburzenia w procesie ekstruzji.

2.1.4. WŁÓKNA CIĄGŁE W KOMPOZYTACH

W ostatnich latach uwagę społeczności naukowej przyciągnęło wytwarzanie kompozytów wzmocnionych włóknami ciągłymi bezpośrednio w procesie FDM. Matsuzaki i współpracownicy [24] zaproponowali metodę impregnacji w dyszy, w której ciągłe włókno (naturalna przędza jutowa albo przędza z włókna węglowego) i włókno kwasu polimlekowego (PLA) były podawane przez dwa oddzielne kanały, a następnie mieszanie i wytłaczanie przez dyszę drukującą. Stosując podobną metodę, Tian i współpracownicy [25] systematycznie zbadali wpływ parametrów przetwarzania (takich jak temperatura i wysokość warstwy) na parametry powstałego kompozytu i wydajność, dążąc do uzyskania optymalnej ciągłej CF/PLA o dużej wytrzymałości na zginanie i moduł. Niektóre badania kontrolne [26] wykazały, że słaba adhezja międzyfazowa między włóknem a matrycą i obecność pustek to dwa główne czynniki pogarszające właściwości mechaniczne kompozytów drukowanych w 3D. Jako potencjalne rozwiązanie Li i współpracownicy [27] zaproponowali metodę wzmocnienia interfejsu włókno-matryca za pomocą wodnego środka zaklejającego PLA, aby modyfikować powierzchnię włókien węglowych przed procesem FDM. Całość procesu delaminacji wydruków odbywa się bardzo podobnie jak w przypadku tradycyjnych kompozytów [28], jednak negatywne efekty są zwielokrotnione poprzez powstawanie niejednorodnej struktury warstwy i dodatkowo pustek powietrznych między pojedynczymi przejazdami (rys. 3) [29].

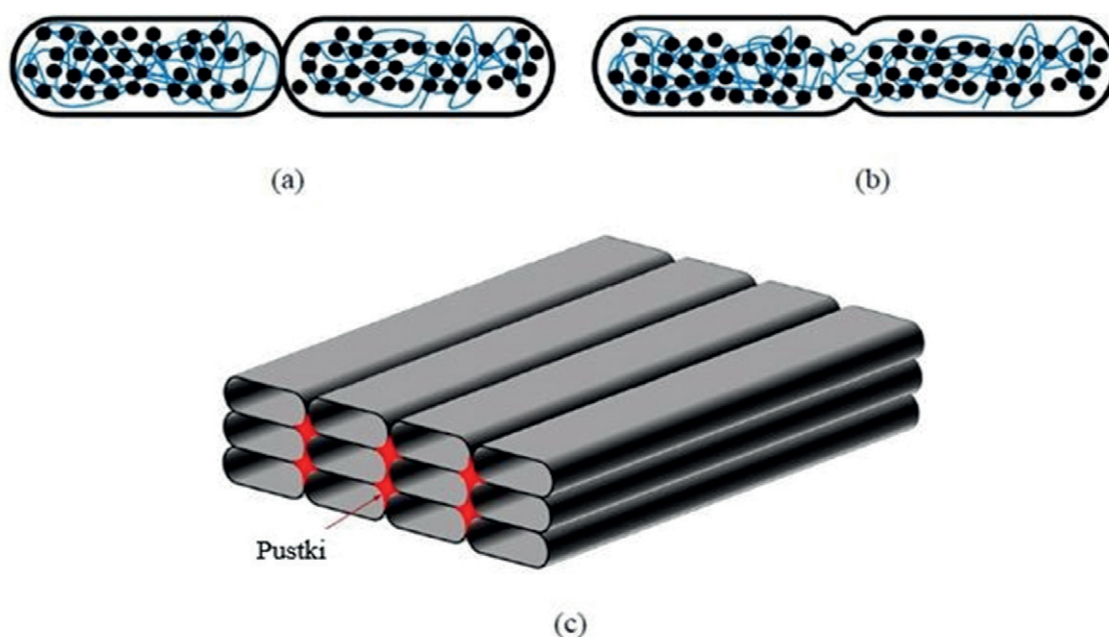


Fig. 3. Schematic diagram demonstrating the formation of voids and interlaminar connections during the FDM printing process: (a) two CF/PA6 filaments in contact, (b) diffusion process, (c) voids between the ends of the filament pathway [29]

Rys. 3. Diagram schematyczny pokazujący formowanie pustek i połączeń międzywarstwowych podczas procesu druku FDM: (a) dwa stykające się filamenty CF/PA6, (b) proces dyfuzji, (c) pustki pomiędzy końcami ścieżki filamentów [29]

2.2. KOMPOZYTY W ZASTOSOWANIACH BIOMEDYCZNYCH

Polimery termoplastyczne znalazły również zastosowanie w dziedzinie biomedycyny, w szczególności w aspekcie projektowania i wytwarzania personalizowanych implantów, np. na ubytki kości lub dentystycznych. Obróbka zarówno metodą druku 3D, jak i wtrysku umożliwia wytworzenie personalizowanych implantów dopasowanych do indywidualnych potrzeb konkretnego pacjenta [30, 31].

2.2.1. BIOKOMPOZYTY NA BAZIE PEEK

Termoplastycznym materiałem stanowiącym alternatywę dla implantów metalicznych (np. tytanowych) jest polieteroeteroketon (PEEK). Potrzeba ich zastąpienia odpowiednim materiałem polimerowym wynika przede wszystkim z wad, jakie wiążą się ze stosowaniem tytanu jako biomateriału. Nie tylko jest on znacznie cięższy od kości, co może powodować efekt ekranowania naprężeń (*stress shielding*), ale również powoduje artefakty podczas wykonywania radiografii rentgenowskiej, tomografii komputerowej czy rezonansu magnetycznego, co znacznie utrudnia badania diagnostyczne [32]. W przypadku metali istnieje również ryzyko uwalniania jonów do otaczających tkanek, powodując miejscowy stan zapalny [33].

Wiele doniesień literaturowych dotyczy wykorzystania PEEK wzmocnionego włóknami węglowymi CFR (*carbon fiber reinforced*). Rozwiązanie tego typu proponują Schwitalla i wspópr. [34] z Charité-University Medicine w Berlinie, którzy w swojej pracy porównywali właściwości tytanu, czystego PEEK oraz PEEK zawierającego ciągłe włókna węglowe w ilości 60%, przeznaczonych na implanty dentystyczne. Analiza właściwości mechanicznych wykazała, że implant z CFR-PEEK z 60-proc. udziałem włókien węglowych rozkłada naprężenia w podobny sposób jak implant tytanowy, wykazując również podobną odkształcalność [34]. Zbliżone badania zostały przeprowadzone dla CFR-PEEK o udziale włókien ciętych na poziomie 30%. W badaniach projektowano nie tylko śrubę implantu, ale również łącznik korony ze śrubą umocowaną w dziąśle. Porównano ze sobą warianty, w których wszystkie elementy wykonano z CFR-PEEK, wszystkie elementy wykonano z tytanu oraz tytanową śrubę z łącznikiem CFR-PEEK i tytanowy łącznik oraz śrubę CFR-PEEK. Wykazano, że implant w całości wykonany z CFR-PEEK oraz implant posiadający śrubę CFR-PEEK prezentowały większą koncentrację obciążenia w części szyjkowej i na kości korowej niż implanty tytanowe. Implant tytanowy rozkłada naprężenia w sposób bardziej homogeniczny w stosunku do implantu CFR-PEEK ze względu na mniejsze odkształcenie tego materiału. Wyniki te potwierdzają tezę, że zarówno rozmieszczenie, długość, jak i ilość włókien wykorzystywanych do modyfikacji PEEK ma znaczący wpływ na parametry mechaniczne całego układu [35]. Zbliżone wyniki uzyskał Neuman i wspópr. [36], porównując odporność na złamanie śrub przeznaczonych na implanty dentystyczne wykonane z tytanu, PEEK i CFR-PEEK 30%. Tytanowe śruby łączące charakteryzowały się większą odpornością na złamanie,

natomiast nie zaobserwowano statystycznie istotnej różnicy pomiędzy odpornością na złamanie śrub z PEEK i wzmocnionego 30-proc. dodatkiem włókien węglowych PEEK. Kluczowe badania w aspekcie biomateriałów kościozastępczych na bazie CFR-PEEK modyfikowanych dodatkowo ceramiką hydroksyapatytową przeprowadzili Asante i wspópr. [37]. Dokonali oni oceny cytotoksyczności tego typu układów w odniesieniu do linii komórkowej niedojrzałych osteoblastów pochodzących od myszy MC3T3-E1. Określenie bezpieczeństwa biologicznego biomateriałów jest ważne, bowiem materiały stosowane do produkcji implantów, mające kontakt z żywymi tkankami nie mogą powodować efektów toksycznych oraz reakcji alergicznych. Materiały inkubowano z MC3T3-E1 w czasie 120 h. Komórki wykazały dobrą żywotność zarówno w próbce kompozytowej z, jak i bez hydroksyapatytu, z wartością istotności na poziomie $p < 0,0001$. Wysoki wskaźnik proliferacji komórek zaobserwowany w przypadku 30-proc. CFR-PEEK przypisano chropowatości powierzchni. Zaobserwowano również wysoką adhezję komórek do powierzchni. Lepsza proliferacja w próbce z ceramiką była związana z powinowactwem komórek osteoblastycznych do tego bioaktywnego materiału. Przeprowadzona ocena wykluczyła ewentualną cytotoksyczność biomateriałów. Krätzig i wspópr. [38] z University Medical Center w Hamburgu zaproponowali innowacyjne elementy stabilizacyjne kręgosłupa wykonane z CFR-PEEK z 55-proc. udziałem włókien dla pacjentów nowotworowych wymagających ścisłej obserwacji (regularnie wykonywana tomografia komputerowa i rezonans magnetyczny), u których zastosowanie analogiczny elementów metalicznych nie jest możliwe. Fantomy śrubowe z tytanu oraz z 55-proc. CFR-PEEK osadzono w 3-proc. żelu agarozowym i poddano analizie artefaktów. Wykazano znaczące zmniejszenie artefaktów w implancie kompozytowym w porównaniu z metalicznym. Mniejsza ilość artefaktów zapewnia lepszą interpretację obrazowania kontrolnego, planowania promieniowania i bardziej precyzyjnego podawania dawki dla potencjalnego pacjenta [38]. Włókna węglowe oparte na poliakrylonitrylu (PAN) oraz oparte na produktach naftowych wykorzystano do wzmocnienia PEEK (30-proc. udział włókien), a następnie poddano ocenie monotonicznego i zmęczeniowego rozprzestrzeniania się pęknięć. Przy obciążeniu monotonicznym kompozyt z włóknami PAN wykazywał większy moduł sprężystości i wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu z niewypełnionym PEEK oraz modyfikowanym włóknami pochodzenia naftowego [39, 40]. Sandler i wspópr. [41] wykorzystali do modyfikacji nanowłókna węglowe i wykazali, że już niewielki ich dodatek (5–15%) znacząco wpływa na właściwości mechaniczne kompozytów. Lee i wspópr. [42] do modyfikacji PEEK wykorzystali włókna szklane (30%), opracowując kompozytowy materiał dentystyczny. Otrzymany przez nich implant wykazywał wytrzymałość na obciążenie statyczne i cykliczne porównywalne z maksymalną siłą zgryzu w uzębieniu przednim.

2.2.2. BIOKOMPOZYTY NA BAZIE PA

Innym termoplastycznym polimerem charakteryzującym się biokompatybilnością, a tym samym potencjałem wykorzystania

w charakterze biomateriału jest poliamid (PA). Wytwarza się z niego głównie szwy i membrany [43, 44], jednakże podejmowane są również próby komponowania kompozytów na bazie PA do zastępowania tkanek twardych. Qiao i współpr. [45] zaproponowali trójskładnikową kompozytową płytkę do zespolenia kostnych składającą się z PA, włókna szklanego oraz hydroksyapatytu o rozmiarze nanometrycznym. Przeprowadzono analizę biomechaniczną oraz ocenę bezpieczeństwa biologicznego w porównaniu z komercyjnie stosowanymi płytkami tytanowymi. Analiza biomechaniczna wykazała, że opracowany kompozyt charakteryzował się mniejszą sztywnością i wytrzymałością niż materiał metaliczny. Ocena biologiczna wykazała jednak pozytywny wpływ na proliferację i osteogenne różnicowanie mezyenchymalnych komórek macierzystych (MSCs), co było spowodowane obecnością bioaktywnej ceramiki hydroksyapatytowej w układzie. Uzyskane satysfakcjonujące wyniki były podstawą do prowadzenia dalszych badań nad kompozytem na bazie PA z włóknem szklanym i hydroksyapatytem, które obejmowały analizę biologiczną w warunkach *in vivo*. W przypadku biomateriałów badania *in vivo* na modelach zwierzęcych są ostatnim etapem poprzedzającym badania kliniczne. W charakterze modelu zwierzęcego wykorzystano białe króliki rasy nowozelandzkiej oraz psy nierasowe. Obserwacja implantu, który wszczepiono w miejscu złamanej kości, wykazała, że opracowana płytka kompozytowa wspomagala wtórny zrost z widocznym tworzeniem się kostniny. Ponadto wyniki histologiczne potwierdziły bezpieczeństwo i wykazały, że nowa kość rosta w miejscu połączenia, a zaproponowany biomateriał integrował się z natywną tkanką kostną. Uzyskane rezultaty wskazały na bardzo wysoki potencjał aplikacyjny układu [46].

2.2.3. BOKOMPOZYTY NA BAZIE PLA

Inżynieria tkankowa wykorzystuje również polimery biodegradowalne, szczególnie tam, gdzie z czasem spodziewane jest zastąpienie wypełnienia/implantu naturalną tkanką. Przykładem jest polilaktyd (PLA), który jest obiecującym biomateriałem w wielu zastosowaniach medycznych, takich jak medycyna regeneracyjna, implanty sercowo-naczyniowe, nośniki leków, terapia nowotworowa czy opatrunki do gojenia skóry, a także narzędzia oraz sprzęt medyczny [47, 48]. Jako układ do naprawy tkanek twardych zaproponowano PLA modyfikowany włóknami bazaltowymi. Włókna miały 2 mm długości, a ich udział w kompozycie wynosił 5–15%. W wyniku przeprowadzonej analizy fizykochemicznej stwierdzono, że obecność włókien znacznie poprawia właściwości mechaniczne i hydrofilowość materiału. Ponadto wykazano, że obecność włókien bazaltowych opóźnia tempo degradacji PLA. Przeprowadzono również ocenę biologiczną względem komórek osteoblastycznych wyizolowanych od szczura. Obserwacja z użyciem barwienia fluorescencyjnego wykazała, że osteoblasty dobrze rosły na kompozytach, a obrazy zaobserwowane w wyniku badania skaningową mikroskopią elek-

tronową wykazały, że osteoblasty miały tendencję do wzrostu wzdłuż osi włókien [49].

2.2.4. BOKOMPOZYTY NA BAZIE PCL

Polimerem ulegającym stopniowej degradacji w warunkach organizmu żywego jest również polikaprolakton (PCL). Jednakże czas jego degradacji jest na tyle długi, że stosuje się go na zastępowanie zarówno tkanek miękkich, jak i twardych. Sosowany jest również w tkankach nośnych organizmu w celu zwiększenia ich sztywności [50, 51]. Zbadano potencjał wykorzystania kombinacji utlenionej regenerowanej celulozy i PCL jako nowego substytutu opony twardej, potocznie twardówki, czyli jednej z opono mózgowo-rdzeniowych, która amortyzuje i ochrania mózg przed urazami mechanicznymi. Ocenie poddano gęstość, mikrostrukturę oraz moduł sprężystości przy rozciąganiu. Stwierdzono, że zarówno właściwości fizyczne, jak i mechaniczne próbek są podobne do właściwości naturalnej ludzkiej opony twardej [52].

3. PODSUMOWANIE I PERSPEKTYWY

Przeprowadzona analiza literaturowa potwierdziła, że dodatek włókien do materiałów termoplastycznych może poprawiać właściwości mechaniczne całego kompozytu. Jak zostało przedstawione, bieżący stan wiedzy proponuje cały szereg możliwości zastosowania różnych materiałów do projektowanej aplikacji zgodnie z założonymi potrzebami. Potencjalny konstruktor ma do dyspozycji materiały kompozytowe zarówno na bazie włókien naturalnych, jak i chemicznych, a także krótkich i ciągłych w połączeniu z szeroką gamą polimerów termoplastycznych do zastosowań w przemyśle i bioinżynierii.

Badania powinny być rozwinięte w kierunku pełnej oceny i charakterystyki tych materiałów pod kątem zastosowania w procesie druku 3D. Opracowana wiedza mogłaby dostarczyć wielu istotnych informacji o wpływie zastosowanych włókien i ich procentowej zawartości na parametry wytrzymałościowe końcowego detalu, ale również na zmianę wymaganych parametrów procesu druku 3D względem materiałów litych, takich jak temperatura, maksymalne prędkości lub czas chłodzenia. Informacje te stanowiłyby siłę napędową dla przyszłego rozwoju technologii, opracowania nowych materiałów oraz ich zastosowań.

Ze względu na małą powtarzalność wyników, bardzo zdyspersyfikowane metody zarówno procesu druku, jak i podejścia badawczego oraz dużą ilość czynników składowych rezultaty testów nie mogą jeszcze zostać uznane za jednoznaczne. Stąd konieczne jest dalsze badanie i usystematyzowanie warunków związanych z samym drukiem i materiałami przeznaczonymi do kompozytów w celu możliwości porównania wyników pomiędzy eksperymentami. Jednak sama wizja możliwości wytwarzania addytywnego wysokowydajnych kompozytów w sposób automatyczny staje się celem coraz większej liczby badaczy i przedsiębiorców, co może skutkować szybkimi i daleko idącymi usprawnieniami na tym polu badań.

LITERATURA

- [1] Kavad B.V., Pandey A.B., Tadavi M.V., Jakharia H.C.: A review paper on effects of drilling on glass fiber reinforced plastic. *Procedia Technol.* (14) (2014) 457–464, doi: 10.1016/j.protcy.2014.08.058.
- [2] Omar N.W.Y., Shuaib N.A., Hadi M.H.J.A., Azmi A.I.: Mechanical properties of carbon and glass fibre reinforced composites produced by additive manufacturing. A short review. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 1 (670) (2019), doi: 10.1088/1757-899X/670/1/012020.
- [3] Shahrubudin N., Lee T.C., Ramlan R.: An overview on 3D printing technology. Technological, materials, and applications. *Procedia Manuf.* (35) (2019) 1286–1296, doi: 10.1016/j.promfg.2019.06.089.
- [4] Çevik Ü., Kam M.: A review study on mechanical properties of obtained products by FDM method and metal/polymer composite filament production. *J. Nanomater.* (2020) (2020), doi: 10.1155/2020/6187149.
- [5] Caban J., Szala M., Kęsik J., Czuba Ł.: Use of 3D printing in automotive applications. *Autobusy* 6 (2017) 573–579.
- [6] Peng Y., Wu Y., Wang K., Gao G., Ahzi S.: Synergistic reinforcement of polyamide-based composites by combination of short and continuous carbon fibers via fused filament fabrication. *Compos. Struct.* September (207) (2018) 232–239, doi: 10.1016/j.compstruct.2018.09.014.
- [7] Ramamoorthy S.K., Skrifvars M., Persson A.: A review of natural fibers used in biocomposites. Plant, animal and regenerated cellulose fibers. *Polym. Rev.* 1 (55) (2015) 107–162, doi: 10.1080/15583724.2014.971124.
- [8] Karimah A., Ridho M.R., Munawar S.S., Adi D.S., Ismadi, Damayanti B., Subiyanto B., Fatriasari W., Fudholic A.: A review on natural fibers for development of eco-friendly bio-composite. Characteristics, and utilizations. *J. Mater. Res. Technol.* (13) (2021) 2442–2458, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.06.014.
- [9] George J., Sreekala M.S., Thomas S.: A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. *Polym. Eng. Sci.* 9 (41) (2001) 1471–1485, doi: 10.1002/pen.10846.
- [10] Aizenshtein E.M.: Production and use of chemical fibers in 2010. *Fibre Chem.* 6 (43) (2012) 395–405, doi: 10.1007/s10692-012-9372-1.
- [11] Frank E., Hermanutz F., Buchmeiser M.R.: Carbon fibers. Precursors, manufacturing, and properties. *Macromol. Mater. Eng.* 6 (297) (2012) 493–501, doi: 10.1002/mame.201100406.
- [12] Laredo Dos Reis J.M.: Mechanical characterization of fiber reinforced polymer concrete. *Mater. Res.* 3 (8) (2005) 357–360, doi: 10.1590/s1516-14392005000300023.
- [13] Ramesh P., Prasad B.D., Narayana K.L.: Effect of MMT clay on mechanical, thermal and barrier properties of treated alovera fiber/PLA-hybrid biocomposites. *Silicon* 7 (12) (2020) 1751–1760, doi: 10.1007/s12633-019-00275-6.
- [14] Faruk O., Bledzki A.K., Fink H.P., Sain M.: Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog. Polym. Sci.* 11 (37) (2012) 1552–1596, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003.
- [15] Dul S., Fambri L., Pegoretti A.: High-performance polyamide/carbon fiber composites for fused filament fabrication. Mechanical and functional performances. *J. Mater. Eng. Perform.* 7 (30) (2021) 5066–5085, doi: 10.1007/s11665-021-05635-1.
- [16] de Toro E.V., Sobrino J.C., Martínez A.M., Eguía V.M., Pérez J.A.: Investigation of a short carbon fibre-reinforced polyamide and comparison of two manufacturing processes. Fused deposition modelling (FDM) and polymer injection moulding (PIM). *Materials* (Basel). 3 (13) (2020), doi: 10.3390/ma13030672.
- [17] Le Duigou A., Castro M., Bevan R., Martin N.: 3D printing of wood fibre biocomposites. From mechanical to actuation functionality. *Mater. Des.* (96) (2016) 106–114, doi: 10.1016/j.matdes.2016.02.018.
- [18] Faludi G., Dora G., Imre B., Renner K., Möczö J., Pukánszky B.: PLA/lignocellulosic fiber composites. Particle characteristics, interfacial adhesion, and failure mechanism. *J. Appl. Polym. Sci.* 4 (131) (2014) 1–10, doi: 10.1002/app.39902.
- [19] Brenken B., Barocio E., Favaloro A., Kunc V., Pipes R.B.: Fused filament fabrication of fiber-reinforced polymers: A review. *Addit. Manuf.* (21) (2010) 1–16, doi: 10.1016/j.addma.2018.01.002.
- [20] Gudayu A.D., Steuernagel L., Meiners D., Gideon R.: Characterization of the dynamic mechanical properties of sisal fiber reinforced PET composites. Effect of fiber loading and fiber surface modification. *Polym. Polym. Compos.* 9 (29) (2021) S719–S728, doi: 10.1177/09673911211023032.
- [21] Sharma K., Jayaraman R.: Effect of FDM printing parameters on the properties of carbon fiber reinforced PET-G composite (2020), doi: 10.32393/csme.2020.1285.
- [22] Wu S.H., Wang F.Y., Ma C.C.M., Chang W.C., Kuo C.T., Kuan H.C., Chen W.J.: Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites. *Mater. Lett.* 6 (49) (2001) 327–333, doi: 10.1016/S0167-577X(00)00394-3.
- [23] Karsli N.G., Aytac A.: Tensile and thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites. *Compos. Part B Eng.* (51) (2013) 270–275, doi: 10.1016/j.compositesb.2013.03.023.
- [24] Matsuzaki R., Ueda M., Namiki M., Jeong T.K., Asahara H., Horiguchi K., Nakamura T., Todoroki A., Hirano Y.: Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation. *Sci. Rep.* (6) (2016) 1–7, doi: 10.1038/srep23058.
- [25] Tian X., Liu T., Yang C., Wang Q., Li D.: Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* (88) (2016) 198–205, doi: 10.1016/j.compositesa.2016.05.032.
- [26] Yang C., Tian X., Liu T., Cao Y., Li D.: 3D printing for continuous fiber reinforced thermoplastic composites. Mechanism and performance. *Rapid Prototyp. J.* 1 (23) (2017) 209–215, doi: 10.1108/RPJ-08-2015-0098.
- [27] Li N., Li Y., Liu S.: Rapid prototyping of continuous carbon fiber reinforced polylactic acid composites by 3D printing. *J. Mater. Process. Technol.* (238) (2016) 218–225, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2016.07.025.
- [28] Ma Y., Ueda M., Yokozeki T., Sugahara T., Yang Y., Hamada H.: A comparative study of the mechanical properties and failure behavior of carbon fiber/epoxy and carbon fiber/polyamide 6 unidirectional composites. *Compos. Struct.* (160) (2017) 89–99, doi: 10.1016/j.compstruct.2016.10.037.
- [29] He Q., Wang H., Fu K., Ye L.: 3D printed continuous CF/PA6 composites. Effect of microscopic voids on mechanical performance. *Compos. Sci. Technol.* (191) (2020) 108077, doi: 10.1016/j.compscitech.2020.108077.
- [30] Haleem A., Javaid M., Vaish A., Vaishya R.: Three-dimensional-printed polyether ether ketone implants for orthopedics. *Indian J. Orthop.* 2 (53) (2019) 377–379.
- [31] von Campe G., Pistracher K.: Patient specific implants (PSI). *Cranioplasty Neurosurg. Clin. Routine.* (12439) (2020) 1–9.

- [32] Gupta A., Subhas N., Primak A.N., Nittka M., Liu K.: Metal artifact reduction. Standard and advanced magnetic resonance and computed tomography techniques. *Radiol. Clin. North Am.* 3 (53) (2015) 531–547, doi: 10.1016/j.rcl.2014.12.005.
- [33] Lee M.J., Kim S., Lee S.A., Song H.T., Huh Y.M., Kim D.H., Han S.H., Suh J.S.: Overcoming artifacts from metallic orthopedic implants at high-field-strength MR imaging and multidetector CT. *Radiographics.* 3 (27) (2007) 791–803, doi: 10.1148/rq.273065087.
- [34] Schwitalla A.D., Abou-Emara M., Spintig T., Lackmann J., Müller W.D.: Finite element analysis of the biomechanical effects of PEEK dental implants on the peri-implant bone. *J. Biomech.* 1 (48) (2015) 1–7, doi: 10.1016/j.jbiomech.2014.11.017.
- [35] Sarot J.R., Contar C.M.M., Da Cruz A.C.C., De Souza Magini R.: Evaluation of the stress distribution in CFR-PEEK dental implants by the three-dimensional finite element method. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 7 (21) (2010) 2079–2085, doi: 10.1007/s10856-010-4084-7.
- [36] Neumann E.A.F., Villar C.C., França F.M.G.: Fracture resistance of abutment screws made of titanium, polyetheretherketone, and carbon fiber-reinforced polyetheretherketone. *Braz. Oral Res.* 1 (28) (2014) 1–5, doi: 10.1590/1807-3107bor-2014.vol28.0028.
- [37] Addai Asante N., Wag Y., Bakhet W., Kareem S., Owusu K.A., Hu Y., Appiah M.: Ambient temperature sulfonated carbon fiber reinforced PEEK with hydroxyapatite and reduced graphene oxide hydroxyapatite composite coating. *J. Biomed. Mater. Res. – Part B Appl. Biomater.* 12 (109) (2021) 2174–2183, doi: 10.1002/jbm.b.34865.
- [38] Krätzig T., Mende, K.C., Mohme M., Kniep H., Dreimann M., Stangenberg M., Westphal M., Gauer T., Eicker S.O.: Carbon fiber-reinforced PEEK versus titanium implants: an in vitro comparison of susceptibility artifacts in CT and MR imaging. *Neurosurg. Rev.* 4 (44) (2021) 2163–2170, doi: 10.1007/s10143-020-01384-2.
- [39] Bonnheim N., Ansari F., Regis M., Bracco P., Pruitt L.: Effect of carbon fiber type on monotonic and fatigue properties of orthopedic grade PEEK. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* (90) (2019) 484–492, doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.10.033.
- [40] Arevalo S.E., Pruitt L.A.: Nanomechanical analysis of medical grade PEEK and carbon fiber-reinforced PEEK composites. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* (111) (2020) 104008, doi: 10.1016/j.jmbbm.2020.104008.
- [41] Sandler J., Werner P., Shaffer M.S.P., Demchuk V., Altstädt V., Windle A.H.: Carbon-nanofibre-reinforced poly(ether ether ketone) composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 8 (33) (2002) 1033–1039, doi: 10.1016/S1359-835X(02)00084-2.
- [42] Lee W.T., Koak J.Y., Lim Y.J., Kim S.K., Kwon H.B., Kim M.J.: Stress shielding and fatigue limits of poly-ether-ether-ketone dental implants. *J. Biomed. Mater. Res. – Part B Appl. Biomater.* 4 (100 B) (2012) 1044–1052, doi: 10.1002/jbm.b.32669.
- [43] Abdal-Hay A., Abdelrazek Khalil K., Al-Jassir F.F., Gamal-Eldeen A.M.: Biocompatibility properties of polyamide 6/PCL blends composite textile scaffold using EA.hy926 human endothelial cells. *Biomed. Mater.* 3 (12) (2017), doi: 10.1088/1748-605X/aa6306.
- [44] Worch J.C., Weems A.C., Yu J., Arno M.C., Wilks T.R., Huckstepp R.T.R., O'Reilly R.K., Becker M.L., Dove A.P.: Elastomeric polyamide biomaterials with stereochemically tuneable mechanical properties and shape memory. *Nat. Commun.* 1 (11) (2020) 1–11, doi: 10.1038/s41467-020-16945-8.
- [45] Qiao B., Li J., Zhu Q., Guo S., Qi X., Li W., Wu J., Liu Y., Jiang D.: Bone plate composed of a ternary nano-hydroxyapatite/polyamide 66/glass fiber composite. *Biomechanical properties and biocompatibility. Int. J. Nanomedicine.* 1 (9) (2014) 1423–1432, doi: 10.2147/IJN.S57353.
- [46] Qiao B., Zhou D., Dai Z., Zhao W., Yang Q., Xu Y., Li X., Wu J., Guo S., Jiang D.: Bone plate composed of a ternary nano-hydroxyapatite/polyamide 66/glass fiber composite: biocompatibility in vivo and internal fixation for canine femur fractures. *Adv. Funct. Mater.* 22 (29) (2019) 1–9, doi: 10.1002/adfm.201808738.
- [47] DeStefano V., Khan S., Tabada A.: Applications of PLA in modern medicine. *Eng. Regen. April* (1) (2020) 76–87, doi: 10.1016/j.engreg.2020.08.002.
- [48] Ma X., Wu N., Liu P., Cui H.: Fabrication of highly efficient phenylphosphorylated chitosan bio-based flame retardants for flammable PLA biomaterial. *Carbohydr. Polym.* (287) (2022) 119317.
- [49] Chen X., Li Y., Gu N.: A novel basalt fiber-reinforced polylactic acid composite for hard tissue repair. *Biomed. Mater.* 4 (5) (2010), doi: 10.1088/1748-6041/5/4/044104.
- [50] Malikmammadov E., Tanir T.E., Kiziltay A., Hasirci V., Hasirci N.: PCL and PCL-based materials in biomedical applications. *Journal of Biomaterials Science.* 7–9 (29) (2018), doi: 10.1080/09205063.2017.1394711.
- [51] Park Y.J., Cha J.H., Bang S.I., Kim S.Y.: Clinical Application of three-dimensionally printed biomaterial polycaprolactone (PCL) in augmentation rhinoplasty. *Aesthetic Plast. Surg.* 2 (43) (2019) 437–446, doi: 10.1007/s00266-018-1280-1.
- [52] Theeranattapong T., Luangwattanawilai T., Suwanprateeb J., Suvannapruk W., Chumnarvej S., Hemstapat W.: Physical and mechanical characterizations of oxidized regenerated cellulose/polycaprolactone composite for use as a synthetic dura mater. *Key Eng. Mater.* (659) (2015) 19–23, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.659.19.

NIE ZAPOMNIJ O PRENUMERACIE INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ!
www.sigma-not.pl

prenumerata@sigma-not.pl • i.materialowa@sigma-not.pl

tel.: +48 663-311-933

Anti-corrosive coatings based on renewable raw material with the addition of nanomagnetite

Antykorozyjne powłoki na bazie surowca odnawialnego z dodatkiem nanomagnetytu

MARLENA ROGUSZEWSKA^{1, 2 *}**PAWEŁ PARZUCHOWSKI²****GABRIEL ROKICKI²****DAMIAN TKACZ¹**

ORCID: 0000-0002-5295-2420

ORCID: 0000-0002-3544-7246

ORCID: 0000-0002-1477-6235

¹PWE Technologie Sp. z o.o., ul. Elbląska 15/17, 01-747 Warszawa²Katedra Chemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,
ul. Stanisława Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

*e-mail: m.roguszevska@interia.pl

This publication presents the properties of coatings based on a renewable raw material (ricinoleic acid obtained from castor oil) and an epoxy resin. Due to the high viscosity the biobased oligoestrol, modification with oligocarbonate diols, oligoether diols and oligobutadiene terminated with hydroxyl groups was carried out. Coatings with the addition of inorganic fillers were also prepared. Nanomagnetite, a mineral belonging to spinel, one of the strongest magnetics found on earth, was added to provide anti-corrosion properties.

Keywords: anti-corrosive coatings, nanomagnetite, polyurethane coatings, hybrid materials

Przedstawiono właściwości powłok na bazie surowca odnawialnego (kwasu rycynolowego pozyskiwanego z oleju rycynowego) i żywicy epoksydowej. Ze względu na dużą lepkość takiego oligoestrolu prowadzono modyfikację za pomocą oligowęglanodiolu, oligoeterodiolu oraz oligobutadienu zakończonego grupami hydroksylowymi. Przygotowano także powłoki z dodatkiem napełniaczy nieorganicznych. W celu zapewnienia właściwości antykorozyjnych dodawano nanomagnetyt, minerał należący do spineli, jeden z najsilniejszych magnetyków występujących na ziemi.

Słowa kluczowe: antykorozyjne powłoki, nanomagnetyt, powłoki poliuretanowe, materiały hybrydowe

Korozja metali stanowi poważny problem gospodarczy. Uszkodzenia obiektów metalowych mogą prowadzić do ogromnych strat ekonomicznych, ale także zagrażać naszemu bezpieczeństwu osobistemu. Dlatego poszukiwane są nowe metody zapobiegania temu zjawisku.

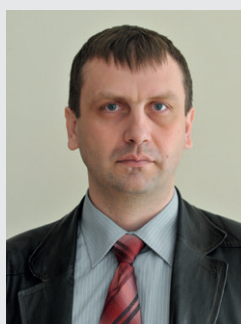
Jednym z najskuteczniejszych sposobów ochrony metalu przed korozją jest nakładanie warstw ochronnych. Zapewniają one ochronę poprzez wytworzenie fizycznej bariery pomiędzy powierzchnią metalu a środowiskiem zewnętrznym. Powłoki takie powinny charakteryzować się doskonałą adhezją do podłoża, odpornością na warunki pracy i stabilnością. Korzystne jest

również, aby zawierały w swoim składzie inhibitory korozji [1]. W dobie kryzysu klimatycznego i malejących zasobów kopalnych wymagane jest również, aby do ich produkcji stosowane były surowce odnawialne.

Aby sprostać temu wyzwaniu, w pracy zaproponowano wykorzystanie wewnętrznie plastyfikowanych polioli otrzymanych w reakcji grup epoksydowych z kwasami karboksylowymi pochodzenia naturalnego (kwas rycynolowy) oraz oligowęglanodiolu (otrzymywanych z udziałem CO₂) w procesie wytwarzania antykorozyjnych powłok poliuretanowych. Jako materiały odniesienia użyto klasyczne oligoeterole.



Mgr inż. Marlena ROGUSZEWSKA w roku 2016 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Od 2010 r. jest doktorantką w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów na tym samym wydziale. Specjalność – polimery funkcjonalne.



Prof. dr hab. inż. Paweł G. PARZUCHOWSKI w roku 1996 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. W 1999 r. uzyskał stopień doktora, a w 2011 r. stopień doktora habilitowanego na tym samym wydziale. W 2018 r. otrzymał tytuł profesora nauk chemicznych. Od 2018 r. jest kierownikiem Katedry Chemii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym PW. Specjalność – chemia i technologia polimerów, badania z obszaru syntezy i charakteryzacji nowych materiałów polimerowych, ze szczególnym uwzględnieniem problematyki zastosowań biomedycznych i biodegradowalności, recyklingu i wykorzystania surowców odnawialnych.

Oleje roślinne od lat są używane w syntezie materiałów polimerowych, w tym materiałów powłokowych. Do najczęściej stosowanych surowców odnawialnych należą olej sojowy i rzepakowy, a także olej rycynowy posiadający w łańcuchu podstawnik hydroksylowy [2]. Alternatywą dla olejów roślinnych są dostępne od niedawna pochodne ditlenku węgla, takie jak oligowęglany. Otrzymywane są one w procesie transestryfikacji prostych węglanów organicznych (węglan dimetylu, węglan etylenu, węglan propylenu) i małowartościowych dioli. Proste węglany zaś otrzymuje się pośrednio lub bezpośrednio z ditlenku węgla [3]. Ze względu na stosunkowo niewielką skalę produkcji nie można mówić o ograniczeniu efektu cieplarnianego przez pozyskiwanie ditlenku węgla z atmosfery do syntezy materiałów polimerowych, jednak jest to dobry krok w kierunku technologii przyjaznych środowisku.

W celu zapewnienia odpowiedniej adhezji do betonu, stali i metali jako materiał wyjściowy w syntezie polioliu wykorzystano żywice epoksydowe. Żywice epoksydowe są powszechnie stosowane jako materiał ochronny, lecz charakteryzują się dużą kruchością. Aby uniknąć tego problemu, żywicę epoksydową Epidian 5 poddano reakcji z kwasem rycynolowym, będącym pochodną oleju rycynowego (surowca odnawialnego), który następnie użyto w kompozycjach z dostępnymi handlowo polioliami oraz polimerycznym MDI. W rezultacie otrzymano hybrydowe epoksydowo-uretanowe materiały powłokowe, które poddano charakteryzacji. Aby zapewnić właściwości antykorozyjne dodawano zoptymalizowaną w ramach wcześniejszych badań ilość pigmentu antykorozyjnego – nanomagnetytu ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

W przypadku materiałów poliuretanowych istnieje możliwość dużej ingerencji w ich właściwości poprzez odpowiedni dobór lub modyfikację polioli. Najczęściej stosowanymi polioli są polieterole. Uzyskane z nich powłoki charakteryzuje elastyczność, lecz brak im odporności na czynniki utleniające. Równie często stosowane są oligomeryczne pochodne estrowe, tzw. poliesterodiele. Ich główną wadą jest brak odporności na hydrolizę [4, 5].

Zastosowanie nowej grupy polioli z grupy oligowęglanów (oligowęglanodiol) pozwala otrzymać warstwy o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych i dużej odporności na hydrolizę oraz utlenianie [6, 7]. Ze względu na hydrofobowy charakter, brak rozgałęzień łańcucha i elastyczność nowego polioli oraz unikalne właściwości oligowęglanodiol spodziewano się uzyskać powłoki antykorozyjne o bardzo dobrych właściwościach.

1. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1.1. SUROWCE

Kwas rycynolowy otrzymano z oleju rycynowego (Sigma-Aldrich) w procesie hydrolizy, żywicę epoksydową Epidian 5 i 6 zakupiono w firmie Ciech Sarzyna, bromek heksadecylotrimetyloamoniowy w Carl Roth GmbH, glikole oligo(oksypropylenowe) PPG1 i PPG2 o średniej masie molowej odpowiednio ok. 1000 g/mol i ok. 2000 g/mol (Rokopol D1002 i D2002) w PCC Rokita SA, diole oligo(węglanu heksametylenu-co-pentametylenu) (OWHP1 i OWHP2) o średniej masie molowej odpowiednio ok. 1000 g/mol i ok. 2000 g/mol (Eternacolle PH100 i PH200) w UBE Industries Ltd., diole oligo(węglanu heksametylenu) (OWH1 i OWH2) o średniej masie molowej odpowiednio ok. 1000 g/mol i ok. 2000 g/mol (Eternacolle UH100 i UH200) także w UBE Industries Ltd., polimeryczny 4,4'-diizocyjanian difenylometylenu (pMDI) (Desmodur VKS 20) w Covestro AG, węglan wapnia (CaCO_3) w Sigma-Aldrich, nanomagnetyt (Fe_3O_4) i sadzę w Fischer Chemicals AG, dilaurynian dibutylocyny(IV) (DBTDL) w Merck KGaA, oligobutadien zakończony grupami hydroksylowymi (HTPB) o masie molowej ok. 2800 g/mol (HTPB R-45HTLO) w Cray Valley, a toluen (cz.d.a.) w POCh.

1.2. METODYKA BADAŃ

1.2.1. SYNTEZA OLIGOESTROLU (OEs) PRZY UŻYCIU KATALIZATORA W POSTACI SOLI AMONIOWEJ

Syntezę oligoestrolu (OEs) prowadzono w analogiczny sposób jak w publikacji [8]. Tym razem jako katalizator zastosowano bromek heksadecylotrimetyloamoniowy.

1.2.2. MODYFIKOWANIE CZTEROFUNKCYJNEGO OLIGOESTROLU KOMERCYJNYMI OLIGOWĘGLANODIOLAMI, OLIGOETEROLAMI LUB OLIGOBUTADIENEM

Do naczynia odważano oligoestrol (OEs) oraz modyfikator (diol oligo(węglanu heksametylenu-co-pentametylenu) (OWHP1 i OWHP2), diol oligo(węglanu heksametylenu) (OWH1 i OWH2), glikole oligo(oksypropylenowe) (PPG1 i PPG2) oraz oligobutadien zakończony grupami hydroksylowymi (HTPB)) i energicznie mieszano, aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Następnie dodawano polimeryczny 4,4'-diizocyjanian difenylometylenu (pMDI), mieszano aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny, po czym



Prof. dr hab. inż. Gabriel ROKICKI w roku 1971 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. W 1978 r. uzyskał stopień doktora, a w 1989 r. stopień doktora habilitowanego na tym samym wydziale. W 2001 r. otrzymał tytuł profesora nauk chemicznych. Pracuje na Wydziale Chemicznym PW. Specjalność – chemia i technologia polimerów, w tym wykorzystanie tanich i łatwo dostępnych monomerów, takich jak CO_2 i cykliczne węglany w wytwarzaniu i modyfikacji polimerów.



Inż. Damian TKACZ w roku 2014 ukończył studia I stopnia na Wydziale Zarządzania Politechniki Warszawskiej. Od 2018 r. jest prezesem spółki PWE Technologie, która działa na rzecz w pogłębienie relacji nauki z przemysłem.

dodawano 0,025 g (3,96 μmol) katalizatora (10-proc. roztwór dilaurynianu dibutylocyny(IV) w toluenie).

1.2.3. POMIARY LEPKOŚCI

Krzywe lepkości dla oligoestrolu wykonano, używając reometru rotacyjnego Kinexus Pro firmy Malvern Instruments, z układem płytka–płytką, z płytką o średnicy 20 mm (wysokość szczeliny pomiarowej 0,5 mm, zakres szybkości ścinania 0,1 500 s^{-1} , czas badania 25 min, temp. 25°C, 10 punktów na dekadę).

1.2.4. ODPORNOŚĆ NA ZARYSOWANIE

Badanie odporności na zarysowanie wykonano w Laboratorium Badań Właściwości Powłok i Materiałów Lakierowych LB-3 w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie przyrządem Clemena, model 30000M001 (o napędzie ręcznym), średnica rysika 0,5 mm [9]. Dokonano oceny wzrokowej pod 4-krotnym powiększeniem ze skorygowaną zdolnością normalnego widzenia. Wynik podano w gramach. Badanie wykonano w temp. 24°C i wilgotności względnej 50%.

1.2.5. PRÓBA ZGINANIA (ELASTYCZNOŚĆ)

Oznaczanie odporności na zginanie na sworzniu cylindrycznym (ujęte w skrócie w wynikach jako „Próba zginania”) zostało wykonane na sworzniach o średnicach: 32, 19, 15, 10, 7, 5 i 3 mm [10]. Wizualnie oceniano, przy którym sworzniu powłoka uległa uszkodzeniu.

1.2.6. WŁAŚCIWOŚCI ANTYKOROZYJNE

Właściwości antykorozyjne badano w Laboratorium Badań Właściwości Powłok i Materiałów Lakierowych LB-3 w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie. Badania wykonano za pomocą urządzenia Autolab GGSTA20 [11]. Wynik podano $\Omega \cdot \text{cm}$.

1.3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W celu obniżenia lepkości czterofunkcyjnego oligoestrolu otrzymanego w wyniku reakcji addycji kwasu rycynolowego do małowiskotowej żywicy epoksydowej przeprowadzono fizycz-

ną modyfikację za pomocą oligowęglanodiolu (liniowego diolu oligo(węglanu heksametyleno-co-pentametyleno) (OWHP1)), oligoeterolu (glikolu oligo(oksypropylenowego) (PPG1)) oraz oligobutadienu zakończonego grupami hydroksylowymi (HTPB). Badano wpływ modyfikacji na lepkość otrzymywanego składnika oligomerolowego. Dane dotyczące lepkości dla poszczególnych modyfikacji przedstawiono w tabeli 1.

Jak się można było spodziewać, największe zmiany w lepkości składnika oligomerolowego złożonego z czterofunkcyjnego oligoestrolu i modyfikatora zaobserwowano w przypadku dodatku glikolu oligo(oksypropylenowego) (PPG1). Jest to składnik o najmniejszej lepkości spośród badanych modyfikatorów (ok. 0,15 Pa·s). Najmniejszy spadek lepkości zaobserwowano przy modyfikacji za pomocą diolu oligo(węglanu heksametyleno-co-pentametyleno) (OWHP1), który był modyfikatorem o największej lepkości spośród badanych (ok. 0,63 Pa·s). Oligobutadien (HTPB) miał lepkość ok. 0,42 Pa·s. Największe różnice zaobserwowano przy 30% mas. modyfikatora: najmniejszą lepkość (4,6 Pa·s) miał składnik oligomerolowy z PPG1, ponad 2-krotnie większą lepkość (11,0 Pa·s) wykazywał oligoestrol z oligobutadienem (HTPB), a największą lepkością (14,2 Pa·s) charakteryzował się składnik oligomerolowy modyfikowany oligowęglanodiolem (OWHP1).

W celu obniżenia gęstości usieciowania gotowego poliuretanu, a także poprawy właściwości mechanicznych czterofunkcyjny oligoestrol (OEs) modyfikowano fizycznie liniowymi oligowęglanodiolami: diolami oligo(węglanu heksametyleno-co-pentametylenowego) (OWHP) o masach molowych ok. 1000 i 2000 g/mol, diolami oligo(węglanu heksametylenowego) (OWH) o masach molowych ok. 1000 i 2000 g/mol, a także glikolami oligo(oksypropylenowymi) (PPG) o masach molowych ok. 1000 i 2000 g/mol oraz oligobutadienem zakończonym grupami hydroksylowymi (HTPB) o masie molowej ok. 2800 g/mol. Do oligoestrolu dodawano odpowiedni modyfikator, mieszano do momentu uzyskania jednorodnej mieszaniny, a następnie dodawano polimeryczny 4,4'-diizocyjanian difenylometylenu (pMDI) i katalizator w postaci dilaurynianu dibutylocyny(IV).

Badania twardości powłok wykonywano za pomocą waha-
dła Königa. Twardość Königa określa stosunek czasu zanikania

Table 1. Viscosities of oligoestrol mixtures modified with oligo(hexamethylene-co-pentamethylene carbonate) diol (OWHP1), oligo(oxypropylene glycol) (PPG1) and oligobutadiene terminated with hydroxyl groups (HTPB); the viscosity of the unmodified oligoestrol was 30,8 Pa·s

Tabela 1. Lepkości mieszanin oligoestrolu z modyfikatorami: diolem oligo(węglanu heksametyleno-co-pentametyleno) (OWHP1), glikolem oligo(oksypropylenowym) (PPG1) oraz oligobutadienem zakończonym grupami hydroksylowymi (HTPB); lepkość niemodyfikowanego oligoestrolu wynosiła 30,8 Pa·s

Ilość OWHP1, % mas.	Lepkość, Pa·s	Ilość PPG1, % mas.	Lepkość, Pa·s	Ilość HTPB, % mas.	Lepkość, Pa·s
5	27,1	5	20,0	5	24,2
10	22,7	10	14,8	10	20,8
20	16,8	15	11,4	15	17,2
30	14,2	20	8,5	20	14,9
40	12,1	25	5,6	25	12,1
50	10,0	30	4,6	30	11,0

Table 2. Results of hardness, scratch resistance and bending tests of oligoestrol-based coatings (OEs) modified with oligocarbonate diol, oligoetherol and oligobutadiene terminated with OH groups

Tabela 2. Wyniki badań twardości, odporności na zarysowanie oraz próby zginania powłok na bazie oligoestrolu (OEs) modyfikowanego za pomocą oligowęglanodiolu, oligoeteroli i oligobutadienu zakończonego grupami OH

Powłoka	Twardość Königa	Odporność na zarysowanie w zależności od przyłożonego obciążenia	Warstwa 60 µm – średnica sworznia, na którym doszło do uszkodzenia powłoki, mm
OEs	0,73	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – zarysowanie	15
10% mas. OWHP1	0,52	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – zarysowanie	3
30% mas. OWHP1	0,44	1000 g – niewielkie zarysowanie	-
50% mas. OWHP1	0,27	1000 g – niewielkie zarysowanie	-
10% mas. OWHP2	0,62	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – zarysowanie	5
30% mas. OWHP2	0,48	1000 g – niewielkie zarysowanie	-
50% mas. OWHP2	0,33	1000 g – niewielkie zarysowanie	-
10% mas. OWH1	0,67	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – zarysowanie	7
30% mas. OWH1	0,43	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – zarysowanie	5
50% mas. OWH1	0,31	1000 g – niewielkie zarysowanie	3
10% mas. OWH2	0,70	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – zarysowanie	5
30% mas. OWH2	0,53	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – niewielkie zarysowanie	-
50% mas. OWH2*	0,34	1000 g – niewielkie zarysowanie	-
10% mas. PPG1	0,54	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – zarysowanie	10
20% mas. PPG1	0,37	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – niewielkie zarysowanie	7
30% mas. PPG1	0,23	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – niewielkie zarysowanie	5
10% mas. PPG2	0,58	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – zarysowanie	10
20% mas. PPG2	0,41	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – niewielkie zarysowanie	5
30% mas. PPG2	0,29	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – niewielkie zarysowanie	3
10% mas. HTPB	0,63	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – niewielkie zarysowanie	7
20% mas. HTPB	0,47	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – niewielkie zarysowanie	5
30% mas. HTPB**	0,30	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – niewielkie zarysowanie	-

* najbardziej elastyczna z badanych powłok, bardzo dobra adhezja do miedzi

** sztywniejsza niż powłoki z OWHP2, bardzo dobra adhezja do miedzi

wahań wahadła, w którym punkt podparcia znajduje się na powierzchni badanej powłoki, do czasu zaniku wahań wahadła, gdzie punkt podparcia znajduje się na wzorcowej płytce szklanej.

Odporność na zarysowanie określano wizualnie. Wynik doświadczenia przedstawiono jako opis wyglądu próbki powłoki po zarysowaniu rysikiem dociskany obciążeniem o różnej masie (500, 750 i 1000 g).

W celu zbadania elastyczności powłok przeprowadzono próbę zginania powłoki na sworzniach cylindrycznych o średnicach 3–32 mm. Zgiętą płytkę sprawdzano wizualnie. Określano średnicę pierwszego (najmniejszego) sworznia, przy którym powłoka pękała i/lub odstawała od podłoża. Wyniki z wykonanych badań zestawiono w tabeli 2.

Modyfikacja oligoestrolu za pomocą oligowęglanodiolu, oligoeteroli i oligobutadienu powodowała zwiększenie odporności na zarysowanie i zginanie (elastyczność) wytwarzanych powłok. Największą odpornością na zarysowanie oraz elastycznością charakteryzowały się powłoki, w których do modyfikacji oligoestrolu użyto diol oligo(węglanu heksametylenu-co-pentametylenu) (OWHP2). Dodatkowo powłoka ta charakteryzowała się najlepszą adhezją do podłoża (miedziana płytka) ze wszystkich badanych powłok. Nawet po zgięciu na najmniejszym sworzniu nie odstawała od podłoża. Wyniki uzyskane dla powłok na bazie oligobutadienu jako modyfikatora oligoestrolu są zbliżone do wyników powłok na bazie oligoestrolu modyfikowanego diolem oligo(węglanu heksametylenu-co-pentametylenu) (OWHP2).

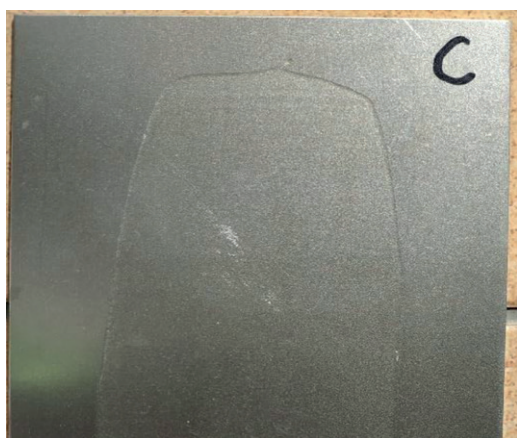


Fig. 1. Photographs of the C and D coating samples before tests

Rys. 1. Zdjęcia próbek powłok C i D przed badaniami

Table 3. Results of hardness, scratch resistance and bending tests of A–J coatings
Tabela 3. Wyniki badań twardości, odporności na zarysowanie oraz próby zginania powłok A–J

Indeks powłoki	Odporność na zarysowanie w zależności od przyłożonego obciążenia	Warstwa 70 μm – średnica sworzni, na którym doszło do uszkodzenia powłoki, mm
A	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – zarysowanie	15
B	500 g – niewielkie zarysowanie 750 g – zarysowanie 1000 g – duże zarysowanie	19
C*	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – niewielkie zarysowanie	7
D	500 g – niewielkie zarysowanie 750 g – zarysowanie 1000 g – duże zarysowanie	19
E*	1000 g – niewielkie zarysowanie	-
F	750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – duże zarysowanie	-
G*	brak zarysowań	-
H	500 g – niewielkie zarysowanie 750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – zarysowanie	-
I*	brak zarysowań	-
J	500 g – niewielkie zarysowanie 750 g – niewielkie zarysowanie 1000 g – zarysowanie	-

* powłoki o najlepszej odporności na zginanie

Jak przypuszczano, wraz ze wzrostem zawartości oligowę-glanodioli w mieszaninie oligomeroli zwiększała się elastyczność i przyczepność do podłoża powłok na bazie modyfikowanego oligoestrolu.

Najgorsze właściwości ze wszystkich badanych powłok wykazywały te na bazie oligoestrolu modyfikowanego glikolem oligo(oksypropylenowym) o średniej masie molowej 1000 g/mol (PPG1). Modyfikacja oligoestrolu glikolem oligo(oksypropylenowym) o dłuższym łańcuchu (o średniej masie molowej ok. 2000 g/mol, PPG2) wpłynęła na niewielką poprawę właściwości powłok otrzymywanych na ich bazie w porównaniu z tymi z PPG1. Właściwości tych powłok są zbliżone do powłok na bazie oligoestrolu modyfikowanego diolem oligo(węglanu heksametylenu) (OWH1).

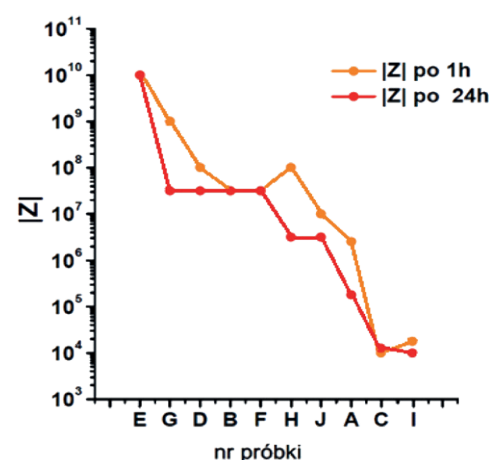


Fig. 2. Electrochemical corrosion test results (impedance modulus at 0.01 Hz for the tested coatings); the points have been linked in order to make it easier to observe the differences in impedance modulus values between the coatings (after 1 and 24 h)
Rys. 2. Wyniki badań korozji elektrochemicznej (moduł impedancji przy częstotliwości 0,01 Hz dla badanych powłok); punkty połączono w celu łatwiejszej obserwacji różnic w wartościach modułów impedancji między powłokami (po 1 i 24 h)

Table 4. Data on the tested A–J coating

Tabela 4. Dane dotyczące badanych powłok A–J

Indeks powłoki	Zawartość składników w mieszaninie oligomeroli, % mas.			Napełniacze nieorganiczne
	OE	OWHP2	PPG1	
A	100	-	-	-
B	100	-	-	+
C	80	-	20	-
D	80	-	20	+
E	70	30	-	-
F	70	30	-	+
G	35	50	15	-
H	35	50	15	+
I	60	25	15	-
J	60	25	15	+

Najlepsze właściwości ze wszystkich badanych powłok pod względem odporności na zarysowanie i zginanie (elastyczność) wykazywały powłoki na bazie oligoestrolu modyfikowanego diolem oligo(węglanu heksametyleno-co-pentametylenu) (OWHP2). Modyfikator ten został wybrany do dalszych badań.

Przeprowadzono także badania właściwości fizykomechanicznych i antykorozyjnych powłok epoksydowo-poliuretanowych z napełniaczami nieorganicznymi. W ramach tego etapu badań wytwarzano powłoki epoksydowo-poliuretanowe na bazie oligoestrolu modyfikowanego za pomocą oligowęglanodiolu OWHP2 z oligoeterolem PPG1 i z dodatkami napełniaczy nieorganicznych, tj. węglan wapnia (CaCO_3), nanomagnetyt (Fe_3O_4) oraz sadza. Napełniacze nieorganiczne dodawane były w łącznej ilości 20% mas. (powłoki B, D, F, H, J). Węglan wapnia (CaCO_3) i nanomagnetyt (Fe_3O_4) były dodawane w ilości po 30% mas., a sadza stanowiła 20% mas. całości mieszaniny napełniaczy nieorganicznych.

Nałożone powłoki miały średnią grubość ok. 70 μm . Powłoka A była próbką referencyjną (niemodyfikowany oligoestrol). Przygotowane powłoki badano pod względem odporności na zarysowanie, elastyczności (próby zginania powłoki na sworzniach cylindrycznych) oraz właściwości antykorozyjnych (badania elektrochemiczne). Zdjęcia powłok C i D przedstawiono na rys. 1. Wyniki badań zamieszczono w tabeli 3 i na rys. 2. W tabeli 4 zebrano informacje dotyczące badanych powłok.

Próbki G i I (powłoki na bazie oligoestrolu modyfikowanego oligowęglanodiolem z dodatkiem oligoeterolu, o zawartości OWHP2 odpowiednio 50 i 25% mas.) nie wykazywały widocznych uszkodzeń po przeprowadzonym badaniu. Próbki E i C (powłoki na bazie oligoestrolu modyfikowanego odpowiednio oligowęglanodiolem i oligoeterolem) wykazywały ledwie widoczne, niewielkie zarysowania.

Biorąc pod uwagę odporność na zarysowanie, próbki G i I wykazywały największą odporność. Niewiele ustępowały im próbki C i E. W wyniku przeprowadzonego badania, na pozostałych próbkach powstały większe zniszczenia.

Najmniejszą elastycznością charakteryzowały się powłoki B i D (próbka referencyjna i oligoestrol modyfikowany oligoeterolem, zawierające napełniacze nieorganiczne). W przypadku tych powłok spękanie powłoki sięgało podłoża i doprowadziło również do jej odspojenia się od podłoża. Największą elastyczność miały powłoki E–J (wszystkie na bazie oligoestrolu modyfikowanego oligowęglanodiolem, różniące się zawartością OWHP1 w mieszaninie oligomeroli i dodatkiem plastyfikatora PPG1 w czterech ostatnich (G–J)), a także napełniaczy nieorganicznych w powłokach F, H, J. Powłoki te przeszły badanie, nie wykazując żadnych zniszczeń. Nawet po zgięciu na najmniejszym sworzniu powłoki te nie odstawały od podłoża.

Sprawdzano także odporność na korozję otrzymanych powłok poprzez badania elektrochemiczne z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). EIS to metoda badawcza, która polega na zaburzeniu układu (w tym wypadku pary powłoka-podłoże stalowe) sygnałem elektrycznym i obserwacji uzyskanej odpowiedzi. Im większa wartość modułu impedancji ($|Z|$), tym lepsze właściwości antykorozyjne. Dobrą odporność na korozję wykazywały próbki, w których $|Z| > 10^7$.

Badania elektrochemiczne wykazały dobrą odporność korozyjną próbek E, G, D, B, F (E – powłoki na bazie oligoestrolu modyfikowanego oligowęglanodiolem, F – powłoki z dodatkiem napełniaczy nieorganicznych, G – powłoki z dodatkiem oligoeterolu, D – oligoestrol modyfikowany oligoeterolem z dodatkiem napełniaczy nieorganicznych oraz B – oligoestrol z napełniaczami nieorganicznymi). Ich wartość modułu impedancji przekroczyła 10^7 . Próbka E uzyskała w badaniu najlepsze wyniki (moduł impedancji na poziomie 10^{10}), co wskazuje na najlepsze właściwości antykorozyjne. Z próbek z napełniaczami nieorganicznymi najlepszą odporność na korozję wykazywała próbka F.

2. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Fizyczna modyfikacja czterofunkcyjnych oligoestrolu na bazie kwasu rycynolowego i żywicy epoksydowej za pomocą oligoeteroli, oligowęglanodiolu czy oligobutadienu (najkorzystniej diolu oligo(węglanu heksametyleno-co-pentametylenu) o średniej masie molowej ok. 2000 g/mol OWHP2) i reakcja z polimerycznym 4,4'-diizocyjanianem difenylometylenu (pMDI) pozwala na otrzymanie materiału o charakterze hybrydowym (epoksydowo-poliuretanowym), o bardzo dobrej wytrzymałości mechanicznej, adhezji i elastyczności. Tego typu modyfikacja powoduje obniżenie lepkości oligoestrolu oraz gęstości usieciowania finalnego materiału epoksydowo-poliuretanowego, a także zwiększenie odporności na zarysowanie i elastyczności wytwarzanych powłok. Dodatek nanomagnetytu (Fe_3O_4) pozwolił na uzyskanie powłok o dobrej odporności na korozję.

Prace realizowano w ramach projektu pt. „Opracowanie powłoki antykorozyjnej stworzonej z hybrydowego materiału epoksydowo-poliuretanowego” współfinansowanego z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Mazowieckiego na lata 2014–2020 (RPMA.01.02.00-14-5686/16).

LITERATURA

- [1] Dariva C.G., Galio A.F.: Corrosion inhibitors. Principles, mechanisms and applications in developments in corrosion protection. W: Developments in corrosion protection, Aliofkhaezrai M. (eds.). InTech (2014) 365–380.
- [2] Petrović Z.S.: Polym. Rev. 1 (48) (2008) 109.
- [3] Tomczyk K.M., Pawłowski P., Parzuchowski P.G., Rokicki G.: Chemik 64 (2010) 289–293.
- [4] Michael S.: Szycher's handbook of polyurethanes, t. 37, CRC Press (1999).
- [5] Janik H., Sienkiewicz M., Kucinska-Lipka J.: Polyurethanes. W: Handbook of thermoset plastics, Dodiuk H., Goodman S.H. (eds.). William Andrew (2014) 253–295.
- [6] Gomez C.M., Gutierrez D., Asensio M., Costa V., Nohales A.: Elastomers Plast. 49 (2017) 77–95.
- [7] Costa V., Nohales A., Félix P., Guillem C., Gutiérrez D., Gómez C.M.: J. Appl. Polym. Sci. 132 (2015) 1–10.
- [8] Roguszevska M., Parzuchowski P., Rokicki G.: Przemysł Chemiczny 1 (99) (2020) 78–80.
- [9] PN-EN ISO 1518-1:2011, Farby i lakiery. Oznaczanie odporności na zarysowanie. Cz. 1. Metoda stałego obciążenia.
- [10] PN-EN ISO 1519:2012. Farby i lakiery. Próba zginania (sworzeń cylindryczny).
- [11] PN-EN ISO 16773:2009, Farby i lakiery. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS)



Eco-friendly alternative disposal through the pyrolysis process of meat and bone meal

A.M. Zaharioiu, C. Șandru, E.I. Ionete, F. Marin, R.E. Ionete, A. Soare, M. Constantinescu, F. Bucura, V.-C. Niculescu

Materials 2022, **15**, nr 19, 6593, <https://doi.org/10.3390/ma15196593>

The capitalization of agri-food waste is essential for the sustainability of a circular economy. This work focuses on a solution to eliminate such waste, meat and bone meal (MBM), which is produced in large quantities by the food industry and is prohibited for use as animal feed under the European directives. Therefore, with the focus of converting waste to energy, the catalytic pyrolysis of MBM in the presence of mesoporous silica nanocatalysts (SBA-3 and SBA-16 materials and metallic derivatives) was investigated in a home-made reactor for the production of renewable energy. The mesoporous silica materials were synthesized using relatively simple methods and then characterized in order to determine their morpho-structural characteristics. The MBM pyrolysis behavior under different experimental conditions was examined in detail, both in the presence and absence of the new catalysts. The resulting MBM-based pyrolysis products, MBMPYOILs and MBMPYGASs, were also assessed as potential alternative fuels, highlighting comparable energy values to conventional fuels. The outcomes of this investigation offer a potential pathway to the clean production of gas and oil, thus promoting the high-grade utilization of MBM waste.

Effect of graphene oxide addition on the anticorrosion properties of the phosphate coatings in neutral and acidic aqueous media

V.A. Bautin, I.V. Bardin, A.R. Kvaratskheliya, S.V. Yashchuk, E.V. Hristoforou

Materials 2022, **15**, nr 19, 6588, <https://doi.org/10.3390/ma15196588>

Graphene oxide (GO) is an advanced additive improving the properties of various types of coatings and intensifying the deposition process. In this work, GO is used as an additive to the traditional phosphating solution of the widely used Russian low-carbon steel 08YU (DC04). The anticorrosion properties of the obtained phosphate coatings were investigated in neutral (0.5 M NaCl) and acidified (0.1 M Na_2SO_4 + 0.02 M H_2SO_4) aqueous solutions. Increasing the GO concentration in the phosphating solution to 0.3 g/L was found to improve the anticorrosion properties of the phosphate coatings in neutral NaCl solutions. At the

same time, in acidified Na_2SO_4 solutions, the corrosion rate of 08YU steel with phosphate coatings increased as a function of the GO concentration. It is assumed that a possible reason for various corrosive behavior is the influence of the GO plates distributed in the coating on the rate of the oxygen or hydrogen reduction reactions.

Critical shape for the growth of grain boundary twin embryos in Mg and Mg alloys. Crystal plasticity modeling

Y. Su, M.A. Kumar, I.J. Beyerlein

Alloys 2022, **1**, nr 2, 212–231, <https://doi.org/10.3390/alloys1020013>

Application of polycrystalline hexagonal close packed (HCP) metals in engineering designs has been constrained by their anisotropic responses due to twinning and limited plasticity. In deformation, twins most often initiate at grain boundaries (GBs), and thicken and propagate across the grain. In this work, the GB twin embryos in Mg and Mg alloys, and the conditions that influence their propagation are investigated. Using a micromechanical crystal plasticity model, the role of embryo shape on the driving forces prevailing at the embryo boundaries that could support its expansion is studied. The modeled embryos are either planar, extending more in the shear direction than normal to the twin plane, or equiaxed. Results show that the thinner the embryo, the greater the driving forces for both thickening and forward propagation. Alloys with low prismatic-to-basal critical resolved shear stress (CRSS) ratios promote embryo thickening and large CRSS values for the slip mode that primarily accommodates the twin shear encourage propagation. The neighboring grains with orientations that enable local accommodation of the embryo twin shear by pyramidal slip promote forward propagation but have little effect on thickening. When two like embryos lie along the same GB, their paired interaction promotes forward propagation but hinders thickening.

Linking powder properties, printing parameters, post-processing methods, and fatigue properties in additive manufacturing of Al-Si10Mg

R. Pal, A. Basak

Alloys 2022, **1**(2), 149–179; <https://doi.org/10.3390/alloys1020010>

Additive manufacturing (AM) of metals can be broadly accomplished via two defined technologies: powder bed fusion and directed energy

deposition. During AM fabrication, the melted feedstock material experiences fast thermal cycling due to the layer-by-layer deposition process resulting in microstructures and properties that are drastically different from the traditionally manufactured parts. For AM to become a viable process for fabricating critical components made of high-performance structural alloys, such as AlSi10Mg, a comprehensive understanding is required toward developing the process-structure-property relationships prevalent in AM. AlSi10Mg, with its good castability, strength, hardness, and dynamic properties, is typically used to fabricate structural components that are required to withstand high loads. This alloy has been consolidated predominantly by the laser powder bed fusion (L-PBF) method and several critical mechanical properties, such as fatigue, have been reported to date. This article, first, summarizes the as-deposited and heat-treated microstructures of AlSi10Mg specimens fabricated by L-PBF. Then, the article discusses the linkages among the feedstock properties, printing parameters, specimen geometry, post-processing techniques, and fatigue properties. This discussion is followed by a section on the fatigue life prediction of AlSi10Mg specimens using computational modeling. Finally, the article identifies critical research gaps and pinpoints future research opportunities.

Effect of tin addition on the degradability and corrosion properties of a new Zn-1.0 wt. % Mg alloy

Z. Long, H. Lang, J. Ou

Arch. Metall. Mater. 2022, **67**, nr 4, 1209–1216, <https://doi.org/10.24425/amm.2022.141044>

In this study, to investigate effects of tin addition on the microstructures and corrosion properties, Zn-1Mg-xSn ($x = 1.0, 2.0$ and 5.0 wt. %) ternary zinc alloys were prepared. The experimental results indicated that the Zn-1Mg-2.0 wt. % Sn alloy has the better mechanical properties compared with pure zinc and Zn-1Mg alloy. The tensile strength of the alloy material is 173.2 ± 3.7 MPa, the yield strength is 120.7 ± 2.4 MPa, the elongation is $5.64 \pm 0.08\%$ and the hardness is 76.9 ± 0.8 HV. The average degradation rate of the alloys immersion in SBF solution for 60 days is 0.16 ± 0.03 mm/year, and the Zn-1Mg-2.0 wt. % Sn alloy hemolysis rate is only $0.81 \pm 0.02\%$. It is confirmed that the addition of tin is effective to improve the mechanical properties and degradation of Zn-1Mg alloy. It may be a candidate of the clinical application requirements of the degradable implant materials in orthopedics.

Influence of the addition of sialon and aluminum nitride fillers on the photocuring process of polymer coatings

M. Robakowska, Ł. Gierz, P. Mayer, K. Szcześniak, A. Marcinkowska, A. Lewandowska, P. Gajewski

Coatings 2022, **12**, nr 10, 1389, <https://doi.org/10.3390/coatings12101389>

This article presents the results of a study on polymer coatings containing poly ethoxylated bisphenol A diacrylate (Bis-AEA10) with aluminum silicon nitride oxide (Sialon) and aluminum nitride (AlN). The polymer coatings were obtained by the photopolymerization technique. Investigations were carried out to determine the effect of the AlN and Sialon content on the UV-curing kinetics, as well as on the mechani-

cal (hardness), thermal (T_g , thermal stability), physicochemical (water contact angle), and structural properties of the polymer coatings. Polymerization rates were characterized as functions of double-bond conversion using the photo-Differential Scanning Calorimetry technique (photo-DSC). The results obtained showed that a small addition of sialon filler (3–5 wt. %) to Bis-AEA10 increases the photopolymerization rate of the varnish, while the addition of more Sialon decreases the rate of photopolymerization. However, for the systems containing AlN filler, the maximum polymerization rate was observed for samples containing 10 wt. % filler. In the case of a varnish composition containing AlN, the maximum polymerization rate is characterized by the system containing 10 wt. % of AlN. This shows that the AlN filler has a good influence on the polymerization process. In either case, the final double bond conversion was high (80–95%). Mechanical tests have shown that introducing the filler into the polymer matrix increases its hardness. The content of Sialon and AlN in the coatings causes an increase (up to 4–5 wt. %) and a decrease (> 4 –5 wt. %) in the glass transition temperature. The effect of the addition of fillers on the physicochemical properties of the coating surface has also been investigated and characterized by the water contact angle method. The addition of 20 wt. % Sialon and AlN increased the contact angle of the samples by approximately 40% and 31%, respectively, resulting in coatings with hydrophobic surface properties.

Effects of gypsum and limestone powder on fresh properties and compressive strength of concrete containing ground granulated blast furnace slag under different curing temperatures

G. Gyabaah, Sh. Miyazawa, N. Nito

Constr. Mater. 2022, **2**, nr 2, 114–126, <https://doi.org/10.3390/constrmater2020009>

Usage of industrial by-products such as ground granulated blast furnace slag (GGBFS), gypsum, and limestone powder have gained prominence in concrete production. It is, therefore, very important to conduct research into the various materials and their attendant influence on properties of concrete at different ambient temperatures. This study focused on the slump, setting time, and compressive strength of concrete with GGBFS at a constant replacement ratio, in which different forms of gypsum, namely anhydrous and di-hydrate gypsum, were also added at different SO_3 contents. Effect of addition of limestone powder was also investigated. The results of the tests indicated that both gypsum and limestone powder when added to a mix proportion containing GGBFS can improve slump and compressive strength of concrete. Anhydrous gypsum produced higher optimum compressive strength as compared with di-hydrate gypsum. An increase in SO_3 content from gypsum contributed to strength development at early ages but reduced its long-term strength. Gypsum added to the mix delayed initial and final setting time. Limestone powder accelerated both initial and final setting times and contributed to increasing compressive strength after one day, thus three to seven days; however, the long-term strength was reduced. Curing temperature of concrete influenced strength development and the time required to remove formwork was determined for different mixtures using “maturity function”.

Novel quantification of porosity defects on fatigue behavior for cast aluminum-silicon alloys by X-ray micro-tomography

S. Yang, W. Hu, Z. Zhan, Q. Meng

Materials Science and Engineering: A 2022, **856**, October, 143992, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143992>

Casting pores, as inevitable microscopic defects in castings, usually have a significant influence on the mechanical properties of materials, especially the fatigue properties. In this study, high cycle fatigue (HCF) tests for smooth specimens made of cast AlSi7Mg1 alloy (close to ASTM A357) with casting pores are performed. X-ray micro-tomography is used to obtain the 3D information of pores and cracks. The experimental logarithmic fatigue life is found to have a linear relation with the equivalent size and relative location of the critical pore. In addition, locally concave or convex areas on crack surfaces are discovered and the formation mechanism is identified. Based on a continuum damage mechanics (CDM) based HCF damage evolution equation, a pore-sensitive fatigue model is proposed by considering the size and location of pores in 3D. The test results and calculation results show that the developed pore-sensitive fatigue model can accurately predict the fatigue life.

Interaction of carbon, titanium, and boron in micro-alloy steels and its effect on hot ductility

J. Komenda, Ch. Luo, J. Lönnqvist

Alloys 2022, **1**, nr 2, 133–148, <https://doi.org/10.3390/alloys1020009>

Varying contents of carbon, titanium and boron were used in the base steel composition of 0.30 wt. % Si, 2.0 wt. % Mn, 0.006 wt. % S, 0.03 wt. % Nb, and 30–35 ppm N. Hot ductility tests were performed with Gleeble-3800, after the steel sample was in-situ melted, solidified, and cooled to the test temperature. Investigation was completed with thermodynamic and kinetic simulations. The best results were obtained for steels containing 58–100 ppm B and 35 ppm Ti. They showed very good hot ductility of 80–50% RA within the temperature range between 1250°C and 800°C. It was shown that titanium and boron were effective in improving the hot ductility. Titanium protected boron from binding into BN and was low enough to prevent excessive (Ti, Nb) carbonitride precipitation, which both could decrease hot ductility. Boron that precipitated along austenite grain boundaries as iron boride Fe₂B was very beneficial for the hot ductility of steel.

The effects of reaction parameters on the corrosion resistance of an Mg-Al hydroxide coating via in situ growth on a biomedical magnesium alloy

Y. Zhao, A. Tian, W. Wang, Y. Chen, W. Li, W. Liu, M. Chen

Coatings 2022, **12**, nr 10, 1388, <https://doi.org/10.3390/coatings12101388>

An *in situ* Mg-Al hydrotalcite (LDH) film was prepared using a one-step hydrothermal method on the surface of a medical magnesium alloy. The importance and influence of the reaction parameters on the corrosion resistance of the LDH coatings were optimized and investigated through an orthogonal array and range analysis. The reaction parameters

included the temperature, reaction time, pH, and concentration of the aluminum source. The relationship between the parameters and corrosion resistance performance of each coating was compared with the chemical composition, electrochemical corrosion current, and hydrogen evolution rate. Suitable reaction parameters were obtained. The morphology, element distribution, adhesion strength, and electrochemical properties of the preferred coatings were further analyzed and evaluated to optimize the treatment process. The results showed that temperature had the most significant impact on the quality of the LDH coating; a suitably high temperature, a longer reaction time, a higher aluminum source concentration, and a high pH were conducive to forming high-quality LDH coatings. There was an inverse relationship between the corrosion resistance and the LDH-to-Mg(OH)₂ content ratio of the coatings. The optimal reaction parameters for this Mg-Al LDH coating on the substrate were 130°C for 8 h at a pH of 13 using a 10 mM Al₃⁺ solution.

Cathodic protection of complex carbon steel structures in seawater

P. Refait, A.-M. Grolleau, M. Jeannin, R. Sabot

Corros. Mater. Degrad. 2022, **3**, nr 3, 439–453, <https://doi.org/10.3390/cmd3030026>

Cathodic protection efficiency of complex carbon steel structures in confined seawater environment was studied using a specific experimental device. Schematically, this device consisted of a Plexiglas matrix, crossed by a channel 50 cm long, 5 mm deep, 1.5–5 cm wide, which moreover included four bends at 90°. Seawater flowed continuously inside the channel over 12 steel coupons embedded in the Plexiglas matrix. Cathodic protection was applied at a constant potential of -1060 mV vs. Ag/AgCl-seawater with respect to a reference electrode located outside the channel, at the seawater flow entry. The potential of four selected coupons was monitored over time via a microelectrode set close to each coupon. It varied significantly with the distance separating the coupons from the channel entry. At the end of the 3.5-month experiment, a polarization curve was acquired. The residual corrosion rate under cathodic protection was estimated via the extrapolation of the anodic Tafel line. It varied from < 1 µm yr⁻¹ to 16 µm yr⁻¹, depending on the potential reached by the coupon (between -900 and -1040 mV vs. Ag/AgCl seawater) at the end of the experiment and on the properties of the calcareous deposit formed on the steel surface.

Cement and clinker production by indirect mechanosynthesis process

O. Bouchenafa, R. Hamzaoui, C. Florence, S. Mansoutre

Constr. Mater. 2022, **2**, nr 4, 200–216, <https://doi.org/10.3390/constrmater2040014>

Global cement production has reached 3.9 billion t. However, the clinkerization process, which is the basis of cement production, is responsible for an approximate annual global CO₂ emission of 2 billion t. As part of CEMBUREAU's 5C strategy, the European cement industry aims to achieve carbon neutrality throughout the cement-concrete value chain by 2050. This article is a continuation of the previous article on the indirect mechanosynthesis clinkerization process, which combines

mechanical activation (high-energy milling) and thermal treatment at lower temperatures (from 900°C) than those used for conventional clinkerization to produce clinker. With this process, we manufactured cement and clinker from industrial and laboratory raw mixes, which had to be rectified by adding kaolinite in compliance with the different cement indicators (LSF, SM, AM). The cement and clinker produced by indirect mechanosynthesis (15 min of mechanical activation and heat treatment 900°C or 1200°C) were characterized. In order to test the hydraulic properties of the cement produced, cement pastes were made. Mechanical and structural studies were carried out (70–90% of C_2S). Mechanical tests revealed for 7 curing days, the values of 3.60 and 7.60 MPa at 900°C and 1200°C, respectively, in comparison to commercial cements CEM I and CEM III (23.03 and 19.14 MPa).

Obtaining and analysis of a new aluminium bronze material using induction furnace

R.G. Chelariu, N. Cimpoeșu, T.I. Birnoveanu, B. Istrate, C. Baci, C. Bejinariu

Arch. Metall. Mater. 2022, **67**, nr 4, 1251–1257, <https://doi.org/10.24425/amm.2022.141049>

Copper-based alloys with the addition of Al present excellent properties and can be considered a proper choice for applications as contact materials based on their good strength and fret resistance. Cu-Al alloys are used in different systems parts as bearings, gears and worm gears. The intention is to replace steel materials with new copper-based materials for parts that work in a possible explosive environment to reduce the possibility of spark appearance. Copper-berilyum alloys are known as non-sparking alloys and are used in different tools obtaining for environments with possible explosive gaseous. Results from the obtaining and analysis of a new alloy based on CuAlBe are given. The material was melted in a vacuum induction furnace from CuBe master alloy and high purity aluminium and cast into a metallic die. The alloys obtained were analyzed using EDS – energy dispersive spectroscopy for chemical composition, OM-optical and SEM-electronic microscopy for the microstructure, and the electro-corrosion resistance was tested using linear Tafel diagram and cyclic potentiometry.

A novel approach to quantifying the effect of the density of sand cores on their gas permeability

D. Sundaram, J.T. Svidrů, J. Svidrů, A. Diószegi

Journal of Casting & Materials Engineering 2022, **6**, nr 2, 33–38, <https://doi.org/10.7494/jcme.2022.6.2.33>

The density of moulding mixtures used in the foundry industry plays a significant role since it influences the strength, porosity, and permeability of moulds and cores. The latter is routinely tested in foundries using different solutions to control the properties of the moulding materials that are used to make moulds and cores. In this paper, the gas permeability of sand samples was measured using a custom-made setup to obtain the gas permeability in standard units instead of the usual

permeability numbers (PN) with calibrated units. The aim of the work was to explore the effect of density variations in moulding materials on their gas permeabilities. Permeability in this work is quantified in SI units, square metres [m²]. The setup works based on Darcy's law and the numbers obtained from the measurements can be used to deduce the gas permeability, k , of a sample. Two furan resin bonded mixtures with the same grain size distribution were hand-rammed with varying compaction forces to obtain a variation in density. Cylindrical samples (50 × 50 mm) were prepared using a silica sand aggregate sourced from a Swedish lake. The results of the measurement provided the difference in gas permeability between the samples that have varying densities. The results of permeability were then extrapolated by modifying the viscosity value of the air passed through the sample. In order to find the effect of apparent density variation on the pore characteristics of the samples, mercury intrusion porosimetry (MIP) was also performed. The results were in line with the gas permeability measurements.

Nanoindentation creep behavior of diverse microstructures in a pre-strained interstitial high-entropy alloy by high-throughput mapping

Q. Fan, K. Gan, D. Yan, Z. Li

Materials Science and Engineering: A 2022, **856**, October, 143988, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143988>

Time-dependent plastic deformation, also known as creep, can occur in high-melting-point materials at room temperature when subjected to submicron plastic contact (e.g., components in micro-electronic mechanical systems) due to the extremely high stress conditions. Previous investigations of creep behavior at submicron scale mainly focus on uniform microstructures, whereas recently developed high-performance structural materials usually show complex microstructural heterogeneities. Here, we demonstrate a high-throughput nanoindentation approach to unveil the creep behavior of locally diverse microstructures, via a case study on an interstitial high-entropy alloy (iHEA). The prototype iHEA specimen was firstly pre-strained by severe cold-rolling to achieve diverse microstructure features including dense dislocations, nanotwins and nanograins. Nanoindentation mapping with 144 indents is conducted to collect creep data from all types of diverse microstructures, followed by systematical calculations based on power-law analysis. Then intuitive contour maps of nanohardness (H), strain rate and stress exponent (n) are attained. The individual creep mechanism of each microstructure variant is evaluated by correlating local microstructure features with corresponding creep responses from these contour maps. With the increase of n value for different sample regions, the value inversely reduces and the corresponding dominant creep mechanism gradually converts from diffusion-mediated mode to dislocation-controlled one. The presence of nanograins and nanotwins significantly hinders dislocation interactions and promotes stress-induced diffusion. This work verifies that nanoindentation creep behavior is highly correlated with local microstructure features, and the mapping approach is feasible for evaluating creep-resistance of locally diverse microstructures under extremely high-stress conditions.

Przygotowała prof. dr hab inż. Agnieszka Sobczak-Kupiec

WYBRANE ZGŁOSZENIA PATENTOWE z dziedziny inżynierii materiałowej wg BIULETYNU URZĘDU PATENTOWEGO nr 14–17 z 2022 r.

Zgł. nr 435568; B05B 7/14

SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT OBRÓBKI PLASTYCZNEJ, Poznań

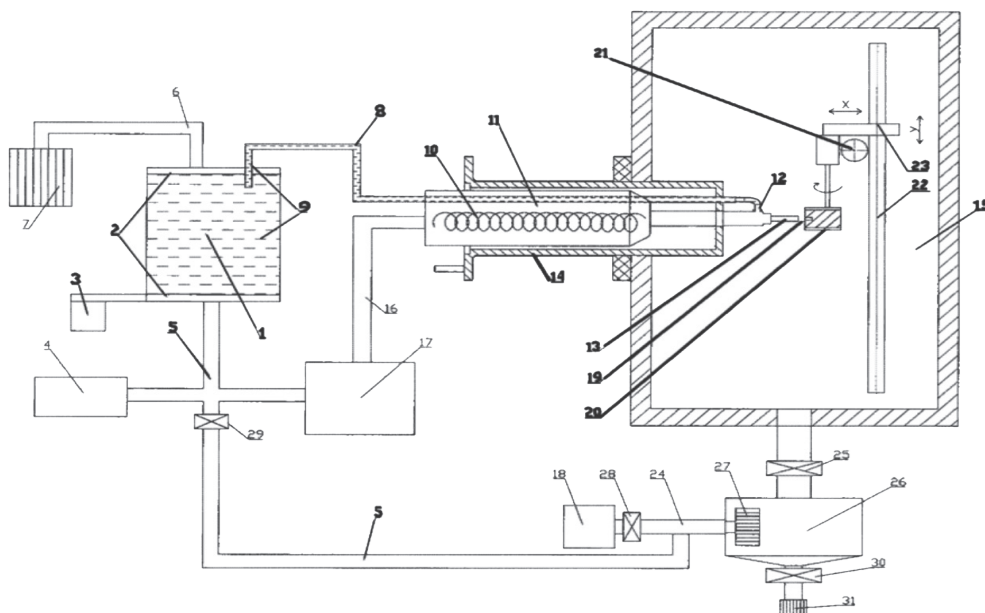
**Leshchynsky V., CA, Magda J., Garbiec D., Wiśniewski T.,
Kubicki G., Sulej-Chojnacka J.**

Sposób niskociśnieniowego natryskiwania na zimno powłok z proszków cząstek stałych i układ do niskociśnieniowego natryskiwania na zimno powłok z proszków cząstek stałych

Przedmiotem wynalazku jest sposób niskociśnieniowego natryskiwania na zimno powłok z proszków cząstek stałych i układ do niskociśnieniowego natryskiwania na zimno powłok z proszków cząstek stałych, gdzie w atmosferze próżni na częściach maszyn i produktach medycznych, natryskiwane są powłoki o dowolnej grubości z materiałów metalicznych i ceramicznych, co ma szczególne zastosowanie w medycynie, motoryzacji, elektronice i lotnictwie. Układ zawiera komorę fluidyzacyjną (1), która wewnątrz ma masę porowatą (2) dolną ułożoną na powierzchni dna i górną pod pokrywą, przy czym w dolnej części na zewnątrz komory fluidyzacyjnej (1) załączony jest elektrowibrator (3). Gaz pod ciśnieniem 2 bar wprowadza się i przepuszcza przez masę porowatą (2), gdzie w wibru-

jącej komorze fluidyzacyjnej (1) tworzy się aerozol (9), który zostaje przesłany do dyszy natryskowej (13) niskociśnieniowego pistoletu natryskowego (11) z nagrzewnicą (10), umieszczonych na stałe w adapterze (14) osadzonym w komorze próżniowej (15). Pierwszym przewodem doprowadzającym (5) strumień gazu, wprowadza się do dyszy natryskowej (13) pistoletu natryskowego (11), natomiast osobnym przewodem (8) przez wlot (12) w dyszy natryskowej (13) radialnie wprowadza się aerozol (9), który w dyszy (13) pistoletu natryskowego (11) zostaje zasysany oraz przyspieszony dzięki strumieniowi gazu pod ciśnieniem, korzystnie 8 bar i kieruje się go na powierzchnię natryskiwane elementu (19), który jest zamocowany w uchwycie (20) układu ruchu (21), wewnątrz komory próżniowej (15), realizującym poruszanie się natryskiwane elementu (19) w płaszczyźnie X-Y na prowadnicy pionowej (22) i poziomej (23) oraz ruchem obrotowym względem pistoletu natryskowego (11). Następuje łączenie się natryskiwanych cząstek z podłożem i między sobą, gdzie prędkość cząstek proszku uderzających o powierzchnię podłoża natryskiwane elementu (19) wynosi 300–1200 m/s, a temperatura cząstek podczas uderzenia mieści się w przedziale 21–600°C. Po zderzeniu z powierzchnią natryskiwane elementu (19) cząstki ulegają deformacji i wiążą się z powierzchnią podłoża tworząc powłokę.

(17 zastrzeżeń)



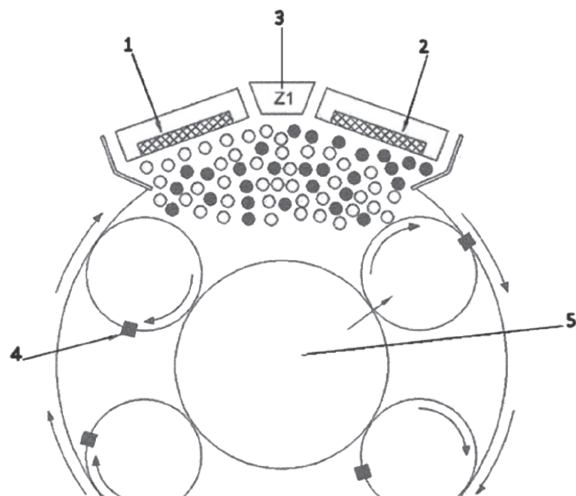
Zgł. nr 435709; C23C 14/35

D.A. SEPT SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,
Głogów Małopolski
Doros W., Ząbek P.

Sposób nanoszenia metodą magnetronową powłok tlenkowych na podłoża oraz powłoki otrzymane tym sposobem

Sposób nanoszenia metodą magnetronową na podłoża powłok tlenkowych, polegający na tym, że w urządzeniu magnetronowym, na systemie planetarnym obrotowym (5) umieszcza się podłoża (4) przeznaczone do napyłania odpowiednią powłoką, po czym włącza się zasilacz (3) i sterownik tego urządzenia, a za pomocą dysz rurowych do komory próżniowej doprowadza się gaz nośny typu argon oraz gaz reaktywny typu tlen lub acetylen, lub gaz nośno-reaktywny typu tlen, jednocześnie w komorze próżniowej tego urządzenia wytwarza się próżnię, charakteryzuje się tym, że w urządzeniu magnetronowym umieszczone są dwie katody, katoda A (1) oraz katoda B (2), których moc reguluje się niezależnie, od 100 W do 10 KW, dozuje się 150–900 cm³/min gazów roboczych, próżnia początkowa w komorze próżniowej tego urządzenia wynosi 10⁻⁵ i przechodzi do wartości roboczej 10⁻³–10⁻¹, a dozowanie i mieszanie pierwiastków metali z katody A (1) oraz katody B (2) odbywa się w plazmie magnetronu.

(3 zastrzeżenia)



Zgł. nr 435492; B01 J 20/20

SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT TECHNOLOGII EKSPLOATACJI W RADOMIU, Radom
Molęda J., Kaźmierczak B., Swat M., Rogoś E., Wolszczak M.

Biowęglowe sorbenty metali ciężkich, w szczególności chromu(III), otrzymane z odpadowej biomasy roślinnej i sposób ich otrzymywania

Przedmiotem wynalazku są sorbenty biowęglowe otrzymane z biomasy agrarnej, w szczególności paździerzynianych i odpadów kukurydzy, przeznaczone do usuwania metali ciężkich, w szczególności chromu(III) z roztworów wodnych. Sorbenty biowęglowe stanowią produkt otrzymany pirolitycznie w warunkach ogrzewania kaskadowego, w temp. 500°C, w atmosferze ochronnej ditlenku węgla. Otrzymane biowęgle posiadają średnicę porów 0,8–2,0 nm i powierzchnię właściwą 200 – 374 m²/g. Warunkiem koniecznym do sorpcji chromu przez sorbenty biowęglowe jest obecność grup funkcyjnych na powierzchni biowęgla. W procesie adsorpcji uczestniczą głównie grupy tlenoorganiczne. Spośród zidentyfikowanych spektralnie grup funkcyjnych istotną rolę odgrywają grupy karboksylowe, karbonylowe oraz hydroksylowe. Badania sorpcji chromu(III) z roztworów wodnych przeprowadzone techniką ICP MS potwierdziły usunięcie chromu w przedziale 32–97% w porównaniu do stężenia w roztworze wyjściowym, a najlepszą efektywnością sorpcyjną charakteryzują się biowęgle otrzymane z odpadów kukurydzianych.

(7 zastrzeżeń)

Zgł. nr 435576; B01 J 29/86

ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE, Szczecin
Wróblewska A., Tołpa J., Miądlicki P.

Sposób otrzymywania katalizatora tytanowo-silikatowego i jego zastosowanie

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób otrzymywania katalizatora tytanowo-silikatowego, według wynalazku polegający na modyfikacji sposobu otrzymywania katalizatora TS-1. Sposób obejmuje następujące czynności: wprowadzenie wody dejonizowanej, o-krzemianu tetraetylu oraz alkoholu izopropylowego do reaktora, mieszanie całości za pomocą mieszadła mechanicznego w temp. 50°C przez 15 min, a następnie dodanie wodorotlenku tetrapropyloamoniowego i mieszanie otrzymanego żelu w temp. 50°C przez 30 min, dodanie alkoholu izopropylowego oraz o-tytanianu tetrabutylu do żelu i mieszanie go w temp. 50°C przez 1 h, następnie dodanie wody dejonizowanej i wodorotlenku tetrapropyloamoniowego i dalsze mieszanie żelu za pomocą mieszadła mechanicznego w temp. 80°C przez 24 h, poddanie otrzymanego żelu krystalizacji, w temp. 170°C przez 168 h, odfiltrowanie katalizatora, przemycie wodą dejonizowaną i suszenie w temp. 100°C przez 24 h, na końcu kalcynowanie go w temp. 550°C przez 6 h. Istota sposobu według wynalazku charakteryzuje się tym, że do mieszaniny wody dejonizowanej, o-krzemianu tetraetylu oraz alkoholu izopropylowego i wodorotlenku tetrapropyloamoniowego dodaje się bromek heksadecylotrimetyloamoniowy, przy czym stosunek molowy bromku heksadecylotrimetyloamoniowego do wodorotlenku tetrapropyloamoniowego wynosi 5:1. Proces prowadzi się bez etapu aktywacji polegającego na przemywaniu roztworem octanu amonu w podwyższonej temperaturze oraz ponownej kalcynacji, otrzymując katalizator tytanowo-silikatowy MTS-1. Zgłoszenie obejmuje także zastosowanie katalizatora otrzymanego sposobem według wynalazku do utleniania α -pinenu charakteryzuje się tym, że katalizator MTS-1 stosuje się w mieszaninie reakcyjnej

w ilości 0,025–1,5% mas., proces prowadzi się w temp. 110–140°C, w czasie od 15 min do 24 h, a do reaktora szklanego wprowadza się w pierwszej kolejności α -pinen, później katalizator, na samym końcu doprowadza się tlen przez bełkotkę.

(2 zastrzeżenia)

Zgł. nr 439466; B32B 7/025

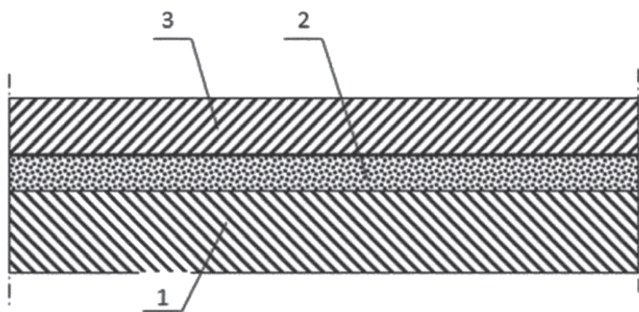
POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA, Częstochowa

Jakubas A., Suchecki Ł.

Sposób otrzymywania materiału kompozytowego oraz materiał kompozytowy

Sposób otrzymywania materiału kompozytowego charakteryzuje się tym, że w kolejności mieszaninę zgorzelinową w ilości 50–60% mas., mieszaninę nanokrystaliczną w ilości 20–25% mas. i mieszaninę ceramiczną w ilości 20–25% mas. zasypuje się do formy prasowniczej, po każdym wsypie wyrównuje i poddaje prasowaniu w układzie formy ze stemplem korzystnie: pod ciśnieniem 30–35 MPa, w temp. 110–115°C, ze zmianą ciśnienia do 5–6 MPa w czasie aż do uplastycznienia, w czasie do 350 s, przy czym mieszanki otrzymuje się w ten sposób, że polimer korzystnie w postaci proszku w ilości 98–99% mas. miesza się z środkiem proadhezyjnym w ilości 1–2% mas. i homogenizuje, i tak przygotowaną mieszaninę polimerową dzieli się na trzy części w proporcji 50–60% część pierwsza, 20–25% część druga, 20–25% część trzecia, gdzie (i) do części pierwszej mieszaniny polimerowej dodaje się płatków zgorzeli walcowniczej o frakcji poniżej 3 mm w ilości stanowiącej 70–80% mas. całej powstałej mieszanki i tak powstałą mieszaninę zgorzelinową zasypuje się do formy prasowniczej, (ii) do części drugiej mieszaniny polimerowej dodaje się płatków nanokrystalicznych z mielenia taśmy nanokrystalicznej w ilości stanowiącej 70–80% mas. całej powstałej mieszanki i tak powstałą mieszaninę nanokrystaliczną zasypuje się do formy prasowniczej, (iii) do części trzeciej mieszanki polimerowej dodaje się proszku ceramicznego w ilości stanowiącej 70–80% mas. całej powstałej mieszanki i tak powstałą mieszaninę ceramiczną zasypuje się do formy prasowniczej. Przedmiotem zgłoszenia jest także materiał kompozytowy przedstawiony na rysunku.

(8 zastrzeżeń)



Zgł. nr 435679; C08L 67/04

SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I BARWNIKÓW, Toruń

Malinowski R., Fiedurek K., Puszczkowska N., Kaczor D., Stasiek A.

Sposób wytwarzania wysokonapełnionego kompozytu biodegradowalnego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysokonapełnionego kompozytu biodegradowalnego przeznaczonego do otrzymywania w procesie wytłaczania folii płaskich, będących podatnymi na biodegradację w warunkach kompostowania przemysłowego. Nieusieczony poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) w postaci granulatu o masowo średnim (MW) ciężarze cząsteczkowym 110 kDa, wprowadza się za pomocą dozownika wolumetrycznego w ilości 25–75% mas. do pierwszej strefy zasilania układu uplastyczniającego wytłaczarki wraz z dozowaną przez dozownik wolumetryczny naturalną mieszaniną mineralną (NMM) o gęstości 2,4 g/cm³ i wielkości cząstek d₅₀ 2,16 μ m, zawierającą 97,5–98,4% mas. niemodyfikowanego węgla wapnia, 0,5% mas. tlenku żelaza na trzecim stopniu utlenienia, 1% mas. węgla magnezu oraz 0,1–1% mas. ditlenku krzemu w takiej ilości, aby mieszanina ta stanowiła uzupełnienie 100% mas. przetwarzanego kompozytu, poczynając PCL i NMM miesza się w układzie uplastyczniającym i poddaje działaniu sił ścinających, a następnie ujednoludzoną i uplastczoną mieszaninę odgazowuje się za pomocą odgazowania swobodnego i przetłacza się do głowicy wytaczarskiej, a następnie chłodzi się w wannie z wodą i wytwarza w znany sposób granulaty wysokonapełnionego biodegradowalnego tworzywa polimerowego.

(6 zastrzeżeń)

Zgł. nr 435496; C22C 19/03

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa

Wróblewski R., Michalski B., Leonowicz M., Źródowski Ł., Ciftci J., Reda B.

Sposób otrzymywania magnetokalorycznych stopów Heuslera oraz zastosowanie recyklatu niklowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania magnetokalorycznych stopów Heuslera o składzie $Ni_xMn_y(X)_{1-x-y}(Y)_z$, gdzie X oznacza co najmniej jeden z pierwiastków wybranych spośród Ga, Al, Ti, a Y oznacza co najmniej jeden z pierwiastków wybranych spośród Fe, Nd, $1 \leq x/y \leq 3,0 \leq z \leq 0,02$, w wyniku przetopu składników. Jako źródło niklu stosuje się recyklat niklowy otrzymany podczas procesu wodorowania magnezów neodymowych typu $Nd_2Fe_{14}B$ pokrytych powłoką niklową, o zawartości Fe i Nd łącznie 0–2% mas. Recyklat niklowy przetapia się z Mn oraz co najmniej jednym metalem wybranym spośród: Ga, Al, Ti oraz ewentualnie z Ni.

(9 zastrzeżeń)

Zgł. nr 435753; C25C 7/00

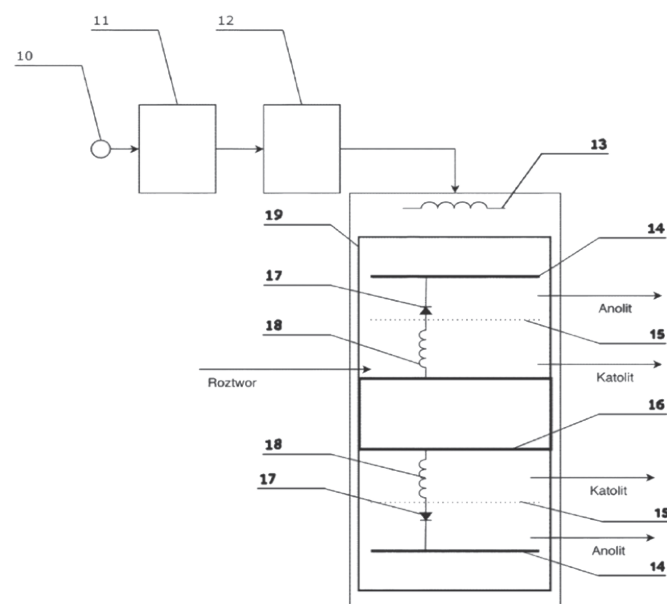
CENTRUM BADAWCZO-ROZWOJOWE GŁOKOR SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Gliwice

Juszczyński J., Kraszewski T.

Sposób intensyfikacji procesów elektrowydzielania metali z roztworu za pomocą indukcyjnego zasilania komory elektrolizera oraz elektrolizer

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób intensyfikacji procesów elektrowydzielania metali z roztworu za pomocą indukcyjnego zasilania komory elektrolizera oraz elektrolizer. Sposób intensyfikacji procesów elektrowydzielania metali z roztworu za pomocą indukcyjnego zasilania komory elektrolizera, polega na tym, że roztwór soli metali wprowadza się do strefy aktywnej (19) komory elektrolizera, na zewnątrz której zainstalowane jest uzwojenie pierwotne (13) transformatora impulsowego, a wewnątrz której znajdują się anoda (14) oddzielona od katody (16) membraną (15), a ponadto pomiędzy anodą (14) a katodą (16) zainstalowany jest co najmniej jeden zespół uzwojenia wtórnego (18) połączonego z diodą (17), przy czym do uzwojenia pierwotnego (13) transformatora impulsowego doprowadza się impulsy energii elektrycznej o częstotliwości od 20 kHz do 1 MHz, które za pomocą wspomnianego uzwojenia pierwotnego (13) przetwarza się w impulsy indukcji pola magnetycznego o wartości maksymalnej indukcji magnetycznej 0,4 T, a dostarczoną energię pola magnetycznego przetwarza się wewnątrz strefy aktywnej (19) w inne formy energii, powodując lokalne zjawiska intensyfikujące procesy elektrolizy.

(8 zastrzeżeń)



Zgł. nr 435747; B22C 3/00

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków

Zych J.S.

Wielowarstwowa powłoka ochronna na piaskowe formy i rdzenie odlewnicze oraz sposób jej otrzymywania

Przedmiotem zgłoszenia jest wielowarstwowa powłoka ochronna na piaskowe formy i rdzenie odlewnicze zawierająca warstwę ciekłej masy ceramicznej, nanoszonej bezpośrednio na powierzchnię formy lub rdzenia, przy czym ciekła masa ceramiczna składa się z osnowy w postaci proszków materiału ogniotrwałego w ilości 55–73% mas. ze spoiwa w postaci krzemionki koloidalnej w ilości 5–8% mas., z rozcieńczalnika w postaci alkoholu lub wody w ilości nadającej lepkość określoną w kubku Forda ok. 20 s, bentonitu w ilości ok. 1% mas. oraz ewentualnie niewielkich ilości środków powierzchniowo czynnych w ilości 0–1,0%, która charakteryzuje się tym, że zawiera co najmniej dwie warstwy, przy czym warstwa włókniny lub siatki ceramicznej o grubości poniżej 5 µm usytuowana jest na warstwie ciekłej masy ceramicznej. Zgłoszenie obejmuje także sposób otrzymywania wielowarstwowej powłoki ochronnej na piaskowe formy i rdzenie odlewnicze polegający na tym, że najpierw na powierzchnię formy lub rdzenia nanosi się warstwę ciekłej masy ceramicznej, który charakteryzuje się tym, że bezpośrednio po naniesieniu warstwy ciekłej masy ceramicznej na niewyschniętą warstwę nakłada się pojedynczą warstwę włókniny lub siatki ceramicznej, którą dociska się mechanicznie do pierwszej warstwy, przy czym ilość nakładanych naprzemiennie warstw dostosowuje się do potrzeb otrzymywanego odlewu i jakości powierzchni piaskowej formy lub rdzenia.

(5 zastrzeżeń)

Zgł. nr 435509; C08L 75/04

PRZEDSIĘBIORSTWO MOLTER SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Rudna Mała

Ryszkowska J., Oliwa R., Ostyńska P., Bichajło L.

Sposób wytwarzania elastycznej pianki poliuretanowej z recyklingu PET

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania elastycznej pianki poliuretanowej na bazie polioli z recyklingu. Sposób polega na tym, że sporządza się przedmieszkę polioliową, mieszając 57,4–76,6% mas. polioliu polieterowego z 9,6% mas. poliostru pozyskanego w procesie recyklingu PET, a także z 9,6–28,7% mas. polioliu fosforanowego 2,0–2,9% mas. czynnika spieniającego oraz 1,2–1,7% mas. czynnika zmniejszającego napięcie powierzchniowe. Do uzyskanej przedmieszki polioliowej dodaje się 6–10% mas. grafitu ekspandowanego oraz 0,8–1,2% mas. perlitu, a także 25–45% napętniacza naturalnego. Przedmieszkę uzupełnioną o kolejne składniki miesza się, odpowietrza i następnie dodaje się izocyjanian, korzyst-

nie w postaci 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu w ilości 25–45 g w przeliczeniu na 100 g przedmieszki oraz katalizator w ilości 1,0–1,6 g w przeliczeniu na 100 g przedmieszki, w postaci 1,4-diazabicyklo[2.2.2]-oktanu.

(3 zastrzeżenia)

Zgł. nr 439399; C22C 38/10

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA, Częstochowa

Nabiałek M., Jeż B., Jeż K.

Amorficzny magnetycznie miękki stop żelaza

Przedmiotem zgłoszenia jest stop nanokrystaliczny żelaza, który charakteryzuje się tym, że ma skład $\text{Fe}_{34}\text{Co}_{34}\text{Nb}_4\text{W}_2\text{Gd}_3\text{B}_{23}$, oraz nieuniknione zanieczyszczenia w ilości nie większej 0,09%.

(1 zastrzeżenie)

Zgł. nr 435532; C04B 28/02

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa

Szewczenko W., Kotsay G.

Zastosowanie sodowego szkła wodnego jako dodatku do cementu i sposób otrzymywania mieszanki betonowej o zmodyfikowanym czasie wiązania

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie sodowego szkła wodnego jako dodatku sterującego czasem wiązania mieszanki betonowej oraz sposób otrzymywania mieszanki betonowej o wydłużonym lub skróconym czasie początku wiązania, przy czym jako dodatek stosuje się sodowe szkło wodne z modułem 3,0–3,2 w ilości 1–4% względem masy suchego cementu.

(3 zastrzeżenia)

Zgł. nr 439259; C22C 28/00

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA, Częstochowa

Gębara P.

Dwufazowy stop magnetokaloryczny

Przedmiotem zgłoszenia jest dwufazowy stop magnetokaloryczny, charakteryzujący się tym, że ma skład $\text{Gd}_{90-x}\text{Pd}_x$, gdzie $x = 5, 10, 15, 20$ oraz nieuniknione zanieczyszczenia w ilości nie większej 0,06%.

(1 zastrzeżenie)

Zgł. nr 435497; C09J 7/38

R-FOLL SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Łuczyce

Wyłębska Ł., Ławińska K., Ogrodowczyk D., Masłowska-Lipowicz I., Lasoń-Rydel M.

Sposób wytwarzania bioaktywnej samoprzylepnej taśmy uszczelniającej kanały wentylacyjne

Wynalazek ujawnia sposób wytwarzania bioaktywnej samoprzylepnej taśmy uszczelniającej kanały wentylacyjne przy pomocy stopionego kleju termotopliwego na bazie kauczuku, do którego wprowadza się bioaktywną substancję czynną w postaci cieczy jonowej rodanku poliheksametylenobiguanidyny, po czym stopionym bioaktywnym klejem powleka się taśmę polietylenową.

(5 zastrzeżeń)

Zgł. nr 435480; C22C 21/00

AG MOTORS SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Podgrodzie

Kuczek Ł., Muzykiewicz W., Mroczkowski M.

Sposób wytwarzania stopu aluminium Al-Mg-Si o zwiększonej zawartości tytanu

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania stopu aluminium Al-Mg-Si o zwiększonej zawartości tytanu charakteryzujący się tym, że stop aluminium zawierający 92,00–98,00% mas. Al, 0,07–0,12% mas. Cr, 0,17–0,22% mas. Cu, 0,95–1,05% mas. Mg, 1,35–1,45% mas. Si, 0,04–0,06% mas. Ti oraz inne pierwiastki będące nieuniknionymi zanieczyszczeniami w ilości nie większej niż 0,25, topi się w temp. 1000–1500°C w zamkniętym tyglu grafitowym i dodaje się stopniowo drobne, o powierzchni nie większej niż 2 mm², fragmenty blachy tytanowej o grubości nie większej niż 1 mm w ilości 0,5–2,0% mas., wygrzewa przez 15–30 min, a następnie stop odlewa się do podgrzanej do temp. 300–400°C wlewnicy grafitowej, po czym wlewki homogenizuje się w temp. 500–530°C przez 100 h.

(1 zastrzeżenie)

Zgł. nr 435587; C05G 3/40

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław

Skrzypczak D., Witek-Krowiak A., Podstawczyk D.

Sposób wytwarzania otoczkowanego biokompozytu hydrożelowego z mikroelementami

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania otoczkowanych warstwą chitozanu kapsulek kompozytowych wzbogaconych w mikroelementy zawierający rozdrobniony biosorbent w postaci nasion

czarnej porzeczkii po ekstrakcji nadkrytycznej immobilizowanych w matrycy polimerowej, znajdujący zastosowanie w przemyśle agrochemicznym. Sposób wytwarzania otoczkowanych warstwą chitozanu kapsulek kompozytowych składającego się z alginianu sodu, karboksymetylocelulozy oraz nasion czarnej porzeczkii po ekstrakcji nadkrytycznej wzbogaconych w mikroelementy: Cr(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II), Mn(II) charakteryzujący się tym, że w pierwszym etapie wytwarza się kompozyt z alginianu sodu, karboksymetylocelulozy i nasion czarnej porzeczkii po ekstrakcji nadkrytycznej w roztworze sieciującym, a następnie prowadzi się etap sorpcji mikroelementów z grupy Cr(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II), Mn(II) bezpośrednio na wytworzonym kompozycie. Wzbogacone kapsułki w ostatnim etapie powleka się warstwą chitozanu za pomocą roztworu przeznaczonego do otoczkowania.

(20 zastrzeżeń)

Zgł. nr 437519; A61K 33/38

UNIwersytet Gdański, Gdańsk

Krychowiak-Maśnicka M., Królicka A., Bielicka-Giełdoń A.

*Mieszanina naftochinonu i srebra oraz zastosowanie mieszaniny jako środka przeciwbakteryjnego do zwalczania *Pseudomonas aeruginosa**

Wynalazek dotyczy właściwości bakteriobójczych mieszaniny nanocząstek srebra oraz 2-metylo-1,4-naftochinonu, zwanego menadionem, wobec naturalnie odpornej pałeczki ropy błękitnej (*Pseudomonas aeruginosa*). Wynalazek dotyczy również medycznego zastosowania mieszaniny do zwalczania *P. aeruginosa* oraz zastosowania tej mieszaniny jako środka o działaniu przeciwbakteryjnym do stosowania zewnątrz, tj. na skórę lub rany. Mieszanina według wynalazku zawiera nanocząstki srebra oraz 2-metylo-1,4-naftochinon, zwany menadionem. Wykazany mechanizm oddziaływań nanocząstek srebra i menadionu stanowi zjawisko o wysokim potencjale do zwalczania jednego z najgroźniejszych patogenów bakteryjnych człowieka – *P. aeruginosa*.

(8 zastrzeżeń)

Zgł. nr 439401; C22C 45/02

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA, Częstochowa

Nabiałek M., Jeż B., Jeż K.

Nanokrystaliczny magnetycznie miękki stop żelaza

Przedmiotem zgłoszenia jest nanokrystaliczny magnetycznie miękki stop żelaza, który charakteryzuje się tym, że ma skład $\text{Fe}_{70}\text{Y}_5\text{Nb}_4\text{Mo}_{120}$, występują w nim fazy krystaliczne $\text{B}_8\text{Fe}_3\text{Nb}_7$ oraz Fe_3Nb , oraz nieuniknione zanieczyszczenia w ilości nie większej niż 0,09%.

(1 zastrzeżenie)

Zgł. nr 435584; B01J 21/06

UNIwersytet Jagielloński, Kraków; INPHOCAT – INNOVATIVE PHOTOCATALYTIC SOLUTIONS SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Kraków

Trochowski M., Kobielusz M., Macyk W., Pucelik B., Macyk J.

Fotokatalizatory na bazie modyfikowanego tlenku tytanu(IV), sposób wytwarzania fotokatalitycznej farby i jej zastosowanie

Przedmiotem wynalazku jest fotokatalizator aktywowany światłem widzialnym zawierający tlenek tytanu(IV) modyfikowany pochodną antrachinonu, sposób wytwarzania fotokatalitycznej farby oraz jej zastosowanie.

(6 zastrzeżeń)

Zgł. nr 435613; C08B 15/05

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań

Zdarta J., Bachosz K., Jesionowski T.

Materiał hybrydowy przeznaczony korzystnie do immobilizacji enzymów oraz sposób jego wytworzenia

Przedmiotem wynalazku jest materiał hybrydowy przeznaczony korzystnie do immobilizacji enzymów oraz sposób jego wytworzenia. Stanowi go układ tlenek irydu(IV)-karboksymetyloceluloza, w którym zmienny jest stosunek masowy tlenku irydu(IV) do karboksymetyloceluloza 1:5–5:1, korzystnie 1:1.

(2 zastrzeżenia)

Zgł. nr 435645; B33Y 70/00

SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT METALI NIEŻELAZNYCH, Gliwice

Hawełek Ł., Polak M., Radoń A., Warski T., Steczkowska-Kempka M., Kolano-Burian A.

Sposób wytwarzania materiału kompozytowego mieszaniny polimerów termoplastycznych o własnościach magnetycznie miękkich, przeznaczonego do druku 3D

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania kompozytowego materiału mieszaniny polimerów termoplastycznych o właściwościach magnetycznie miękkich przeznaczony do druku 3D przy udziale rozpuszczonego polimeru ABS, który charakteryzuje się tym, że po zmieleniu amorficznej taśmy o składzie chemicznym $\text{Fe}_{78.3}\text{CO}_2\text{Mo}_{0.2}\text{Cu}_{1.5}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ [% at.] i odsianiu frakcji 50–100 µm, miesza się tak powstały proszek $\text{Fe}_{78.3}\text{CO}_2\text{Mo}_{0.2}\text{Cu}_{1.5}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ [% at.] z polimerem PVDF w ilości co najmniej 2% mas. polimeru PVDF, a następnie prowadzi się obróbkę cieplną wypraski przy ciśnieniu nie przekraczającym 5 Pa, temp. 320–350°C przez 10–30 min, po czym miesza się sproszkowany spiek z polimerem ABS.

(1 zastrzeżenie)

Przygotowała mgr Anna Skurzewska

INFORMACJE DLA AUTORÓW

Redakcja przyjmuje do publikacji tylko prace oryginalne, niepublikowane wcześniej w innych czasopiśmie ani materiałach z konferencji (kongresów, sympozjów), chyba że publikacja jest zamawiana przez Redakcję. Artykuł przekazany do Redakcji nie może być ani opublikowany w całości lub części, ani równocześnie przekazany do opublikowania w innym czasopiśmie. Fakt nadesłania pracy do Redakcji uważa się za jednoznaczny z oświadczeniem Autora, że warunek ten jest spełniony. Z chwilą otrzymania artykułu przez Redakcję następuje przeniesienie praw autorskich na Wydawcę (Redakcję), która ma odtąd wyłączne prawo do korzystania z utworu, rozporządzania nim i wielokrotniania dowolną techniką, w tym elektroniczną oraz rozpowszechniania. Bez zgody Wydawcy (Redakcji) artykuł nie może być reprodukowany w żadnej postaci ani tłumaczony. Za publikację prac naukowo-badawczych Wydawca nie płaci honorarium autorskiego. Druk publikacji naukowej związany jest z pewnymi kosztami, których ok. 50% musi ponieść instytucja Autora, bowiem przychody redakcji z tytułu prenumeraty i reklam drukowanych w naszym czasopiśmie pokrywają tylko ok. 50% kosztów. Koszt jednej strony w druku wynosi 300,00 zł netto. W uzasadnionych przypadkach Redakcja może dopuścić do nieodpłatnej publikacji artykułu. Warunkiem koniecznym jest oświadczenie o braku środków na pokrycie kosztów druku i/lub pozytywna ocena merytoryczna artykułu, potwierdzająca znaczenie przeprowadzonych badań i analiz oraz oryginalność materiału. Artykuły są drukowane zależnie od sytuacji ekonomicznej Redakcji.

Artykuł w języku polskim lub angielskim powinien być dostarczony do Redakcji w formie elektronicznej, jako załącznik do e-maila. Należy oczekiwać potwierdzenia jego otrzymania przez Redakcję (z podaniem numeru ewidencyjnego zarejestrowanego artykułu). W przypadku nie otrzymania przez Autora takiego potwierdzenia należy najpóźniej po 2 tygodniach skontaktować się z Redakcją w sprawie zgłaszanego artykułu. Wydruk artykułu w formacie A4 powinien mieć znormalizowaną liczbę wierszy i znaków w wierszu (32 wiersze po ok. 80 znaków w wierszu). Między wierszami należy zachować 1 interlinię, wielkość czcionki Times New Roman 13 punktów. Objętość artykułów naukowo-badawczych nie powinna przekraczać 12 tak znormalizowanych stron maszynopisu, a artykułów przeglądowych 20 stron włącznie z tabelami, rysunkami, wzorami i spisem literatury. Możliwy jest druk dłuższych publikacji, ale ich Autorzy muszą mieć świadomość, że oznaczać to będzie wyższe koszty druku. W tekście można zaznaczyć te elementy lub fragmenty, które należy szczególnie wyróżnić (kursywą, pogrubieniem lub kolorem). Przypisy uzupełniające i wyjaśniające tekst podstawowy powinny być napisane na dole strony, na której występują. Zaleca się umiar w stosowaniu przypisów. Tytuł artykułu należy podać w języku angielskim i polskim. Praca powinna zawierać streszczenie w języku angielskim i polskim. Streszczenie powinno być krótkim, trój- lub czterozdaniowym wyrażeniem najważniejszych myśli artykułu i podsumowaniem wyników pracy, napisanym w formie bezosobowej.

Wzory powinny być pisane bardzo czytelnie. Literę greckie należy opisać na marginesach (np. β – beta). Wyraźnie należy różnicować liczbę „0” i dużą literę „O”. Szczególnie czytelny powinien być zapis potęg i indeksów. Wzory i równania (chemiczne, matematyczne, fizyczne) należy przygotować specjalnym edytorami (np. ChemWin, ISIS Draw 2.2) i zapisać w powszechnie używanym formacie graficznym (np. tiff, gif, jpg). We wzorach i w tekście należy stosować jednostki Międzynarodowego Układu Jednostek SI. Jednostki w tabelach i w opisach rysunków należy podać po przecinku, a nie w nawiasach.

Tytuł i śródtytuły powinny być możliwie krótkie, lapidarnie ujmujące treść artykułu lub rozdziału. Śródtytuły należy numerować, można też oznaczyć ich rodzaj na marginesie (np. I rzędu, II rzędu, III rzędu).

Tabele, podpisy pod rysunkami i rysunki, ilustracje (w wymienionej kolejności) powinny znajdować się poza tekstem, a na marginesie wydruku tekstu lub w jego treści powinny być zaznaczone proponowane miejsca ich wstawienia. Zaleca się zestawianie wyników pomiarów lub różnych właściwości w formie tabelarycznej. Tabele powinny być ponumerowane cyframi arabskimi. Tytuł tabeli w języku angielskim i polskim powinien znajdować się nad tabelą. Nie stosuje się skrótu „tab.” ani w tytule, ani w tekście artykułu (jeśli w artykule jest tylko jedna tabela, to nie wpisuje się „1”). Tabele nie powinny być zbyt rozbudowane. Pożądane jest, aby mieściły się w szerokości szpalty lub kolumny druku (podstawa 8,5 cm lub 17,5 cm). W tabelach powinny być zaznaczone te rubryki, które należy wyróżnić za pomocą koloru.

Podpisy umieszczamy pod rysunkami. Wszystkie wykresy, rysunki i fotografie nazywa się rysunkami i numeruje kolejno (jeśli jest tylko 1 rysunek nie wpisuje się „1”), podając na każdym nazwisko Autora. Po skrócie Rys. należy wpisać numer rysunku lub fotografii, tytuł, a następnie stosowane na ilustracji oznaczenia. Jeśli oznaczenia zostały objaśnione w tekście, należy wpisać sformułowanie „oznaczenia objaśnione w tekście”.

Rysunki powinny być optymalnie szczegółowe. W rysunkach należy unikać słów obcojęzycznych, zastępując je polskimi odpowiednikami. Opisy rysunków podawane przy osiach x, y powinny być wielką literą, a jednostka po przecinku (bez nawiasu kwadratowego), np. Masa, g.

Elementy rysunków powinny być opisane symbolami (wersalikami), a rozwinięcie oznaczyć symboli przeniesione do podpisu. Opisywanie rysunku pełnym tekstem jest dopusz-

czalne tylko wtedy, gdy ma to ważne uzasadnienie merytoryczne. Jest to uwarunkowane dążeniem redakcji, aby rysunek zmieścić się na jednej szpalcie lub w szerokości jednej kolumny (podstawa 8,5 cm lub 17,5 cm). Pożądane typy rysunków to: wykresy liniowe, słupkowe, blokowe. Rysunki powinny być dostarczone jako osobne pliki graficzne o wysokiej rozdzielczości w powszechnie akceptowanych formatach (np. tiff, gif, jpg, bmp). Nie powinny znajdować się w ramkach.

Przed LITERATURĄ można umieścić podziękowania, informacje o grantach, projektach lub stypendiach, w ramach których wykonano pracę, informacje o finansowaniu.

Literatura cytowana powinna być umieszczana na końcu artykułu, uporządkowana w kolejności cytowania w tekście i kolejno ponumerowana, numery cytowanych w spisie pozycji powinny znajdować się w nawiasie kwadratowym. W tekście numerację odnośników należy wpisywać także w nawiasach kwadratowych. Nie należy stosować tzw. automatycznego spisu literatury cytowanej. Literatura powinna zawierać podstawowe elementy opisu bibliograficznego wg podanych przykładów (1. książka, 2. czasopismo, 3. materiały konferencyjne, 4. praca doktorska, 5. materiały reklamowe firmy, 6. patent, 7. norma, 8. Dziennik Ustaw, 9. rozporządzenie, 10. dyrektywa, 11. adres internetowy):

- [1] Luximon A.: Handbook of footwear design and manufacture. Woodhead Publishing, Cambridge (2013).
- [2] Aizenshtein E.M.: Polyester fibres continue to dominate on the world textile raw materials balance sheet. Fibre Chemistry 41 (1) (2009) 1–8.
- [3] Sajek A.K., Sajek A.: A title of an article published in conference proceedings. A Title of the Conference, locality, June 20th–24th (2004) 101–105.
- [4] Brzozowski R.: Badanie selektywności kształtu w reakcjach syntezy diizopropylonaftalenów prowadzonych w obecności katalizatorów glinokrzemianowych. Praca doktorska. Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (2001).
- [5] GRYFSKAN Sp. z o.o., Hajnówka, Prospekt firmowy.
- [6] Zgł. pat. pol. P-344 539 (2000).
- [7] PN-EN ISO 20344:2012. Personal protective equipment. Test methods for footwear.
- [8] Dz.U. 2004, nr 19, poz. 177.
- [9] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu. Dz.U. 2008, nr 119, poz. 765.
- [10] Dyrektywa 2004/18/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie koordynacji procedur udzielania zamówień publicznych na roboty budowlane, dostawy i usługi. Dz.Urz. UE L 134, 114.
- [11] <http://www.spirulina.pl>, dostęp 15 marca 2013 r.

DOI: 10.14314/polimery.2016.031.

Imię i nazwisko Autora lub Autorów (bez tytułów naukowych i zawodowych) należy umieścić na pierwszej stronie, pod tytułem. Gwiazdka (*) powinien być oznaczony Autor do korespondencji, którego e-mail musi znaleźć się pod afiliacjami Autorów. Przy nazwiskach Autorów powinny być umieszczone numery ORCID.

Plik z publikacją wzorcową jest dostępny na stronie internetowej czasopisma i.mat.polsl.pl.

Wszystkie zgłoszone do druku prace naukowo-badawcze i problemowo-przeglądowe (w tym także artykuły sponsorowane) poddawane są recenzji. Opinia Recenzenta jest przekazywana Autorowi do ustosunkowania się w terminie zazwyczaj nie dłuższym niż 1 miesiąc. Jeśli praca wymaga poprawek i/lub uzupełnień, to Autor musi wprowadzić je w czasie nie dłuższym niż 1 miesiąc. Niezwroćcie poprawionej pracy w tym terminie oznaczać będzie druk publikacji w późniejszym terminie. Redakcja zastrzega sobie prawo dokonywania poprawek językowych (stylistycznych) oraz skracania artykułów w przypadku występowania w nich powtórzeń i rozwlekłości.

Notatki informacyjne, recenzje, wywiady, sprawozdania i komentarze przygotowywane są w zasadzie wyłącznie na zamówienie Redakcji lub z inicjatywy Autorów po wstępnym (np. telefonicznym) uzgodnieniu tematyki, zakresu i objętości opracowania. Podobnie jak w przypadku artykułów naukowo-badawczych i problemowo-przeglądowych, prawa autorskie do publikacji zostają przeniesione na Wydawcę (Redakcję) po przekazaniu pracy do druku. Na każdy przedruk tych publikacji wymagana jest pisemna zgoda Redakcji.

W momencie dostarczenia artykułu do redakcji Autor (Autorzy) powinien dołączyć formularz zgłoszenia publikacji dostępny na stronie internetowej, w którym podane będą:

- imię i nazwisko, tytuł zawodowy i naukowy,
- nazwę i adres instytucji, w której praca została wykonana,
- numery telefonów i faksu, służbowy, komórkowy,
- adres poczty elektronicznej,
- adres do korespondencji,
- dane instytucji Autora do wystawienia faktury (oficjalna nazwa, oficjalny adres, numer NIP), w przypadku uczelni wyższej jest to zwykle adres jej rektoratu.

**We wszystkich sprawach budzących wątpliwości prosimy o telefoniczny lub mailowy kontakt z naszą Redakcją:
+48 663-311-933, i.materialowa@sigma-not.pl**

PRACUJEMY NA ZIELONEJ ENERGII

re: respect
energy

CERTYFIKAT

Ten certyfikat potwierdza

zakup energii pochodzącej w

100% z odnawialnych źródeł

przez

**WYDAWNICTWO CZASOPISM I
KSIĄŻEK TECHNICZNYCH SIGMA-NOT
SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ**

Dzięki temu WYDAWNICTWO CZASOPISM I

KSIĄŻEK TECHNICZNYCH SIGMA-NOT SPÓŁKA Z

OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ redukuje

emisję do

206248 kg CO₂ rocznie



respect.energy



WYDAWNICTWO SIGMA-NOT

