

Autoreferat

dr inż. Krzysztof Kowalczyk

Szczecin, czerwiec 2016

1. Imię i Nazwisko

Krzysztof Karol Kowalczyk

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

A) Uzyskanie tytułu zawodowego magistra inżyniera

- uczelnia: Politechnika Szczecińska, Wydział Mechaniczny;
- kierunek: Inżynieria Materiałowa;
- specjalność: Materiały funkcjonalne (indywidualny program studiów od VI semestru);
- tytuł pracy dyplomowej: „Materiały powłokowe z wodorozcieńczalnych żywic epoksydowych”;
- miejsce realizacji pracy: Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Polimerów;
- promotor pracy: prof. dr hab. inż. Tadeusz Spychaj;
- data obrony pracy dyplomowej: 2 lipca 2003 r.

B) Uzyskanie stopnia naukowego doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej

- uczelnia: Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Polimerów;
- specjalność: Technologia polimerów;
- tytuł pracy doktorskiej: „Wodorozcieńczalne farby oraz powłoki epoksydowe na podłoża stalowe”;
- promotor pracy: prof. dr hab. inż. Tadeusz Spychaj;
- data obrony pracy doktorskiej: 8 grudnia 2008 r.;
- recenzenci pracy:
 - prof. dr hab. inż. Gabriel Rokicki (Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii i Technologii Polimerów);
 - prof. dr hab. inż. Zbigniew Rosłaniec (Politechnika Szczecińska, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, Instytut Inżynierii Materiałowej).

Praca doktorska została wyróżniona decyzją Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

A) Zatrudnienie na stanowisku adiunkta

- miejsce zatrudnienia: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Polimerów;
- okres zatrudnienia: od kwietnia 2009 r.

B) Zatrudnienie na stanowisku asystenta

- miejsce zatrudnienia: Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Polimerów;
- okres zatrudnienia: październik 2007 r.- marzec 2009 r.

C) Funkcje pełnione w trakcie zatrudnienia

- członek Rady Instytutu Polimerów, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, PS/ ZUT w Szczecinie (od 2008 r.);
- kierownik Laboratorium Polimerów Powłokowych i Ekologicznych w Instytucie Polimerów, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie (od 2011 r.).

4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

A) Tytuł osiągnięcia naukowego

Moim osiągnięciem naukowym, uzyskanym po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiącym znaczny wkład w rozwój dyscypliny naukowej Technologia Chemiczna i określonym w art. 16. ust. 2 Ustawy jest cykl powiązanych tematycznie publikacji pt.:

„Otrzymywanie i charakterystyka kompozytowych materiałów polimerowych, zwłaszcza powłokowych, wraz z przygotowaniem i zastosowaniem w nich napelnaczy nanometrycznych”

Cykl prac obejmuje 14 publikacji [H-M1÷H-M14] w czasopismach wymienionych na liście filadelfijskiej, w tym 13 posiadających *Impact Factor* w roku wydania. Ponadto osiągnięcie naukowe udokumentowano rozwiązaniami technicznymi stanowiącymi treść 4 patentów krajowych [H-P1÷H-P4]. Opis osiągnięcia naukowego odnosi się także do niepublikowanych raportów etapowych i końcowych ze zrealizowanych/ współrealizowanych przeze mnie projektów badawczych, co jest dopuszczalne zgodnie z art. 16. ust. 3 Ustawy.

B) Lista publikacji i patentów

[H-M1] Krzysztof Kowalczyk*, Tadeusz Spychaj, Agnieszka Ubowska, Beata Schmidt, 2014, „*Industrially applicable methods of poly(methyl methacrylate)/organophilic montmorillonite nanocomposites preparation: processes and cast materials characterization*”, Applied Clay Science, 97-98, 96-103.

(* - autor korespondencyjny)

[H-M2] Tadeusz Spychaj, Krzysztof Kowalczyk, Grzegorz Krala, 2010, „*Termoplastyczna skrobia modyfikowana montmorylonitem i odpadową pianką poliuretanową*”, Polimery, 55, 765-772.

- [H-M3] Krzysztof Kowalczyk*, 2014, „*Preparation and characterization of nanocomposite urethane varnishes for a wood substrate*”, Journal of Coating Technology & Research, 11, 421-430.
- [H-M4] Honorata Mąka, Tadeusz Spychaj, Krzysztof Kowalczyk, 2014, „*Imidazolium and deep eutectic ionic liquids as epoxy resin crosslinkers and graphite nanoplatelets dispersants*”, Journal of Applied Polymer Science, 131, 40401-40407.
- [H-M5] Krzysztof Kowalczyk, Szymon Kugler, Tadeusz Spychaj, 2014, „*Antistatic polyurethane coats with hybrid carbon nanofillers*”, Polimery, 59, 650-655.
- [H-M6] Szymon Kugler, Krzysztof Kowalczyk*, Tadeusz Spychaj, 2015, „*Hybrid carbon nanotubes/graphene modified acrylic coats*”, Progress in Organic Coatings, 85, 1-7.
- [H-M7] Szymon Kugler, Krzysztof Kowalczyk*, Tadeusz Spychaj, 2016, „*Influence of dielectric nanoparticles addition on electroconductivity and other properties of carbon nanotubes-based acrylic coatings*”, Progress in Organic Coatings, 92, 66-72.
- [H-M8] Krzysztof Kowalczyk*, Kinga Łuczka, Barbara Grzmil, Tadeusz Spychaj, 2012, „*Anticorrosive polyurethane paints with nano- and micro-sized phosphates*”, Progress in Organic Coatings, 74, 151-157.
- [H-M9] Krzysztof Kowalczyk*, Kinga Łuczka, Barbara Grzmil, Tadeusz Spychaj, 2013, „*Anticorrosive 2K polyurethane paints based on nano- and microphosphates with high dispersing additive content*”, Progress in Organic Coatings, 76, 1088-1094.
- [H-M10] Kinga Łuczka, Barbara Grzmil, Krzysztof Kowalczyk, Marcin Sadłowski, 2014, „*Preparatyka i zastosowanie modyfikowanych fosforanów(V) glinu w ochronie antykorozyjnej stali*”, Przemysł Chemiczny, 93, 787-791.
- [H-M11] Kinga Łuczka, Barbara Grzmil, Krzysztof Kowalczyk, 2012, „*Otrzymywanie modyfikowanych fosforanów glinu jako pigmentów antykorozyjnych*”, Przemysł Chemiczny, 91, 849-852.
- [H-M12] Kinga Łuczka, Barbara Grzmil, Joanna Sreńscek-Nazzal, Krzysztof Kowalczyk, 2013, „*Studies on obtaining of aluminium ammonium calcium phosphates*”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19, 1000-1007.
- [H-M13] Kinga Łuczka, Barbara Grzmil, Beata Michalkiewicz, Krzysztof Kowalczyk, 2015, „*Studies on obtaining of aluminium phosphates modified with ammonium, calcium and molybdenum*”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 23, 257-264.

[H-M14] Krzysztof Kowalczyk*, Kinga Łuczka, Barbara Grzmil, 2015, „Preparation and characterization of anticorrosion polyurethane paints and coats based on novel Zn-free phosphates”, Journal of Coating Technology and Research, 12, 153-165.

[H-P1] Krzysztof Kowalczyk, Tadeusz Spychaj, 2014, „Sposób otrzymywania nanokompozytów poli(metakrylanu metylu)”, patent nr **PL218 165**, Polska, Urząd Patentowy RP.

[H-P2] Krzysztof Kowalczyk, Tadeusz Spychaj, Bogumił Kic, Barbara Grzmil, Waldemar Morawski, Kinga Łuczka, 2013 „Farba antykorozyjna do podłoży metalowych, zwłaszcza stalowych oraz sposób wytwarzania farby antykorozyjnej do podłoży metalowych, zwłaszcza stalowych”, patent nr **PL216 417**, Polska, Urząd Patentowy RP.

[H-P3] Barbara Grzmil, Kinga Łuczka, Bogumił Kic, Waldemar Morawski, Krzysztof Kowalczyk, 2014, „Nanometryczny bezpostaciowy fosforan amonowo-glinowy bezwodny lub uwodniony i sposób otrzymywania nanometrycznego bezpostaciowego fosforanu amonowo-glinowego bezwodnego lub uwodnionego”, patent nr **PL218 290**, Polska, Urząd Patentowy RP.

[H-P4] Krzysztof Kowalczyk, Barbara Grzmil, Tadeusz Spychaj, Waldemar Morawski, Kinga Łuczka, 2015, „Farba antykorozyjna do podłoży stalowych oraz sposób wytwarzania farby antykorozyjnej do podłoży stalowych”, patent nr **PL219 939**, Urząd Patentowy RP.

C) Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Przedstawiony monotematyczny cykl prac dotyczy materiałów polimerowych modyfikowanych napełniaczami nanometrycznymi (nanocząstkowymi). W szczególności osiągnięcie naukowe dotyczy komponowania i charakterystyki nanokompozytowych materiałów litych i powłokowych zawierających w roli nanonapełniaczy:

- organofilizowane montmorylonity oraz grafen (typ 1D);
- nanorurki węglowe (2D);
- ditlenek krzemu, tlenek glinu, ditlenek tytanu, ortofosforany glinu i ich pochodne (3D).

Prace obejmują również przygotowanie i badanie właściwości napełniaczy nanocząstkowych dedykowanych do kompozytowych materiałów polimerowych.

Od wielu już lat obserwuje się intensywny rozwój kompozytów polimerowych zawierających napełniacze nanometryczne. Jakkolwiek pierwsze badania polimerów z nanocząstkami sadzy czy też ditlenku krzemu realizowano już na początku XX w., to za początek „ery nanokompozytów polimerowych” przyjmuje się często moment opracowania, przez badaczy z firmy Toyota, materiałów bazujących na poliamidzie 6 i glinokrzemianach warstwowych (początek lat 90. XX w.). Historycznie zbiegło się to odkryciem nanorurek węglowych, które – wraz z uzyskanym po raz pierwszy

w 2004 r. grafenem – stanowią bodajże najczęściej obecnie wykorzystywane nanonapełniacze polimerów. Samo pojęcie nanokompozytu opisuje materiał o strukturze co najmniej dwufazowej z wyraźną fazą rozpraszającą (matrycą, osnową) oraz fazą rozproszoną stanowiącą cząstki o minimum jednym rozmiarze nanometrycznym (tzw. nanoobiekty będące nanonapełniaczem lub nanowydzieleniami). Zgodnie z normą ISO/TS 27687 nanoobiekty dzielimy na [1]:

- typu 1D czyli tzw. nanopłytki posiadające jeden wymiar w skali nanometrycznej (zazwyczaj poniżej 100 nm), należą tutaj np. nanonapełniacze glinokrzemianowe i grafen;
- typu 2D, nanowłókna i nanorurki o dwóch wymiarach nanometrycznych (np. nanorurki węglowe, nanorurki haloizytowe, nanowłókna polimerowe, whiskersy);
- typu 3D, nanocząstki o trzech wymiarach nanometrycznych (np. sadza, krzemionka koloidalna, kuliste nanocząstki TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO).

Rozwój nanokompozytów polimerowych wynika z ich znacząco lepszych lub unikalnych właściwości w stosunku do klasycznych mikrokompozytów. Istnieją liczne doniesienia naukowe o nadaniu/poprawie cech materiałów w efekcie zastosowania nanonapełniaczy otrzymanych metodami laboratoryjnymi; można tutaj wspomnieć o właściwościach mechanicznych (wytrzymałości mechanicznej statycznej i dynamicznej, sztywności), termicznych (wzroście termostabilności i wytrzymałości cieplnej, obniżeniu palności, zmianie przewodnictwa i pojemności cieplnej), elektrycznych (zmianie przewodności i właściwości elektroizolacyjnych), optycznych (obniżeniu połysku) czy też biologicznych (cechy biobójcze).

Za początek ery polskich nanonapełniaczy typu 1D należy przyjąć rok 2009, w którym rozpoczęto wytwarzanie organofilizowanych montmorylonitów (o-MMT) serii NanoBent w Zakładach Górniczo-Metalowych „Zębiec” w Starachowicach. To w efekcie współpracy zespołu badaczy z Politechniki Rzeszowskiej, Politechniki Szczecińskiej i Politechniki Wrocławskiej (w ramach realizowanych projektów, w tym celowego [2]) opracowano serię modyfikatorów jak również technologię oczyszczania i modyfikacji krajowego glinokrzemianu ([M7], patrz p. 5, s. 18). Pragnę tutaj nadmienić, iż brałem udział (ze strony Politechniki Szczecińskiej) w prowadzonych pracach badawczych i wdrożeniowych, głównie w zakresie opracowania struktury i syntezy soli amoniowych do otrzymywania NanoBentów ZS1, ZS2 i ZS3. Natomiast po uruchomieniu produkcji, komercyjne produkty organofilizacji zastosowałem jako nanonapełniacze (a ściślej ich prekursorzy) w litych i powłokowych (rozpuszczalnikowych) materiałach polimerowych.

W pracy [H-M1], będącej podsumowaniem kierowanego przeze mnie projektu badawczego [3], przedstawiono wyniki badań poli(metakrylanu metylu) (PMMA) modyfikowanego NanoBentem ZS1 (produkt organofilizacji MMT solą alkiloaryloamoniową zawierającą grupy hydroksylowe, odległość międzyplótkowa $d_{001}=3,6$ nm), NanoBentem ZS3 (modyfikator hydroksyalkiloamoniowy, $d_{001}=4,2$ nm) oraz NanoBentem ZR1 (modyfikator alkiloaryloamoniowy, $d_{001}=1,9$ nm). Testowane materiały polimerowe przygotowano metodą wolnorodnikowej polimeryzacji w masie wykorzystując

metakrylan metylu (MMA) lub syrop PMMA/MMA. W badaniach skupiono się nad zastosowaniem przemysłowo akceptowalnych metod dyspergowania o-MMT w stosowanych komponentach i dlatego NanoBenty wprowadzano do układu polimeryzacyjnego w postaci: (i) przedmieszki/pasty w monomerze (czas spęczniania 14 dni w temp. pokojowej; symbol PM), (ii) przedmieszki w monomerze poddanej dodatkowemu dyspergowaniu homogenizatorem wysokoobrotowym z komorą przepływową (H-PM), (iii) przedmieszki w syropie PMMA/MMA (czas spęczniania 14 dni w temp. pokojowej; PS) lub (iv) przedmieszki w syropie poddanej homogenizacji we współbieżnej wyciśnarce dwuślimakowej (W-PS). W efekcie badań próbek wyciętych z płyt polimerowych zawierających 0 ÷ 0,5 cz. wag. o-MMT/100 cz. wag. PMMA stwierdzono, że zarówno rodzaj nanonapełniacza jak i metoda jego wprowadzenia do układu mają wpływ na analizowane właściwości mechaniczne, termiczne i optyczne. O ile stosowane NanoBenty nie podwyższyły wytrzymałości próbek na rozciąganie to ich obecność spowodowała nieznaczne podwyższenie twardości (o 2 jednostki HBa) oraz termostabilności (wzrost temperatury dla 5% ubytku masy o 11°C) i wartości indeksu tlenowego (z 17,5 do 18,1% O₂). Największy wzrost zarejestrowano jednakże w wypadku wytrzymałości na zginanie (do 15% dla próbek PMMA zawierających NanoBent ZS1 wprowadzony w postaci pasty PM). Na podstawie wyników badań PMMA/o-MMT, metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, stwierdzono częściową eksfoliację glinokrzemianu (tj. rozproszenie na pojedyncze płytki) w matrycy polimerowej, także w wypadku materiałów otrzymanych z użyciem przedmieszek H-PM i W-PS. Dodatkowo ujawniono, iż homogenizacja lub wyciśnianie past o-MMT powoduje częściowe uszkodzenie/rozdrobnienie płytek glinokrzemianu i zanieczyszczenie samego materiału polimerowego produktami ścierania elementów ruchomych zastosowanego urządzenia dyspergującego. Rozwinięciem opisanych metod wprowadzania o-MMT do poli(metakrylanu metylu) było spęcznianie nanonapełniacza w wybranych cieczach organicznych mogących pełnić rolę plastyfikatora polimeru i/lub regulatora długości jego łańcuchów (aktywnego na etapie polimeryzacji MMA). Opracowany w ramach wspomnianego projektu badawczego i zastrzeżony w patencie [H-P1] sposób dyspergowania o-MMT obejmuje jego spęcznienie (np. w 2-etyloheksanolu, cykloheksanolu, fenoksypropanolu, benzoesanie izodecyłu i/lub t-butanolu) przed wprowadzeniem do monomeru lub syropu PMMA/MMA. Zastosowanie takiego sposobu umożliwiło uzyskanie nanokompozytów PMMA/o-MMT – szczególnie z NanoBentami ZS1 i ZS3 ze względu na polarność zawartego w nich modyfikatora organicznego – o wyższej wytrzymałości na rozciąganie (np. o 8% w wypadku zastosowania dyspersji NanoBentu ZS3 w benzoesanie izodecyłu) i/lub wyższej sztywności (wzrost modułu Younga o 12% dla układu z NanoBent ZS1/2-etyloheksanol). Pełną charakterystykę materiałów PMMA/o-MMT, opisanych w [H-M1] i [H-P1], zawarto w raporcie z projektu badawczego [3].

Krajowe NanoBenty serii ZS wykorzystano także do otrzymywania nanokompozytów z osnową z termoplastycznej skrobi (TS), w tym także modyfikowanych odpadową pianką poliuretanową [H-M2] (badania zrealizowano w ramach projektu badawczego zamawianego).

Plastyfikację fizyczną skrobi ziemniaczanej prowadzono za pomocą glicerolu lub równowagowej mieszanki formamidu i mocznika w wyciślarce dwuślimakowej w obecności zmielonych odpadów PUR i/lub o-MMT. Uzyskane w ten sposób materiały wykazywały interkalacyjno-eksfoliacyjny charakter rozproszenia o-MMT w matrycy, przy czym lepsze zdyspergowanie stwierdzono dla NanoBentu ZS1 (badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej). Warto odnotować, iż dodatek o-MMT (5 cz. wag.) do skrobi (100 cz. wag.), splastyfikowanej mieszanką formamidu i mocznika, spowodował wzrost wytrzymałości materiału na rozciąganie o 43% (NanoBent ZS1) i 86% (NanoBent ZS3) przy jednoczesnym wzroście wartości modułu Younga (odpowiednio o 87% i 148%). W niektórych wypadkach dodatek NanoBentów skutkowało znaczącą poprawą wytrzymałości próbek TS na zginanie. W pracy [H-M2] przeanalizowano również wpływ o-MMT na właściwości reologiczne TS. Stwierdzony spadek lepkości układu TS/NanoBent ZS1 w wyższej temperaturze (w porównaniu do TS i TS/NanoBent ZS3) przypisano istnieniu wiązań wodorowych między skrobią a grupami hydroksylowymi modyfikatora glinokrzemianu, nie zaś lepszemu zdyspergowaniu wspomnianego o-MMT w matrycy polimerowej. Liczba hydroksylowa soli amoniowej stosowanej do produkcji NanoBentu ZS1 przewyższa bowiem wartość tego parametru dla modyfikatora NanoBentu ZS3.

Handlowe organomontmorylonity NanoBent ZS1, NanoBent ZS3 oraz NanoBent ZR2 zastosowano do modyfikacji materiałów powłokowych [H-M3]. Bazowały one na żywicy uralkidowej stanowiącej pochodną polibezwodnika sebacynowego, oleju sojowego i diizocyjanianu izoforonu. o-MMT spęczniano wstępnie w roztworze uralkidu w benzynie lakierniczej, po czym dyspergowano (disolwerem laboratoryjnym z tarczą dyspergującą do trudnego wprowadzania) w docelowej ilości żywicy w obecności sykatywy wapniowej, kobaltowej i cyrkonowej oraz środka przeciwko koruszeniu. Ilość wprowadzonej suszki wapniowej uzależniona była od pojemności jonowymiennej organofilizowanego montmorylonitu oraz zawartości minerału w danym NanoBencie. Miało to zapobiec adsorpcji pozostałych sykatyw na glinokrzemianie i/lub wymianie jonowej kobaltu i cyrkonu (z ich soli) z amoniowym modyfikatorem o-MMT, a więc dezaktywacji układu przyspieszającego proces polimeryzacji uralkidu. Jakkolwiek w pracy udokumentowano uzyskanie nanokompozytu eksfoliowanego (w wypadku NanoBentów serii ZS) oraz przedstawiono pozytywny wpływ dodatku o-MMT, m.in. na twardość powłok (w pierwszych dniach od wymalowania), ich elastyczność oraz udarność, to głównym celem pracy były badania właściwości barierowych uzyskanych powłok nanokompozytowych na podłożu drewnianym (świerkowym). W tym celu opracowano nowatorską metodę oceny cech ochronnych wymalowań z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej i próżniowego nasycania podłoża drewnianego solanką. Wyniki badań, polegających na analizie uzyskanych widm impedancyjnych z wykorzystaniem zaproponowanych modeli elektrycznych dla układu obejmującego stalową elektrodę roboczą, podłoże drewniane, powłokę oraz elektrolit (tj. 3,5 % wag. roztwór wodny chlorku sodu), porównano z wynikami testów przepuszczalności wody przez powłokę wykonanymi zgodnie

z normą PN-EN 927-5:2008. W efekcie stwierdzono, iż błony uralkidowe z NanoBentem ZS3 cechują się lepszymi właściwościami barierowymi podczas krótkotrwałego (do 3 dni) działania wody na wymalowanie; jej dłuższe oddziaływanie skutkuje natomiast widocznym (na tle powłoki odniesienia oraz powłok z NanoBentem ZS1 lub ZR2) pogorszeniem omawianego parametru co wytłumaczono hydrofilowym charakterem modyfikatora stosowanego do otrzymywania NanoBentu ZS3. Obliczone wartości względnej pojemności elektrycznej i rezystancji powłok oraz ich przepuszczalność wody korelowały ze sobą, co wskazało na możliwość zastosowania opracowanej metody elektrochemicznej do szybkiej oceny cech barierowych wymalowań przeznaczonych do długotrwałego kontaktu z wilgocią/wodą.

Moje uczestnictwo w międzynarodowym projekcie badawczym „TransCond” (w ramach 7 Programu Ramowego Komisji Europejskiej) obejmowało badania nad zastosowaniem nanonapełniaczy prądoprzewodzących typu 1D (grafen; Gn) i/lub 2D (nanorurki węglowe; CNT) w materiałach polimerowych. Wraz ze współpracownikami dowiodłem, iż dostępnych komercyjnie na świecie (w latach 2011-2013) proszków grafenowych – będących w rzeczywistości nanocząstkami grafitowymi – nie można bezpośrednio zastosować do otrzymywania transparentnych powłok (z kompozycji wodorozcieńczalnych ze spoiwem organicznym) wykazujących chociażby cechy antyelektrostatyczne (powierzchniowy opór elektryczny poniżej $10^{11} \Omega$). Spowodowane było to obecnością cząstek grafitowych zawierających nawet powyżej 15 płytek Gn, które nie ulegają rozproszeniu w spoiwach zawierających wodę, nawet po organofunkcjonalizacji powierzchni nanonapełniacza. Wysokiej hydrofobowości grafenu (a także CNT) należy przypisać niewielką ilość doniesień naukowych nt powłok z wodnych roztworów, emulsji i dyspersji polimerowych. Badania, których część opublikowano w pracy [H-M4] wskazały natomiast, iż zastosowanie proszków Gn (10÷15 warstw grafenowych; CheapTubes, USA), w obecności rozpuszczalników głęboko eutektycznych (ang. *deep eutectic solvents*, DES) i cieczy jonowych cząsteczkowych (pełniących jednocześnie rolę utwardzaczy), umożliwia uzyskanie litych materiałów epoksydowych o wysokiej przewodności elektrycznej. Wstępne zdyspergowanie suchego Gn (w ilości 1 % wag. względem masy całej kompozycji epoksydowej) w DES z chlorku choliny i trimetylopropanu oraz wymieszanie z dianową żywicą epoksydową i tiocyjanianem 1-butylo-3-metyloimidazoliowym pozwoliło obniżyć rezystywność materiału aż o 4 rzędy (względem próbki niezawierającej grafenu). Warto jednak zaznaczyć, iż uzyskany w ten sposób materiał nie był transparentny, co było wynikiem zastosowanego układu sieciującego.

W zakresie badań projektowych nad materiałami o odpowiedniej przenikalności światła widzialnego otrzymano i scharakteryzowano szereg kompozycji wodorozcieńczalnych i powłok zawierających mieszaniny Gn i CNT lub też same CNT. Zastąpienie części grafenu nanorurkami węglowymi miało na celu uzyskanie wymalowań o akceptowalnej transparentności (obecność Gn) oraz rezystancji elektrycznej (obecność CNT) zgodnej z założeniami projektu „TransCond” ($<10^8 \Omega$). Pierwotnie, w tym celu otrzymano serię wodnych dyspersji grafenu (bazując na proszku zawierającym

10÷15 warstw grafenowych w ziarnie wtórnym; CheapTubes, USA) oraz dyspersje nanorurek węglowych (Nanocyl NC7000; Nanocyl, Belgia) wykorzystując opracowany (autorski) zestaw środków powierzchniowo czynnych. W publikacji [H-M5] zreferowano wyniki badań powłok poliuretanowych zawierających 1 cz. wag. mieszaniny Gn i CNT (w różnych stosunkach wagowych) lub 0,5÷1,5 cz. wag. CNT/ 100 cz. wag. suchej masy substancji błonotwórczej i odpieniacza. Stosując prostą metodę komponowania lakieru (tj. mieszanie mechaniczne wolnoobrotowe), zawierającego Gn i CNT w stosunku masowym 0,4:0,6, udało się uzyskać powłoki o akceptowalnej transparentności (39%) i spełniające założony warunek rezystancji elektrycznej ($<10^8 \Omega$). Należy wspomnieć, iż wartość ostatniego parametru ulegała obniżeniu wraz ze zwiększaniem udziału nanorurek węglowych w mieszaninie Gn/CNT co jest zgodne z tym, że sam proszek CNT jest lepszym przewodnikiem prądu elektrycznego niż rozdrobiony Gn (choć zależność ta jest odwrotna w wypadku porównania właściwości cząstek pierwotnych tych nanonapełniaczy). Zaobserwowane zjawisko spowodowane było oczywiście faktem większej ilości punktów kontaktu pomiędzy długimi cząstkami CNT ($\sim 1,5 \mu\text{m}$) zdyspergowanymi w matrycy polimerowej niż płatkami Gn. Warto przy tym zaznaczyć, iż powłoki bazujące na opracowanej dyspersji CNT charakteryzowały się wyższą przewodnością elektryczną (o jeden rząd wartości) niż próbki komponowane z użyciem komercyjnej wodnej dyspersji CNT „Aquacyl AQ0101” firmy Nanocyl [H-M5] (czy też dyspersji „CarboByk-9810” firmy BYK-Chemie, Niemcy; wyniki badań zawarto w raporcie z projektu „TransCond”). Dla porównania próg perkolacji (dla powierzchniowego oporu elektryczny rzędu $10^8 \Omega$) wynosił odpowiednio ok. 0,75 cz. wag. (dyspersja własna) i ok. 0,9 cz. wag. CNT (Aquacyl AQ0101), przy czym powłoki otrzymane z dyspersji handlowej były mniej transparentne.

W pracy [H-M5] omówiono także wpływ obu rodzajów nanonapełniaczy na twardość i połysk powłok poliuretanowych. Stwierdzono ponadto, iż dodatek 1 cz. wag. Gn i/lub CNT (w szczególności Gn i CNT w stosunku masowym 0,4:0,6) wpływa na cechy termomechaniczne suchych wymalowań, co wyrażało się wzrostem wartości temperatury dla maksimum tg kąta stratności oznaczonego metodą dynamicznej analizy mechanicznej (DMA) (film polimerowy poddany naprężeniom rozciągającym). Zaobserwowano również pozytywny wpływ testowanych nanonapełniaczy węglowych typu 1D i 2D na termostabilność powłok w atmosferze powietrza. Dodatek 1 cz. wag. nanorurek węglowych spowodował podwyższenie wartości temperatury 10% ubytku masy powłoki (T_{10}) o ok. 39°C , zaś dodatek mieszaniny grafenu (0,8 cz. wag.) i nanorurek węglowych (0,2 cz. wag.) aż o 70°C . Mechanizm, tłumaczący zależność wartości T_{10} powłok (tym razem uzyskanych z dyspersji akrylowej) od dodatku Gn i/lub CNT, zaprezentowano w pracy [H-M6]. Teorię oparto na wynikach badań chropowatości powierzchni (R_z) powłok przed i po wygrzaniu w temperaturze 300°C (0,5 h) w atmosferze powietrza. Zarejestrowany wzrost wartości parametru R_z (powłoki starzone cieplnie) przyporządkowano istnieniu termicznych pęknięć powierzchni próbek, których ilość zależała od rodzaju i zawartości nanonapełniacza węglowego w powłoce. Zakładając istnienie pęknięć materiału

w miejscach kontaktu cząstek Gn i CNT (tj. w obszarach bogatych w środek powierzchniowo czynny wykorzystany do dyspergowania nanonapełniaczy) wyjaśniono także zaobserwowane zjawisko obniżenia wartości T_{10} wymalowań zawierających 1 % wag. mieszaniny Gn i CNT (w zakresie stosunków masowych od 0,6:0,4 do 0,3:0,7). Według mojej wiedzy była to pierwsza opisana w literaturze koncepcja wpływu Gn i CNT na termostabilność powłok organicznych.

Dzięki zastosowaniu zmodyfikowanych własnych dyspersji wodnych Gn (do 3 warstw grafenowych w ziarnie wtórnym; Graphene Tech., USA) i CNT opisane w [H-M6] powłoki akrylowe wykazywały znacznie wyższą przewodność elektryczną niż układy omówione w [H-M5] (zapewne z powodu zastosowania mniej zagregowanego grafenu do przygotowania zawiesiny). Co najważniejsze, jednoczesne zastosowanie obu nowych dyspersji (Gn i CNT) spowodowało znaczne obniżenie powierzchniowego oporu elektrycznego wymalowań w odniesieniu do próbek zawierających wyłącznie CNT. Przy czym obecność w powłokach grafenu (przy braku CNT) nie wpływała na wyraźną zmianę przewodnictwa elektrycznego. Dla przykładu, wprowadzenie 0,5 % wag. Gn do powłoki zawierającej jedynie 0,5 % wag. CNT obniżyło jej rezystancję powierzchniową z ok. $10^9 \Omega$ do $10^6 \Omega$, podczas gdy próbki zawierające 1 % wag. grafenu albo nanorurek węglowych wykazywały odpowiednio $10^{13} \Omega$ i $10^5 \Omega$. Synergizm nanonapełniaczy węglowych typu 1D i 2D wytłumaczono istnieniem grafenowych „tablic rozdzielczych” (ang. *electrical switchboard*), tj. pojedynczych cząstek Gn zbierających/przekazujących ładunek elektryczny między przylegające do nich nanorurki węglowe.

Wprowadzenie do powłok grafenu (zamiast części nanorurek węglowych) spowodowało poprawę ich transparentności oraz twardości. Wzrost wartości wspomnianych parametrów (w większym stopniu niż to opisano w [H-M5]) był oczywiście związany z lepszym rozproszeniem Gn w matrycy polimerowej (transparentność) i płytkowym kształtem (1D) jego cząstek pierwotnych (transparentność, twardość). Należy tutaj zaznaczyć, iż opracowana i opisana w artykule [H-M6] dyspersja CNT, jak i prądoprzewodzące kompozycje powłokowe z jej udziałem oferowane są przez polską firmę „Kolor Mix” (obecnie „Qually”) będącą konsorcjantem projektu „TransCond”. Inne, nieopublikowane wyniki badań dot. materiałów powłokowych z napełniaczami węglowymi (współrealizowanych przeze mnie w ramach wspomnianego projektu) wdrożono w brytyjskiej firmie „TBA Protective Solution”.

Opracowane przeze mnie i współpracowników zawiesiny wodne nanorurek węglowych wykorzystano także do komponowania lakierów z akrylowych dyspersji typu core-shell [H-M7]. Przy czym do układu wprowadzano dodatkowo klasyczne nanonapełniacze nieprzewodzące (NN) typu 3D, tj. Al_2O_3 (średnia średnica ziarna 40 nm), SiO_2 (śr. \varnothing 18 nm) lub TiO_2 (śr. \varnothing 25 nm). Miało to na celu wywołanie zjawiska tzw. objętości wyłączonej, powodującego lokalne zagęszczenie CNT (tj. wzrost zawartości CNT w matrycy polimerowej). Analizie poddano wymalowania zawierające 0÷1 % wag. CNT oraz 0, 20 lub 50 % wag. NN. Stwierdzono bardzo wyraźny wpływ dodatku NN (szczególnie krzemionki) na wzrost przewodności powierzchniowej powłok, np. wprowadzenie 50 %

wag. SiO₂ do materiału zawierającego 0,5 % wag. CNT obniżyło jego rezystancję z ok. 10¹⁴ Ω do 10⁶ Ω (w wypadku tlenku glinu i ditlenku tytanu były to wartości odpowiednio ok. 10¹² Ω i 10⁹ Ω). Jak założono, zastosowanie NN spowodowało wzrost zawartości nanorurek węglowych w ciągłej fazie polimerowej wymalowania (a więc poprawę przewodności elektrycznej matrycy) przy zachowaniu stałej zawartości CNT w powłoce. Różnice właściwości elektrycznych próbek, zawierających różne rodzaje NN wytłumaczono natomiast sedymentacją Al₂O₃ i TiO₂ oraz flotacją SiO₂ podczas formowania się powłoki. Potwierdziły to badania mikroskopowe TEM przełamów powłok (stwierdzono znaczne i relatywnie równomierne zagęszczenie cząstek SiO₂ przy powierzchni filmów), pomiary chropowatości powierzchni wymalowań (wzrost wartości parametru R_z dla próbek z SiO₂) oraz ich analiza metodą spektroskopii w podczerwieni techniką odbiciową (obecność pasm charakterystycznych dla SiO₂). Dopelnieniem stawianej hipotezy była analiza wartości potencjału elektrokinetycznego (Zeta) stosowanych dyspersji wodnych NN i CNT jak i dyspersji polimerowej. Zbyt niska wartość (i znak) potencjału zawiesiny tlenku glinu (+9,4 mV) wskazywała na jej ograniczoną trwałość, a także niestabilność w układzie zawierającym CNT (-58,2 mV) i cząstki poliakrylowe (-53,7 mV). Natomiast zaobserwowane zjawisko sedymentacji ditlenku tytanu w wymalowaniu powiązано z większą gęstością tego nanonapełniacza w porównaniu do Al₂O₃ i SiO₂. Co ciekawe, znaczne zagęszczenie cząstek krzemionki przy powierzchni powłok powodowało wypychanie fragmentów CNT z powłoki, co zapewne wpłynęło pozytywnie na powierzchniową przewodność elektryczną wymalowań.

W pracy [H-M7] przedstawiono także pozytywny wpływ NN na twardość powłok (próbki z SiO₂ i TiO₂) oraz ich transparentność (SiO₂). Wzrost wartości pierwszej cechy powiązано z dużą zawartością NN przy powierzchni próbki (krzemionka) lub istnieniem w tym obszarze lokalnych, twardych skupisk NN (ditlenek tytanu). Wzrost przepuszczalności światła widzialnego przez powłoki zawierające CNT i SiO₂ (względem powłok z CNT, CNT/Al₂O₃ oraz CNT/TiO₂) wytłumaczono identyczną wartością współczynnika załamania światła dla polimeru i krzemionki (a więc istnieniem obszarów „transparentnych”) jak i większym udziałem objętościowym tego NN w powłoce względem próbek z Al₂O₃ lub TiO₂ (SiO₂ wykazuje niższą gęstość niż Al₂O₃ i TiO₂). Warto także dodać, iż w wyniku przeprowadzonych testów zanotowano jednocześnie negatywny wpływ NN i pozytywny wpływ CNT na adhezję wymalowań do szkła. Stwierdzono, iż wprowadzenie NN do lakierów podwyższa wartość PVC (ang. *pigment volume concentration*, stężenie objętościowe pigmentów i napełniaczy w powłoce), a więc redukuje zawartość składnika powłokotwórczego (polimeru) odpowiadającego za przyczepność wymalowania do podłoża. Z drugiej strony obecność nanorurek węglowych w powłoce może ograniczać sedymentację NN – a więc minimalizować wzrost wartości PVC w głębszych/ dolnych obszarach powłoki – jak i pozytywnie wpływać (jako nanonapełniacz typu 2D o dużym współczynniku kształtu) na adhezję mechaniczną wymalowania poprzez jej zakotwiczenie w nierównościach podłoża. W artykule [H-M7] razem ze współpracownikami odniosłem się także do nieznacznego wpływu NN na temperaturę zeszklenia (ko)polimeru rdzenia

(core) i otoczki (shell) zastosowanej dyspersji polimerowej. Warto przy tym dodać, iż o ile w tym czasie były znane nieliczne wyniki badań materiałów polimerowych, zawierających CNT oraz NN typu 3D, to nie dotyczyły one cech (np. elektrycznych, optycznych) powłok wytworzonych w temperaturze pokojowej z dyspersji core-shell. Stąd też badania przedstawione w [H-M7] należy uznać za nowatorskie.

W ramach innych współrealizowanych przeze mnie badań stwierdzono, iż dodatek nanometrycznych napełniaczy nieprzewodzących (NN) typu 3D znacząco zwiększa efektywność dyspergowania CNT w wodzie za pomocą ultradźwięków (w obecności środków powierzchniowo czynnych). Dla porównania elektryczny opór powierzchniowy (i transparentność) powłok z kompozycji otrzymanych przez zmieszanie (i) dyspersji CNT i dyspersji SiO₂ (ø 40 nm) z dyspersją akrylową lub (ii) dyspersji CNT/SiO₂ z dyspersją akrylową, wynosił odpowiednio ok. 10¹⁰ Ω (55%) lub 10⁶ Ω (62%). Przy czym cytowane powłoki zawierały 0,25 % wag. CNT. Ze względu na fakt, iż opracowane rozwiązanie nie uzyskało jeszcze ochrony patentowej ([Z1], p. 5, str. 19) nie zostało ono włączone do omawianego osiągnięcia. Podobna sytuacja, warta moim zdaniem wspomnienia, dotyczy zgłoszonego do ochrony patentowej rozwiązania w zakresie sposobu modyfikacji ogniochronnych powłok pęczniących za pomocą nanonapełniaczy węglowych typu 1D i 2D ([Z2], p. 5, str. 19).

Prowadziłem także badania nad zastosowaniem bezcynekowych napełniaczy ortofosforanowych (3D) w ochronnych powłokach organicznych. Ze względu na fakt, iż większość opisanych w literaturze i stosowanych przemysłowo antykorozyjnych napełniaczy fosforanowych cechuje się uziarnieniem znacznie przewyższającym 2 μm, testowane przeze mnie submikrometryczne napełniacze fosforanowe (średnia średnica ziarna poniżej 1000 nm) traktowałem i nazywałem mianem napełniaczy nanometrycznych/ nanocząstkowych.

Znakomita większość produkowanych obecnie na świecie farb do ochrony podłoży stalowych zawiera, w roli napełniacza/pigmentu antykorozyjnego, ortofosforan cynku lub ortofosforany cynku i glinu lub cynku i wapnia. Historycznie fosforan cynku zastąpił bardzo efektywne (pod względem ochrony przeciwrdzewnej), ale i wysoce toksyczne tlenki ołowiu oraz chromiany. Choć wspomniane fosforany nie są aż tak szkodliwe dla ludzi, to są one niebezpieczne dla organizmów wodnych co wiąże się z koniecznością odpowiedniego oznakowania, transportu oraz magazynowania wyrobów powłokowych z ich udziałem. Należy oczekiwać, iż w najbliższym czasie stosowanie fosforanów zawierających cynk zostanie prawnie zakazane. Z tego względu już od wielu lat trwają na świecie intensywne badania nad opracowaniem bezcynekowych dodatków antykorozyjnych. I choć znane są już takie z grupy boranów, molibdenianów, fosfinianów, fosfonianów oraz tripolifosforan glinu to ustępują one wciąż fosforanom cynku (w tym o zredukowanej zawartości cynku). Uwzględniając doniesienia literaturowe, o pozytywnym wpływie rozdrobnienia stałych dodatków antykorozyjnych na cechy ochronne wymalowań, podjąłem badania dot. zastosowania wybranych nowych napełniaczy ortofosforanowych (nanometrycznych/submikrometrycznych typu 3D)

w organicznych powłokach ochronnych. Testowane nanonapełniacze były solami kwasu ortofosforowego i glinu lub glinu i amonu, i zostały otrzymane przez zespół (z którym blisko współpracuję) kierowany przez prof. Barbarę Grzmil (Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, WTiCh, ZUT w Szczecinie).

W pracach [H-M8, H-M9] przedstawiono wyniki badań rozpuszczalnikowych kompozycji i powłok poliuretanowych (*stricto* uretanoakrylowych, utwardzonych pochodną diizocyjanianu izoforonu) zawierających kalcynowany nanocząstkowy fosforan glinu (nAP) jako dodatek antykorozyjny oraz inne pigmenty (TiO_2) i napełniacze (mika, kwarc, talk, wollastonit). W publikacji [H-M8] opisano ponadto preparatykę i scharakteryzowano nAP, w tym średnią średnicę cząstek (272 nm) badając jego zawiesinę we ftalanie di-n-butylu metodą wstecznego rozpraszania światła laserowego. Skupiono się jednak na porównaniu wybranych cech farb (lepkość) i powłok (twardość, adhezja do stali, barierowość) zawierających nAP lub komercyjny mikrocząstkowy fosforan glinu i cynku (średnica ziarna $\leq 63 \mu\text{m}$, zaw. 32,5 % wag. cynku oraz 4,2 % wag. glinu; AZP). Udział wszystkich pigmentów i napełniaczy w powłokach wynikał z przyjętej wartości parametru Δ (tj. PVC/CPVC, gdzie CPVC oznacza krytyczną wartość parametru PVC) wynoszącej 0,55 lub wartości PVC (18,3%). Wartość Δ została przyjęta na podstawie badań innych autorów [4] jako optymalna dla antykorozyjnych kompozycji powłokowych. W efekcie testów stwierdzono negatywny wpływ dużej powierzchni właściwej (i liczby olejowej) nAP na lepkość farby poliuretanowej, a co za tym idzie pogorszenie zwilżalności podłoża i obniżenie adhezji powłok do stali. Z drugiej jednak strony nAP spowodował wzrost twardości wymalowań względem próbek zawierających napełniacz mikrocząstkowy. Co najważniejsze, powłoki z nAP lub AZP ($\Delta=0,55$) cechowały się zbliżonymi właściwościami antykorozyjnymi biorąc pod uwagę ich delaminację wokół nacięcia na podłożu stalowym (zimnowalcowana niskowęglowa stal niestopowa) oraz spęczenie po ekspozycji w komorze solnej (obojętna solanka, 1000 h). Warto dodać, że wagowa zawartość nanonapełniacza w porównywanych powłokach była niższa (9,8 % wag.) niż napełniacza mikrocząstkowego (15,6 % wag.). Jakkolwiek obniżenie zawartości fosforanu glinu i cynku (do 12,2 % wag., PVC=18,3%) pozytywnie wpłynęło na właściwości ochronne powłok to należy przypisać to głównie obniżeniu wartości PVC, czego skutkiem była większa zawartość substancji błonotwórczej w wymalowaniu. Spowodowało to poprawę adhezji do stali oraz szczelności powłok, co potwierdzono metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Chociaż analiza zmian pojemności elektrycznej wymalowań, w trakcie zanurzenia w solance, wskazała na stosunkowo dobre zdyspergowanie (nano)napełniaczy i pigmentów w powłoce z nAP (tj. brak nadmiernej ilości aglomeratów/agregatów z zaokludowanym wewnątrz powietrzem), wykonano dodatkowo badania wpływu ilości substancji dyspergującej (nienasycony polikwas karboksylowy; SD) na cechy kompozycji i powłok poliuretanowych. W pracy [H-M9] stwierdzono, iż zwiększenie dodatku SD z 2,5 do 7,5 cz. wag. (względem 100 cz. wag. sumy masy pigmentów i napełniaczy) skutkuje znacznym wzrostem lepkości farb. Wy tłumaczono to lepszym zdyspergowaniem napełniaczy

(i pigmentów) w kompozycji i potwierdzono badaniami zawiesin nAP lub AZP, w mieszaninie rozpuszczalników i SD, metodą wstecznego rozpraszania światła laserowego. Rozważania poparto modelami dyspersji nAP lub AZP w farbach o różnej zawartości dyspergatora. Co ciekawe większe stężenie SD spowodowało wzrost przyczepności do stali wymalowań z nAP, co przełożyło się na poprawę ich właściwości ochronnych. Drastycznie spadła wartość odwarstwienia powłok wokół nacięcia (z ponad 20 do ok. 6 mm) i stopień ich spęcherzenia po ekspozycji w mgłę solnej (1000 h). W efekcie uzyskano lepsze cechy przeciwrzdzewne wymalowań zawierających nanocząstkowy fosforan bezcynkowy (nAP) niż w wypadku mikrocząstkowego fosforanu glinu i cynku. Wspomniane wyniki skonfrontowano z rezultatami testów (metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej) powłok poddanych zanurzeniu w saturowanej powietrzem solance. Zastosowanie nanocząstkowych fosforanów glinu (w tym tego opisanego w [H-M8] i [H-M9]), jako dodatków antykorozyjnych w farbach z organicznymi substancjami błonotwórczymi, stanowi o innowacyjności patentu polskiego [H-P2].

Wysoka lepkość farb zawierających nAP była głównym przyczynkiem do poszukiwania innych submikro-/nanometrycznych napełniaczy fosforanowych mogących pełnić funkcję efektywnych i nietoksycznych (tj. bezcynkowych) inhibitorów korozji stali. Po kilkuletnich badaniach opublikowano wyniki dot. otrzymywania oraz oceny właściwości (w tym efektywności inhibitowania korozji stali i analizy produktów korozji) nanocząstkowych fosforanów glinu modyfikowanych kationami amonu [H-M10], amonu i wapnia [H-M10, H-M11, H-M12] lub amonu, wapnia i molibdenu [H-M10, H-M13]. Bazując na wspomnianych oraz na innych (niepublikowanych) rezultatach projektu badawczego [5] opracowano i zastrzeżono serię nanometrycznych fosforanów glinu i amonu [H-P3], których stosowanie w farbach antykorozyjnych jest chronione patentem uzyskanym w 2015 r. [H-P4]. Praca [H-M14] stanowi zaś zestawienie charakterystyk wybranych nanocząstkowych fosforanów glinu i amonu (5 rodzajów), nanocząstkowych fosforanów glinu (2 rodzaje) oraz mikrocząstkowych fosforanów glinu lub glinu i cynku oraz opisuje ich wpływ na właściwości kompozycji i powłok uretanoakrylowych ($\Delta=0,55$) usieciowanych pochodną heksametylenodiiizocyjanianu.

Porównując nanocząstkowe fosforany glinu i amonu (AAP) z nAP (występującym w [H-M14] pod symbolem nAP-c) oraz jego niekalcynowanym odpowiednikiem (nAP-a) stwierdzono, że te pierwsze mają zazwyczaj większą powierzchnię właściwą, choć ich liczba olejowa jest niższa. Wy tłumaczono to istnieniem licznych aglomeratów cząstek AAP nieulegających rozbiciu w oleju podczas oznaczania liczby olejowej nanonapełniacza. Potwierdziło to porównanie wyników oznaczania wielkości ziarna AAP metodą wstecznego rozpraszania światła laserowego (LST) (analizowano zawiesiny cząstek AAP we ftalanie di-n-butylu) z wynikami badań suchego nanonapełniacza metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). W efekcie stwierdziłem (dla przykładowego AAP), że ich uziarnienie jest znacznie mniejsze (SEM; $\phi 40\div 145$ nm) niż wskazują na to wyniki LST ($\phi 620$ nm). W utwardzonych powłokach nie zauważono jednakże

aglomeratów AAP, zaś lepkość farb z ich udziałem była znacznie niższa niż z nanocząstkowymi fosforanami glinu.

Najważniejsze wyniki opublikowane w [H-M14] dotyczą jednak prób korelacji cech ochronnych powłok (badania w komorze solna przez 2500 h) z właściwościami (składem) samych nanonapełniaczy fosforanowych typu 3D. Stwierdziłem między innymi zależność odporności korozyjnej powłok narażonych na działanie mgły solnej z wynikami badań stali w wodnych, zasadowych ekstraktach fosforanów metodą polaryzacji potencjodynamicznej. Generalnie, przeprowadzone analizy wskazały, iż zastosowanie wybranych AAP (zamiast mikrocząstkowego fosforanu glinu lub glinu i cynku; $\Delta=0,55$) umożliwia uzyskanie kompozycji i powłok o lepszych, lub co najmniej porównywalnych właściwościach aplikacyjnych (lepkość farby), optycznych (połysk) i antykorozyjnych. Wytypowany w [H-M14] fosforan glinu i amonu AAP5 stanowi podstawowy napełniacz/pigment antykorozyjny, którego próby wdrożenia produkcji w kraju są obecnie (2016 r.) podejmowane z moim udziałem w ramach programu TANGO [6].

Podsumowanie – elementy nowości naukowej

Jednym z głównych wyróżników badań, realizowanych przeze mnie w zakresie wytwarzania i charakterystyki materiałów polimerowych zawierających napełniacze nanometryczne typu 1D, 2D i 3D, jest możliwość zaimplementowania ich wyników w przemyśle. Zawierają one także aspekty nowości naukowej, do których należy zaliczyć:

- zastosowanie spęczniania organofilizowanego montmorylonitu (o-MMT) w wybranych cieczach organicznych lub homogenizacji o-MMT w roztworze poli(metakrylanu metylu) (PMMA) w monomerze (z wykorzystaniem wytłaczarki) jako etapu w procesie otrzymywania nanokompozytów o-MMT/PMMA;
- zastosowanie organofilizowanych montmorylonitów w materiałach ze skrobi termoplastycznej w celu poprawy ich właściwości mechanicznych;
- opracowanie elektrochemicznej metody oceny właściwości barierowych nanokompozytowych powłok organicznych na drewnie;
- określenie wpływu mieszanin nanorurek węglowych i grafenu na właściwości aplikacyjne, mechaniczne, optyczne i elektryczne powłok organicznych;
- zaproponowanie mechanizmu oddziaływania nanorurek węglowych i grafenu na odporność termiczną powłok akrylowych;
- zastosowanie mieszaniny cieczy jonowej imidazoliowej i rozpuszczalnika głęboko eutektycznego (chlorek choliny/trimetylopropan) do dyspergowania nanocząstkowego grafitu/grafenu w żywicy epoksydowej;
- zbadanie i wyjaśnienie wpływu dielektrycznych nanonapełniaczy tlenkowych (3D) na właściwości powłok organicznych zawierających nanorurki węglowe;

- zastosowanie serii bezcynkowych nanomerycznych (submikrometrycznych) napelniaczy fosforanowych jako skutecznych dodatków antykorozyjnych w farbach poliuretanowych;
- przedyskutowanie wpływu warunków otrzymywania i właściwości nanonapelniaczy fosforanowych, a także zawartości substancji dyspergującej w farbie na wybrane cechy materiałów powłokowych.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

W 1998 r. rozpocząłem dzienne studia magisterskie na kierunku Inżynieria Materiałowa (specjalność „Materiały funkcjonalne”) na Wydziale Mechanicznym Politechniki Szczecińskiej realizując od VI semestru indywidualny program nauczania. W 2003 r. uzyskałem tytuł zawodowy magistra inżyniera składając pracę dyplomową pt. „Materiały powłokowe z wodorozcieńczalnych żywic epoksydowych”, której opiekunem był prof. dr hab. inż. Tadeusz Spychaj. W trakcie studiów opublikowałem (jako autor i współautor) wyniki badań dotyczących zastosowania aminoglikolizatów i aminolizatów odpadowego poli(tereftalanu etyleny) w roli samoemulgujących utwardzaczy żywic epoksydowych:

[M1] Krzysztof Kowalczyk, **2001**, „Charakterystyka wodnych emulsji ciekłej żywicy epoksydowej z produktem degradacji PET trietanoloaminą”, Ekoplast (Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej), 19-20, 41-51.

[M2] Stanisława Spychaj, Krzysztof Kowalczyk, Tadeusz Spychaj, **2003**, „Wodorozcieńczalne farby i powłoki epoksydowe”, w: „Aminoglikoliza odpadowego PET i zastosowanie produktów” (red. T. Spychaj), Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin, 80-93.

Przed ukończeniem studiów magisterskich, za zgodą Dziekana oraz kierownika Studiów Doktoranckich na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej, zostałem przyjęty jako słuchacz na studia doktoranckie w roku akademickim 2002/2003. Od 2003 r. realizowałem w Instytucie Polimerów (WTiCh, ZUT w Szczecinie) pracę doktorską pt. „Wodorozcieńczalne farby oraz powłoki epoksydowe na podłoża stalowe”. Promotorem pracy był prof. dr hab. inż. Tadeusz Spychaj.

Rezultaty badań, przeprowadzonych przeze mnie w pracy doktorskiej, przedstawiono w artykułach:

[M3] Krzysztof Kowalczyk, Tadeusz Spychaj, **2005**, „Powłoki epoksydowe modyfikowane nanocząstkami z farb wodorozcieńczalnych”, Kompozyty, 5, 3-6.

[M4] Tadeusz Spychaj, Stanisława Spychaj, Krzysztof Kowalczyk, **2006**, „Powłoki z wodorozcieńczalnych kompozycji epoksydowych na podłoża stalowe”, Ochrona przed Korozją, 49, 124-127.

[M5] Krzysztof Kowalczyk, Tadeusz Spychaj, **2006**, „Wodorozcieńczalne epoksydowe kompozycje powłokowe z samoemulgującymi utwardzaczami aminowymi”, Polimery, 51, 817-820.

[M6] Krzysztof Kowalczyk, Tadeusz Spychaj, 2006, „*Wodorozcieńczalne epoksydowe kompozycje powłokowe modyfikowane nanocząstkami*”, Przemysł Chemiczny, 85, 927-929.

[M7] Tadeusz Spychaj, Maciej Heneczkowski, Jacek Pięłowski, Mariusz Oleksy, Krzysztof Kowalczyk, Adam Kiersnowski, Henryk Galina, 2006, „*Modyfikowane bentonity (montmorylonity) jako podstawa rozwoju nanomateriałów polimerowych w kraju*”, Inżynieria Materiałowa, 28, 1296-1302.

[M8] Krzysztof Kowalczyk, Tadeusz Spychaj, 2008, „*Epoxy coatings with modified montmorillonites*”, Progress in Organic Coatings, 62, 425-429.

[M9] Krzysztof Kowalczyk, Tadeusz Spychaj, 2009, „*Protective epoxy dispersion coating materials modified a posteriori with organophilized montmorillonites*”, Surface & Coating Technology, 204, 635-641.

[M10] Tadeusz Spychaj, Krzysztof Kowalczyk, Agnieszka Ubowska, 2009, „*Funkcjonalne materiały polimerowe modyfikowane glinokrzemianami warstwowymi*”, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej – Chemia 2009, 263, 147-151.

Badania realizowane przeze mnie w trakcie studiów doktoranckich, a niezwiązane bezpośrednio z tematyką pracy doktorskiej, dotyczyły zastosowania cieczy jonowych jako utwardzaczy żywic epoksydowych. Uzyskane wyniki opublikowano, zaś sposób zastosowania cieczy jonowych uzyskał ochronę patentową w Polsce:

[M11] Krzysztof Kowalczyk, Tadeusz Spychaj, 2003, „*Ionic liquids as convenient latent hardeners of epoxy resins*”, Polimery, 48, 833-835.

[P1] Tadeusz Spychaj, Krzysztof Kowalczyk, Ewa Janus, 2008, „*Sposób sieciowania kompozycji epoksydowej i kompozycja epoksydowa*”, patent nr **PL201 046**, Polska, Urząd Patentowy RP.

Warto zaznaczyć, iż praca [M11] była pierwszym doniesieniem naukowym na świecie o możliwości wykorzystania cieczy jonowych do utwardzania żywic epoksydowych i dotychczas została zacytowana 31 razy.

W trakcie studiów doktoranckich brałem udział w 4 projektach badawczych. Wyniki jednego projektu (pt. „*Opracowanie technologii i wdrożenie ekologicznych gruntów czasowej ochrony na prototypowym statku CON-RO B 201*”) zostały wdrożone w stoczni „Stocznia Szczecińska Nowa”.

W okresie październik 2007 r.- marzec 2009 r. byłem zatrudniony na stanowisku asystenta w Instytucie Polimerów na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. W 2007 r. ukończyłem:

– kurs 3 stopnia „*Projektowanie i nadzór zabezpieczeń antykorozyjnych na konstrukcjach stalowych*” (Instytut Badawczy Dróg i Mostów w Warszawie);

– kurs „*Lakierowanie proszkowe w teorii i praktyce*” uzyskując kwalifikacje zawodowe w obrębie zawodu „Malarz lakiernik wyrobów metalowych” (MEN kod 714204) (Centrum Szkolenia Kursowego „Doctus”, Łódź);

– kurs doskonalenia pedagogicznego dla asystentów uczelni (Instytut Ekonomii i Zarządzania, Politechnika Szczecińska).

W 2008 r. na mocy decyzji Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej uzyskałem stopień naukowy doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej (specjalność „Technologia polimerów”). Rada Wydziału wyróżniła moją pracę doktorską.

Od kwietnia 2009 r. jestem zatrudniony jako adiunkt w Instytucie Polimerów na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. W kwietniu 2011 r. objąłem stanowisko kierownika Laboratorium Polimerów Powłokowych i Ekologicznych w Instytucie Polimerów (WTiCh, ZUT w Szczecinie).

Moja działalność naukowa od początku skupiała się na zagadnieniach związanych z technologią organicznych substancji błonotwórczych oraz powłok ochronnych, w tym nanokompozytowych. Ponadto zajmowałem się otrzymywaniem, modyfikacją i charakterystyką nanonapełniaczy. Moja aktywność naukowa (poza tą opisaną w p. 4) dotyczy także niżej wymienionych zagadnień skutkujących publikacjami i patentami lub zgłoszeniami patentowymi:

- *modyfikacja nanonapełniaczy glinokrzemianowych, dyspergowanie nanonapełniaczy węglowych, ich zastosowanie w organicznych powłokach pęczniejących, a także otrzymywanie i zastosowanie nanocząstkowych (submikrometrycznych) pigmentów antykorozyjnych:*

[P2] Tadeusz Spychaj, Krzysztof Kowalczyk, Michał Kacperski, 2012, „*Sposób modyfikacji syntetycznych i/lub naturalnych glinokrzemianów*”, patent nr **PL212 831**, Polska, Urząd Patentowy RP.

[Z1] Tadeusz Spychaj, Krzysztof Kowalczyk, Szymon Kugler, 2014, „*Sposób dyspergowania nanorurek węglowych w cieczach i kompozycja polimerowa do podłoża metalowych, drewnianych i z tworzyw sztucznych*” zgłoszenie patentowe nr **P408 185**, Polska, Urząd Patentowy RP.

[Z2] Krzysztof Kowalczyk, Tadeusz Spychaj, Michał Tomczak, 2015, „*Sposób modyfikacji nanonapełniaczy węglowych do farby termochronnej, farba termochronna do podłoża stalowych oraz sposób wytwarzania farby termochronnej*”, zgłoszenie patentowe nr **P413 710**, Polska, Urząd Patentowy RP.

[Z3] Barbara Grzmil, Kinga Łuczka, Krzysztof Kowalczyk, Bogumił Kic, 2013, „*Kompozycja zawierająca bezpostaciowy lub krystaliczny fosforan amonowo-glinowy oraz molibdenian wapnia i hydroksyfosforan wapnia oraz sposób otrzymywania kompozycji zawierającej bezpostaciowy lub krystaliczny fosforan amonowo-glinowy oraz molibdenian wapnia i hydroksyfosforan wapnia*”, zgłoszenie patentowe nr **P405 026**, Polska, Urząd Patentowy RP.

- modyfikacja antykorozyjnych farb wysokocynkowych za pomocą prądotrzewodzących cieczy jonowych:

[M12] Krzysztof Kowalczyk*, Tadeusz Spychaj, 2014, „Zinc-free varnishes and zinc-rich paints modified with ionic liquids”, Corrosion Science, 78, 111-120.

[Z4] Krzysztof Kowalczyk, Tadeusz Spychaj, 2011, „Farba antykorozyjna do podłoży stalowych oraz sposób wytwarzania farby antykorozyjnej do podłoży stalowych”, zgłoszenie patentowe nr P396 762, Polska, Urząd Patentowy RP.

- otrzymywanie i charakterystyka jodoniowych fotoinicjatorów kationowych oraz fotoutwardzalnych substancji błonotwórczych i lakierów:

[M13] Krzysztof Kowalczyk, Agnieszka Kowalczyk, 2015, „UV-curable epoxy varnishes modified with polyvinyl resins”, Progress in Organic Coatings, 89, 100-105.

[Z5] Krzysztof Kowalczyk, Joanna Ortyl, Agnieszka Kowalczyk, 2015, „Fotoinicjator kationowy, sposób otrzymywania fotoinicjatora kationowego oraz kompozycja powłokowa fotoutwardzalna”, zgłoszenie patentowe nr P414 638, Polska, Urząd Patentowy RP.

[Z6] Krzysztof Kowalczyk, Joanna Ortyl, Agnieszka Kowalczyk, 2015, „Fotoinicjator kationowy dwucentrowy, sposób otrzymywania fotoinicjatora kationowego dwucentrowego oraz kompozycja powłokowa fotoutwardzalna zawierająca fotoinicjator kationowy dwucentrowy”, zgłoszenie patentowe nr P414 639, Polska, Urząd Patentowy RP.

[Z7] Krzysztof Kowalczyk, Joanna Ortyl, Agnieszka Kowalczyk, 2015, „Fotoinicjator kationowy, sposób otrzymywania fotoinicjatora kationowego oraz kompozycja powłokowa fotoutwardzalna”, zgłoszenie patentowe nr P414 640, Polska, Urząd Patentowy RP.

[Z8] Krzysztof Kowalczyk, Agnieszka Kowalczyk, 2015, „Sposoby wytwarzania substancji błonotwórczej, substancja błonotwórcza oraz fotoutwardzalna kompozycja powłokowa”, zgłoszenie patentowe nr P415 263, Polska, Urząd Patentowy RP.

- otrzymywanie i charakterystyka materiałów powłokowych zawierających produkty częściowej solwolizy odpadowej pianki poliuretanowej:

[M14] Krzysztof Kowalczyk*, Tadeusz Spychaj, Grzegorz Krala, 2015, „High-build alkyd urethane coating materials with a partially solvolyzed waste polyurethane foam”, Polymer Engineering and Science, 55, 2174-2183.

[Z9] Tadeusz Spychaj, Grzegorz Krala, Krzysztof Kowalczyk, 2013, „Reaktywny mikronapelniacz poliuretanowy, sposób wytwarzania reaktywnego mikronapelniacza poliuretanowego i kompozycja polimerowa zawierająca reaktywny mikronapelniacz poliuretanowy”, zgłoszenie patentowe nr P404 609, Polska, Urząd Patentowy RP.

- otrzymywanie i charakterystyka materiałów powłokowych zawierających modyfikowaną chemicznie skrobię jako napelniacz:

[Z10] Krzysztof Kowalczyk, Katarzyna Wilpiszewska, **2014**, „*Farba do podłoży metalowych, drewnianych i z tworzyw sztucznych oraz sposób wytwarzania farby do podłoży metalowych, drewnianych i z tworzyw sztucznych*”, zgłoszenie patentowe nr **P407 652**, Polska, Urząd Patentowy RP.

Brałem także udział w badaniach z zakresu otrzymywania i modyfikacji samoprzylepnych klejów konstrukcyjnych:

[M15] Agnieszka Kowalczyk, Krzysztof Kowalczyk, Zbigniew Czech, **2012**, „*Synthesis and properties of solid structural adhesives modified in-situ using 1D and 2D-type microfillers*”, International Journal of Adhesion & Adhesives, 32, 76-81.

[M16] Agnieszka Kowalczyk, Krzysztof Kowalczyk, **2016**, „*Characterization of self-adhesive structural tapes modified with polyvinyl acetal resins*”, International Journal of Adhesion and Adhesives, 67, 44-48

[Z11] Agnieszka Kowalczyk, Krzysztof Kowalczyk, Zbigniew Czech, **2015**, „*Sposób wytwarzania przewodzącej samoprzylepnej taśmy konstrukcyjnej i trwałe połączenie materiałów przewodzących*”, zgłoszenie patentowe nr **P413 701**, Polska, Urząd Patentowy RP.

Ponadto zajmowałem się tematyką uniepalniania/ poprawy termostabilności poli(metakrylanu metylu) i polistyrenu z wykorzystaniem 10-tlenku 9,10-dihydro-9-oxa-10-fosfafenantrenu (PMMA, PS) lub amino(met)akrylanów (PMMA):

[M17] Grzegorz Krala, Agnieszka Ubowska, Krzysztof Kowalczyk*, **2014**, „*Mechanical and thermal analysis of injection molded poly(methyl methacrylate) modified with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) fire retarder*”, Polymer Engineering and Science, 54, 1030-1037.

[P3] Krzysztof Kowalczyk, Agnieszka Ubowska, Grzegorz Krala, **2014**, „*Sposób modyfikacji poli(metakrylanu metylu)*”, patent nr **PL219 943**, Polska, Urząd Patentowy RP.

[P4] Krzysztof Kowalczyk, Agnieszka Ubowska, **2014**, „*Sposób otrzymywania polimerów metakrylanu metylu o wysokiej stabilności termicznej*”, patent nr **PL219 464**, Polska, Urząd Patentowy RP.

[P5] Krzysztof Kowalczyk, Agnieszka Ubowska, Grzegorz Krala, **2014**, „*Sposób modyfikacji polistyrenu*”, patent nr **PL218 001**, Polska, Urząd Patentowy RP.

[P6] Krzysztof Kowalczyk, Marek Żwir, **2012**, „*Sposób otrzymywania polimeru metakrylanu metylu*”, patent nr **PL212 500**, Polska, Urząd Patentowy RP.

Dotychczas otrzymałem pięciokrotnie nagrodę Rektora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie za osiągnięcia naukowe, w tym ostatnio nagrodę I stopnia (2015 r.).

W 2010 r. uzyskałem stypendium „START” Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.

Byłem recenzentem 6 anglojęzycznych publikacji w czasopismach naukowych „Polimery” (2015 r.), „Industrial and Engineering Chemistry Research” (2015 r.), „Applied Clay Science” (2014 r.), „Nano - Brief Reports and Reviews” (2014 r.) oraz „Corrosion Science” (2014 r. i 2013 r.).

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora brałem udział w 15 krajowych projektach badawczych i badawczo-wdrożeniowych (w tym trzykrotnie jako kierownik) oraz w 1 projekcie badawczym („TransCond”) w ramach Programu Ramowego UE. Wyniki projektu celowego pt. *„Opracowanie technologii wytwarzania organofilizowanych bentonitów/montmorylonitów jako nanonapełniaczy do materiałów polimerowych oraz wdrożenie ich do produkcji w skali półtechnicznej”* zostały wdrożone w Zakładach Górniczo-Metalowych „Zębiec” S.A. w Starachowicach, natomiast rezultaty projektu „TransCond” w firmach „Kolor Mix” („Qually”) w Krotoszynie oraz w „TBA Protective Solution” w Wielkiej Brytanii.

Byłem trzykrotnie (w tym jeden raz przed uzyskaniem stopnia doktora) członkiem komitetu organizacyjnego krajowych konferencji naukowych z serii „Materiały Polimerowe - Pomerania-Plast”, a także członkiem komitetu organizacyjnego konferencji międzynarodowej „Pressure-Sensitive Adhesives and Adhesive Materials - Research, Development, Technology and Application” (2015 r.). Obecnie jestem współorganizatorem konferencji „Materiały Polimerowe - Pomerania-Plast 2016”.

Zrealizowałem lub brałem udział w realizacji 30 (w tym 3 przed doktoratem) prac badawczych na rzecz przedsiębiorstw. Ponadto jestem autorem lub współautorem 6 (w tym 1 przed doktoratem) opinii i ekspertyz technologicznych i sądowych.

W okresie 01.03.2011-31.05.2011 odbyłem staż naukowo-przemysłowy w „Chemical Alliance Polska” w Goleniowie w ramach projektu „Czas na staż! Współpraca nauki i biznesu” (Program Operacyjny Kapitał Ludzki, Priorytet VIII Regionalne kadry gospodarki, Działanie 8.2. Transfer wiedzy).

Od 2008 r. jestem członkiem Rady Instytutu Polimerów (WTiCh, ZUT w Szczecinie).

Byłem promotorem 11 prac dyplomowych z zakresu technologii materiałów polimerowych, w tym 5 prac magisterskich. Jedna z prac, dotycząca farb pęczniejących modyfikowanych nanonapełniaczami (mgr inż. Michał Tomczak, 2015 r.), została doceniona w dwóch konkursach i uzyskała I nagrodę w kategorii „Najlepsza Technologia” (konkurs „Dyplom z wyoB+Raźni”, Regionalne Centrum Innowacji i Transferu Technologii, Szczecin, 2015 r.) oraz wyróżnienie w konkursie Prezydenta Miasta Szczecin na najlepszą pracę magisterską ukierunkowaną na nowoczesne technologie i innowacje (2016 r.). Ponadto byłem przewodniczącym trzech dyplomowych komisji egzaminacyjnych.

Przygotowałem i prowadziłem następujące rodzaje zajęć dydaktycznych (wybrane):

a) wykłady

- „*Technologia farb, lakierów i klejów*”, kierunek Technologia Chemiczna (2010 ÷ 2015);
- „*Technologia nanomateriałów polimerowych*”, Nanotechnologia (2012 ÷ 2016);
- „*Wysokobarieryne nanokompozytowe materiały polimerowe*”, Nanotechnologia (2013 ÷ 2016);
- „*Techniki i technologie przetwórstwa*”, Nanotechnologia (2014 ÷ 2016);
- „*Materiałoznawstwo*”, Technologia Chemiczna (2013 ÷ 2016).

b) zajęcia audytoryjne i projektowe

- „*Technologia farb, lakierów i klejów*”, Technologia Chemiczna (2010/2011, 2012 ÷ 2015);
- „*Technologia chemiczna – procesy przemysłowej syntezy chemicznej*”, Technologia Chemiczna (2010 ÷ 2013, 2014 ÷ 2016);
- „*Projekt technologiczny*”, Technologia Chemiczna (2011 ÷ 2015).

c) zajęcia laboratoryjne

- „*Farby i kleje ekologiczne*”, Ochrona Środowiska (2006 ÷ 2010);
- „*Technologia nanomateriałów polimerowych*”, Nanotechnologia (2012 ÷ 2015);
- „*Podstawy technologii i syntezy polimerów i żywic reaktywnych*”, Nanotechnologia (2011 ÷ 2015);
- „*Przemysłowe laboratorium syntezy i przetwórstwa tworzyw, włókien i elastomerów*”, Technologia Chemiczna (2013 ÷ 2016);
- „*Materiałoznawstwo*”, Technologia Chemiczna (2009 ÷ 2012, 2013 ÷ 2016).

Moja aktywność w zakresie popularyzacji nauki obejmowała m.in. współorganizowanie i prowadzenie zajęć w ramach Dziecięcego Uniwersytetu Technologicznego „Dutek” (lata 2009÷2012) oraz „Nocy Naukowców” (2008) na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej, ZUT w Szczecinie.

Podsumowując, mój dorobek naukowy obejmuje autorstwo lub współautorstwo:

- 25 artykułów (w tym 4 przed doktoratem) w czasopismach cytowanych w JCR, z czego 24 w czasopismach z *Impact Factor* w roku wydania (sumaryczny IF z roku publikacji wynosi 40,75, z czego dla publikacji po doktoracie IF = 37,33, liczba cytowań obcych wg Web of Science: 74);
- 5 rozdziałów i fragmentów monografii naukowych (w tym 1 przed doktoratem);
- 58 wystąpień ustnych lub posterów (w tym 7 przed doktoratem) na krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych;
- 10 patentów (w tym 1 przed doktoratem), 11 zgłoszeń patentowych oraz 2 know-how.

Literatura

- [1] G. Jonschker, „*Sol-Gel Technology in Praxis*”, Vincentz Network, Hanower, 2014.
- [2] „*Opracowanie technologii wytwarzania organofilizowanych bentonitów/montmorylonitów jako nanonapełniaczy do materiałów polimerowych oraz wdrożenie ich do produkcji w skali póltechnicznej*”, 2007-2009, projekt celowy nr PC 6 ZR7 2007C/06838 (wnioskodawca: Zakłady Górniczo-Metalowe „Zębiec” S.A. w Zębcu).
- [3] „*Lane materiały nanokompozytowe z poli(metakrylanu metylu) i organofilizowanego montmorylonitu*”, 2010-2012, projekt badawczy własny nr N N508 475838 (kierownik dr inż. Krzysztof Kowalczyk).
- [4] S. Gawri, K. Balakrishnan, „*The effect of the PVC/CPVC ratio on the corrosion resistance properties of organic coatings*”, Progress in Organic Coatings, 23 (1994) 363-377.
- [5] „*Badanie procesu otrzymywania specjalnych pigmentów nanofosforanowych*”, 2011-2014, projekt badawczy własny N N209 759640 (kierownik prof. dr hab. inż. Barbara Grzmil).
- [6] „*Nietoksyczne pigmenty fosforanowe do farb antykorozyjnych*”, 2015-2016, projekt badawczy programu Tango nr TANGO1/266477/NCBR/2015 (kierownik prof. dr hab. inż. Barbara Grzmil).

