



POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Wydział Chemiczny

Katedra Technologii Chemicznej

Załącznik 2

do wniosku o przeprowadzenie  
postępowania habilitacyjnego

# Autoreferat

---

---

dr inż. Paulina Wiecińska

Warszawa, 2018



## **Spis treści**

<b>1.</b>	Dane osobowe.....	5
<b>1.1.</b>	Dane kontaktowe.....	5
<b>1.2.</b>	Posiadane dyplomy i stopnie naukowe.....	5
<b>1.3.</b>	Informacje o zatrudnieniu w dotychczasowych jednostkach naukowych.....	5
<b>2.</b>	Osiągnięcia naukowe stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego.....	6
<b>2.1.</b>	Tytuł osiągnięcia naukowego.....	6
<b>2.2.</b>	Publikacje naukowe oraz inne prace będące podstawą osiągnięcia naukowego .....	6
<b>3.</b>	Główne założenia naukowo-badawcze .....	9
<b>4.</b>	Wprowadzenie .....	9
<b>5.</b>	Otrzymywanie wyrobów ceramicznych metodami opartymi na układach koloidalnych.....	11
<b>5.1.</b>	Rola dodatków organicznych w formowaniu koloidalnym proszków ceramicznych .....	15
<b>5.2.</b>	Charakterystyka dodatków organicznych i ich wpływ na właściwości otrzymanych materiałów ceramicznych .....	27
<b>5.3.</b>	Dodatki organiczne a ochrona środowiska.....	30
<b>5.4.</b>	Modyfikacja technologii wytwarzania materiałów ceramicznych z wykorzystaniem reakcji polimeryzacji rodnikowej.....	33
<b>6.</b>	Podsumowanie .....	37
<b>7.</b>	Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych, dydaktycznych i organizacyjnych.....	39
<b>8.</b>	Literatura.....	43



## **1. DANE OSOBOWE**

### **1.1. DANE KONTAKOWE**

Imię i nazwisko: Paulina Wiecińska (nazwisko panieńskie: Bednarek)

Adres korespondencyjny: Politechnika Warszawska  
Wydział Chemiczny  
Katedra Technologii Chemicznej  
ul. Noakowskiego 3  
00-664 Warszawa

Telefon służbowy: + 48 22 234 7413  
E-mail: pwiecinska@ch.pw.edu.pl

### **1.2. POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE**

29.06.2010 Doktor nauk technicznych  
Dyscyplina: Technologia Chemiczna  
Specjalność: Ceramika Specjalna  
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Tytuł rozprawy doktorskiej: *„Badania nad zastosowaniem wybranych pochodnych sacharydów w procesie formowania proszków ceramicznych metodą odlewania żelowego”*

Promotor: prof. dr hab. inż. Mikołaj Szafran  
**Rozprawę doktorską obroniono z wyróżnieniem.**

05.07.2006 Magister inżynier  
Specjalizacja: Technologia Nieorganiczna i Ceramika  
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Tytuł pracy magisterskiej: *„Ocena przydatności rud darniowych jako naturalnego sorbentu w procesie neutralizacji wody zanieczyszczonej związkami metali”*

Promotor: dr inż. Zofia Puff  
**Studia ukończono z oceną celującą.**

### **1.3. INFORMACJE O ZATRUDNIENIU W DOTYCHCZASOWYCH JEDNOSTKACH NAUKOWYCH**

01.10.2010 – obecnie: Katedra Technologii Chemicznej (dawniej: Zakład Technologii Nieorganicznej i Ceramiki), Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, stanowisko - *adiunkt*

## **2. OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE STANOWIĄCE PODSTAWĘ POSTĘPOWANIA HABILITACYJNEGO**

### **2.1. TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO**

Jako osiągnięcie naukowe wynikające 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.) przedstawiam cykl powiązanych tematycznie **10 publikacji naukowych** oraz **1 patentu** przyznanego przez Urząd Patentowy RP, zatytułowany:

*„Dodatki organiczne w otrzymywaniu zaawansowanych materiałów ceramicznych metodami opartymi na układach koloidalnych”.*

### **2.2. PUBLIKACJE NAUKOWE ORAZ INNE PRACE BĘDĄCE PODSTAWĄ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO**

- H.1 Paulina Wiecinska\*, Anna Wieclaw, Filip Bilski, *Selected sugar acids as highly effective deflocculants for concentrated nanoalumina suspensions*, Journal of the European Ceramic Society, 37 (2017) 4033-4041

IF<sub>2016</sub> = 3,454, punktacja MNiSW<sub>2017</sub> = 50

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu badań dotyczących stabilności zawiesin oraz spiekania materiałów, opracowaniu wyników badań, przygotowaniu pełnego tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz przygotowaniu manuskryptu do druku zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

- H.2 Paulina Wiecinska\*, Lukasz Skrzos, Natalia Prokurat, *New route for processing of multilayer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> materials through gelcasting*, Journal of the European Ceramic Society, 37 (2017) 1627-1634

IF<sub>2016</sub> = 3,454, punktacja MNiSW<sub>2016</sub> = 50

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu części eksperymentów, opracowaniu wyników badań, przygotowaniu pełnego tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz przygotowaniu manuskryptu do druku zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

- H.3 Paulina Wiecinska\*, Mariola Bachonko, *Processing of porous ceramics from highly concentrated suspensions by foaming, in situ polymerization and burnout of polylactide fibers*, Ceramics International, 42 (2016) 15057-15064

IF<sub>2016</sub> = 2,986, punktacja MNiSW<sub>2016</sub> = 40

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu badań termogravimetrycznych oraz charakterystyki tworzyw po spiekaniu, opracowaniu wyników badań, przygotowaniu pełnego tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz przygotowaniu manuskryptu do druku zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

- H.4 Paulina Wiecinska\*, *Thermal degradation of organic additives used in colloidal shaping of ceramics investigated by the coupled DTA/TG/MS analysis*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 123 (2016) 1419-1430

IF<sub>2016</sub> = 1,953, punktacja MNiSW<sub>2016</sub> = 20

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu wszystkich eksperymentów, opracowaniu wyników badań, przygotowaniu pełnego tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz przygotowaniu manuskryptu do druku zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuję na 100%.

- H.5 Paulina Wiecinska\*, Thomas Graule, Mariola Bachonko, *Organic additives in gel-tape casting of ceramic powders - novel approach to the problem of elasticity and cracking of thin tapes*, Journal of the European Ceramic Society, 35 (2015) 3949-3957

IF<sub>2015</sub> = 2,933, punktacja MNiSW<sub>2015</sub> = 50

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu części badań dotyczących żelowego odlewania folii, opracowaniu wyników badań, przygotowaniu pełnego tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz przygotowaniu manuskryptu do druku zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

- H.6 Paulina Wiecinska\*, Magdalena Cekala, *Shaping of ceramic powders by techniques using in situ polymerization: advantages and challenges*, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 54 [5-6] (2015) 259-265

IF<sub>2015</sub> = 0,235, punktacja MNiSW<sub>2015</sub> = 15

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu badań reologicznych, charakterystyki tworzyw przed i po procesie spiekania, opracowaniu wyników badań, przygotowaniu pełnego tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz przygotowaniu manuskryptu do druku zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuję na 90%.

- H.7 Paulina Wiecinska\*, Tadeusz Mizerski, Mikołaj Szafran, *Monoacryloyl esters of carbohydrates: synthesis, polymerization and application in ceramic technology*, Carbohydrate Polymers, 111 (2014) 610-618

IF<sub>2014</sub> = 4,074, punktacja MNiSW<sub>2014</sub> = 40

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, udziale w opracowaniu syntezy nowych monomerów, wykonaniu badań reologicznych oraz otrzymaniu próbek ceramicznych metodą odlewania żelowego, opracowaniu wyników badań, przygotowaniu pełnego tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz przygotowaniu manuskryptu do druku zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

- H.8 Paulina Wiecinska\*, Thomas Graule, Mikołaj Szafran, *L-Ascorbic acid as a new activator in fabrication of ceramics by techniques using in situ polymerization*, Journal of the European Ceramic Society, 34 (2014) 1581-1589

IF<sub>2014</sub> = 2,947, punktacja MNiSW<sub>2014</sub> = 50

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu wszystkich eksperymentów, opracowaniu wyników badań, przygotowaniu pełnego tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz przygotowaniu manuskryptu do druku zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

- H.9 Paulina Wiecinska\*, Yoshio Sakka, Tohru S. Suzuki, Mikołaj Szafran, Tadeusz Mizerski, Tetsuo Uchikoshi, *Fabrication of textured  $\alpha$ -alumina in high magnetic field via gelcasting with the use of glucose derivative*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 121 [1] (2013) 89-94

IF<sub>2013</sub> = 0,846, punktacja MNiSW<sub>2013</sub> = 30

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu badań reologicznych, opracowaniu wyników badań, przygotowaniu pełnego tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 49%.

- H.10 Paulina Bednarek\*, Mikołaj Szafran, *Thermal decomposition of monosaccharides derivatives applied in ceramic gelcasting process investigated by the coupled DTA/TG/MS analysis*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 109 (2012) 773-782

IF<sub>2012</sub> = 1,982, punktacja MNiSW<sub>2012</sub> = 20

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu wszystkich eksperymentów, opracowaniu wyników badań, przygotowaniu pełnego tekstu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz przygotowaniu manuskryptu do druku zgodnie z wymogami czasopisma. Mój udział procentowy szacuję na 85%.

- H.11 Paulina Wiecinska, Mikołaj Szafran, Thomas Graule, *Sposób wytwarzania elementów ceramicznych*, Patent PL 221462 B1 (2015)

punktacja MNiSW = 25

Mój wkład w powstanie tego patentu polegał na udziale w opracowaniu koncepcji badań, przeprowadzeniu eksperymentów z zakresu otrzymywania kształtek ceramicznych metodą odlewania żelowego z dodatkiem kwasu L-askorbinowego, charakteryzacji uzyskanych tworzyw oraz przygotowaniu opisu zgłoszenia patentowego. Mój udział procentowy szacuję na 34%.

\* Autor korespondencyjny

Sumaryczny IF prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego, zgodnie z rokiem opublikowania = **24,864**

Sumaryczna liczba punktów MNiSW prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego, zgodnie z rokiem opublikowania = **370**



### **3. GŁÓWNE ZAŁOŻENIA NAUKOWO-BADAWCZE**

Celem mojej działalności naukowo - badawczej był rozwój interdyscyplinarnych badań nad otrzymywaniem tworzyw ceramicznych o różnej strukturze i geometrii metodami opartymi na układach koloidalnych, z zastosowaniem nowych, przyjaznych środowisku dodatków organicznych. Badania te obejmowały prace z zakresu syntezy organicznej, chemii polimerów oraz technologii ceramiki. Jednym z założeń badawczych była możliwość projektowania struktury i właściwości materiałów w oparciu o dokładną charakterystykę dodatków organicznych mających istotny wpływ na procesy formowania. Ważnym założeniem było także szerokie spojrzenie na różnorodne techniki otrzymywania materiałów ceramicznych, obejmujące zarówno aspekty naukowe, jak i technologiczne.

### **4. WPROWADZENIE**

Studia magisterskie na kierunku Technologia Chemiczna na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej ukończyłam w 2006 roku. W ramach swojej pracy magisterskiej prowadziłam badania nad „Oceną przydatności rud darniowych jako naturalnego sorbentu w procesie neutralizacji wody zanieczyszczonej związkami metali” pod kierunkiem dr inż. Zofii Puff. Badania wykazały, że nieuporządkowana struktura wewnętrzna surowca, duża powierzchnia właściwa dochodząca do 200 m<sup>2</sup>/g oraz znaczna porowatość sprawiają, że rudy darniowe odznaczają się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi. Ruda darniowa z nadkładu węgla brunatnego „Bełchatów” w największym stopniu zatrzymywała jony miedzi (40 mg Cu<sup>2+</sup>/g rudy). Wyniki tych badań zostały opublikowane w czasopiśmie Górnictwo Odkrywkowe [1] oraz przedstawione przeze mnie w formie prezentacji ustnej na X Seminarium z cyklu „Metodyka rozpoznawania i dokumentowania złóż kopalin oraz geologicznej obsługi kopalń”, które odbyło się w Korytnicy, w czerwcu 2006 roku. Pracę magisterską obroniłam z wynikiem celującym, po czym zostałam przyjęta na Studium Doktoranckie na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, w ówczesnym Zakładzie Technologii Nieorganicznej i Ceramiki. Od tego czasu moja praca naukowa rozwijała się pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Mikołaja Szafrana.

W ramach pracy doktorskiej prowadziłam badania nad syntezą nowych monomerów organicznych na bazie mono- i disacharydów mających zastosowanie w formowaniu tlenku glinu metodą odlewania żelowego (ang. *gelcasting*). We współpracy z Zakładem Chemii Organicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej opracowałam wówczas metodę syntezy trzech związków: 3-O-akryloilo-D-glukozy,

1-O-akryloilo-D-fruktozy oraz monoakryloilosacharozy. Związki te stały się alternatywą dla powszechnie stosowanych w metodzie odlewania żelowego monomerów akrylanowych, takich jak akryloamid czy akrylan 2-hydroksyetylu [2, 3]. Wadą monomerów komercyjnych jest ich znacząca toksyczność (przykładowo akryloamid jest neurotoksyną) oraz konieczność stosowania tzw. środków sieciujących (takich jak N,N'-metyleno-bis-akryloamid), które umożliwiają otrzymanie wyrobów ceramicznych o stosunkowo wysokiej wytrzymałości mechanicznej w stanie surowym [4, 5]. Ponadto, podczas wypalania tworzyw ceramicznych, uwalniane są do atmosfery szkodliwe tlenki azotu będące produktami rozkładu termicznego wspomnianych substancji.

Zsyntezowane pochodne sacharydów zastosowałam w formowaniu tlenku glinu o submikronowej wielkości cząstek metodą odlewania żelowego. Uzyskane wyniki badań pozwoliły stwierdzić, że związki te mogą być stosowane bez konieczności dodawania zewnętrznego środka sieciującego, ze względu na tworzenie się wiązań wodorowych pomiędzy licznymi grupami -OH w sieci polimerowej, a otrzymane kształtki odznaczały się wysoką gęstością po procesie spiekania, wynoszącą ponad 99% gęstości teoretycznej. Z technologicznego punktu widzenia zmniejszenie ilości dodatków organicznych stosowanych podczas formowania proszków ceramicznych jest bardzo korzystne. Ponadto, monomery te nie zawierały atomów azotu w cząsteczce, co było istotne z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego. Wyniki tych prac zostały przedstawione w 7 publikacjach, w czasopiśmie o zasięgu ogólnokrajowym oraz międzynarodowym [6-12] oraz na łącznie 10 krajowych i międzynarodowych konferencjach (Załącznik 4 do wniosku). Pracę doktorską pt. „Badania nad zastosowaniem wybranych pochodnych sacharydów w procesie formowania proszków ceramicznych metodą odlewania żelowego”, przedstawiłam do recenzji w kwietniu 2010 roku, a w dniu 29 czerwca 2010 roku Rada Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej przyjęła wniosek Komisji doktorskiej w sprawie nadania mi stopnia doktora nauk technicznych z dyscypliny technologia chemiczna oraz wyróżnienia przedstawionej przeze mnie rozprawy doktorskiej. Niebagatelne znaczenie prowadzonych przeze mnie badań zostało potwierdzone przyznaniem przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego **grantu badawczego promotorskiego nr N N209/150236**.

Po obronie doktoratu, od dnia 1 października 2010 roku, podjęłam pracę na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej na stanowisku adiunkta w ówczesnym Zakładzie Technologii Nieorganicznej i Ceramiki; obecnie Katedrze Technologii Chemicznej. Rozpoczęłam wówczas prace badawcze nad poszukiwaniem nowych, przyjaznych środowisku dodatków organicznych mogących mieć zastosowanie w technologii ceramiki. Szczególną uwagę poświęciłam formowaniu proszków ceramicznych różnymi metodami należącymi do grupy technik na bazie układów koloidalnych.

## 5. OTRZYMYWANIE WYROBÓW CERAMICZNYCH METODAMI OPARTYMI NA UKŁADACH KOLOIDALNYCH

Materiały ceramiczne stanowią obecnie zróżnicowaną grupę materiałów znajdujących coraz szersze zastosowanie, od tworzyw dla przemysłu elektronicznego i motoryzacyjnego, poprzez narzędzia skrawające, elementy ściernie, elementy ogniotrwałe o podwyższonej jakości, aż po materiały wykorzystywane w przemyśle jądrowym i w medycynie. Do wytworzenia wyżej wymienionych elementów konieczne jest zastosowanie surowców ceramicznych o odpowiednich właściwościach, jednak niezwykle ważnym etapem technologicznym jest uformowanie danego surowca, czyli nadanie mu kształtu jak najbardziej zbliżonego do kształtu finalnego produktu. W technologii ceramiki znanych jest wiele metod formowania proszków ceramicznych, ale ich pewne niedoskonałości, takie jak wysoka energochłonność, możliwość wytwarzania elementów tylko o prostej geometrii, długi czas formowania itp. sprawiają, iż ciągle prowadzone są prace badawcze nad poszukiwaniem nowych i udoskonalaniem istniejących metod formowania materiałów [13-17].

Formowanie proszków ceramicznych stawia dzisiejszej nauce i technice wysokie wymagania, między innymi: możliwość wytwarzania elementów o skomplikowanej geometrii przy jednoczesnym zminimalizowaniu lub wyeliminowaniu drogiej obróbki końcowej narzędziami diamentowymi (ang. *near-net-shape*), szybki czas formowania oraz stosowanie przyjaznych środowisku związków wspomagających proces formowania. Wymagania te spełniają metody oparte na układach koloidalnych. Według nomenklatury IUPAC [18] układ koloidalny, czyli innymi słowy układ dyspersyjny, koloid, to niejednorodna mieszanina, zwykle dwufazowa, tworząca układ dwóch substancji, w którym jedna z substancji jest rozproszona w drugiej. Rozdrobnienie substancji rozproszonej jest tak duże, że fizycznie mieszanina sprawia wrażenie substancji jednorodnej, jednak nie jest to wymieszanie na poziomie pojedynczych cząsteczek. O układzie koloidalnym mówi się wówczas, gdy rozmiary cząstek fazy rozproszonej (cząsteczek chemicznych lub ich agregatów) albo rozmiary nieciągłości układu koloidalnego są, przynajmniej w jednym kierunku, w przedziale od 1 nm do 1  $\mu$ m. Zatem wodne zawiesiny drobnoziarnistych proszków ceramicznych należą do układów koloidalnych.

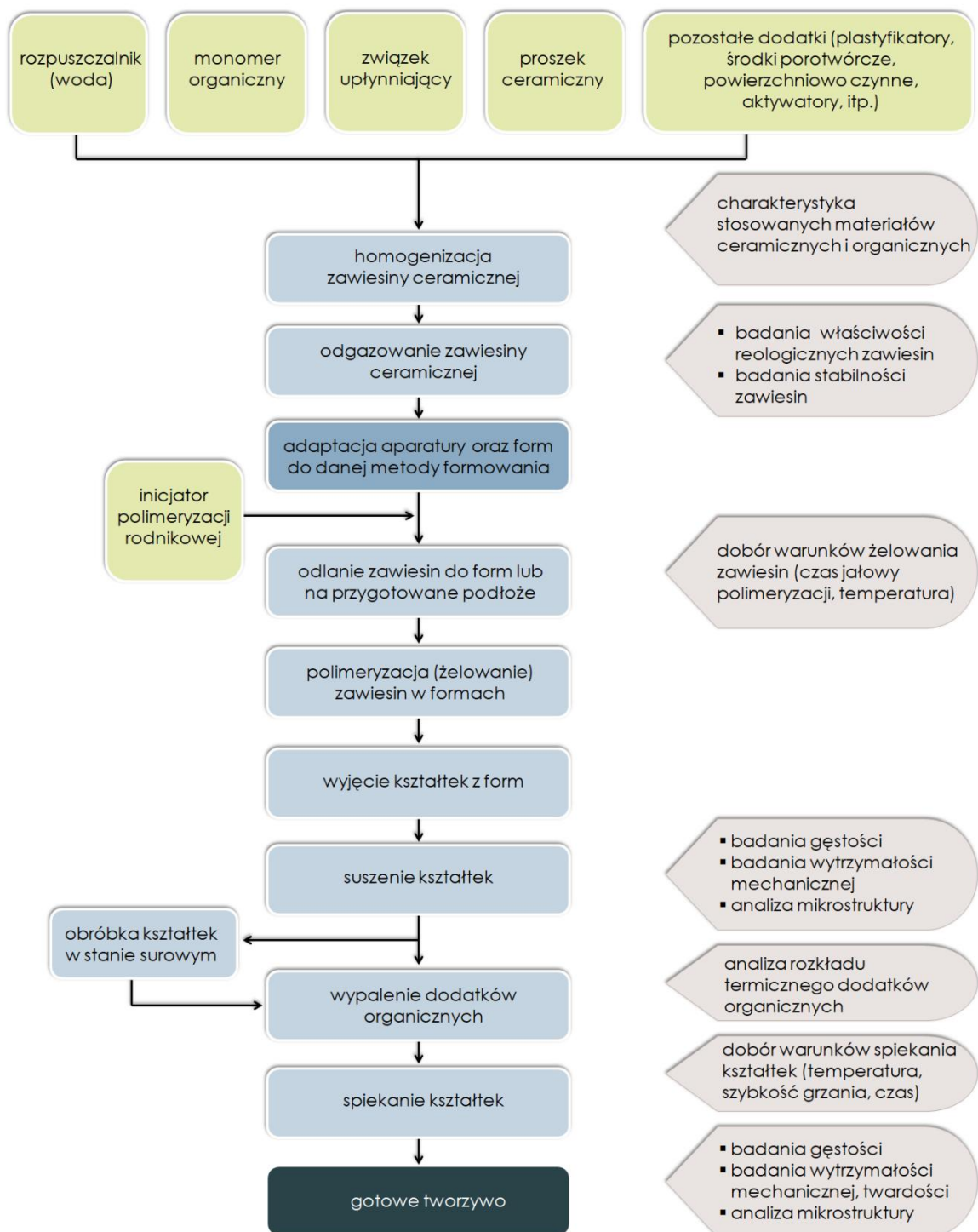
Istnieje wiele metod formowania proszków ceramicznych opartych na układach koloidalnych, różniących się przede wszystkim sposobem konsolidacji cząstek stałych. Wśród nich warto wymienić przede wszystkim: odlewanie z gęstwy (ang. *slip casting*), odlewanie folii (ang. *tape casting*), odlewanie żelowe (ang. *gelcasting*), elektroforetyczne osadzanie cienkich warstw (ang. *electrophoretic deposition*), bezpośrednie odlewanie koagulacyjne (ang. *direct coagulation casting*), odlewanie

odśrodkowe (*ang. centrifugal casting*) [19-22]. Ta różnorodność sposobów formowania przyczyniła się do łączenia wyżej wymienionych technik i w ten sposób powstawania kolejnych, nowych metod, takich jak żelowe odlewanie folii (*ang. gel-tape casting*) czy odlewanie odśrodkowe do form porowatych (*ang. slip centrifugal casting*) [23-25]. Obserwuje się ciągły rozwój koloidalnych metod formowania, ponieważ pozwalają one otrzymywać wyroby ceramiczne o skomplikowanej geometrii bez konieczności stosowania kosztownej aparatury ciśnieniowej.

Szczególną uwagę warto zwrócić na metodę odlewania żelowego, łączącą tradycyjne formowanie z mas lejnych z chemią polimerów. W odlewaniu żelowym konsolidacja ceramicznej masy lejnej następuje w wyniku reakcji polimeryzacji zachodzącej w zawieszynie ceramicznej wprowadzonej do form. Głównymi składnikami ceramicznej masy lejnej są zatem proszek ceramiczny, monomer organiczny oraz inicjator polimeryzacji rodnikowej. Ponadto, w skład zawiesiny wchodzi także rozpuszczalnik, związek upłynniający oraz aktywator, który tworzy z inicjatorem układ redox. Pierwsze prace dotyczące metody odlewania żelowego zostały opublikowane w 1991 roku przez naukowców z Oak Ridge National Laboratory w Stanach Zjednoczonych [26]. Przez wiele lat metoda *gelcasting* dedykowana była otrzymaniu ceramiki gęstej, jednakże relatywnie łatwa kontrola żelowania zawiesin przyczyniła się do rozszerzenia możliwości aplikacyjnych tak, iż obecnie, wykorzystując reakcję polimeryzacji wewnątrz ceramicznej masy lejnej, można otrzymywać zarówno materiały porowate, jak i cienkie warstwy [27-32].

Na Rysunku 1 przedstawiono schemat otrzymywania tworzyw ceramicznych z układów koloidalnych, z wykorzystaniem reakcji polimeryzacji rodnikowej wewnątrz zawiesiny ceramicznej. Wymieniono także główne rodzaje badań, które przeprowadza się na każdym etapie procesu technologicznego, w celu optymalizacji procesu i uzyskania tworzyw o jak najlepszych parametrach użytkowych. W swoich pracach również wykonywałam badania wymienione na Rysunku 1, przy czym w dalszej części Autoreferatu omówiłam jedynie wybrane z nich.

Ważnymi etapami tych technologii jest dokładna homogenizacja zawiesin oraz ich odgazowanie, co przekłada się na jednorodność i wysokie zagęszczenie materiału po spiekaniu. Uzyskanie wyrobów o wysokiej wytrzymałości mechanicznej w stanie surowym pozwala na przeprowadzenie ewentualnej obróbki mechanicznej przed procesem spiekania, co zdecydowanie obniża koszty obróbki. Z kolei odpowiedni dobór warunków wypalania dodatków organicznych i spiekania pozwala wyeliminować powstawanie defektów i niepożądanego porowatości w końcowym wyrobie ceramicznym.



**Rysunek 1. Schemat otrzymywania tworzyw ceramicznych z układów koloidalnych, z wykorzystaniem reakcji polimeryzacji rodnikowej wewnątrz zawiesiny ceramicznej wraz z opisem badań prowadzonych na poszczególnych etapach procesu.**

Analizując dane literaturowe można stwierdzić, że prace badawcze dotyczące metody odlewania żelowego prowadzone były przede wszystkim w kierunku rozszerzenia

gamy surowców ceramicznych, które można formować tą metodą oraz na łączeniu metody odlewania żelowego z innymi technikami, bazując na komercyjnie dostępnych monomerach akrylanowych. Tylko w nieznaczącej części publikacji podejmowany jest temat poszukiwania i stosowania nowych monomerów organicznych lub związków upłynniających.

Należy także podkreślić, że metody oparte na układach koloidalnych, w tym metody wykorzystujące reakcję polimeryzacji rodnikowej, mają pewne wady i wynikające z nich ograniczenia. Głównym problemem jest występowanie zjawiska tzw. inhibicji tlenowej, mogącej w znaczący sposób obniżyć stopień zżelowania zawiesin. Ponadto, komercyjnie dostępne monomery organiczne oraz aktywatory polimeryzacji są związkami odznaczającymi się pewną toksycznością. Poważnym wyzwaniem jest także opracowanie odpowiedniej procedury suszenia tworzyw w stanie surowym, szczególnie tych o dużych rozmiarach, ponieważ niewłaściwie dobrane parametry suszenia (m.in. temperatura, wilgotność otoczenia, czas) mogą powodować powstawanie naprężeń w materiale, a w konsekwencji spękań i innych defektów. Dodatkowo, rozszerzenie możliwości stosowania metody odlewania żelowego w otrzymywaniu tworzyw ceramicznych o różnej geometrii, strukturze i przeznaczeniu wymaga opracowania zarówno nowych dodatków organicznych, jak i warunków prowadzenia procesu, które pozwolą w pełni wykorzystać zalety i zminimalizować obecne wady metody *gelcasting*. Wreszcie, brak jest informacji dotyczących szczegółowej charakterystyki stosowanych dodatków organicznych, obejmującej na przykład rozkład termiczny dodatków z analizą produktów gazowych wydzielanych do atmosfery. **Biorąc pod uwagę powyższe informacje płynące z analizy literatury przedmiotu, moje badania ukierunkowałam na opracowanie nowych, przyjaznych środowisku dodatków organicznych dedykowanych formowaniu koloidalnemu proszków ceramicznych. Stosowałam także znane z literatury naukowej dodatki organiczne, uzupełniając stan wiedzy o szerszą analizę ich właściwości, istotnych z punktu widzenia technologii ceramiki. Prace te opierały się na interdyscyplinarnych badaniach łączących, jak już wspomniano, syntezę organiczną, chemię polimerów oraz technologię ceramiki.**

W kolejnych rozdziałach 5.1-5.4 omówiono materiały ceramiczne oraz dodatki organiczne zastosowane w badaniach, wykorzystane metody badawcze, wyniki przeprowadzonych badań oraz ich wpływ na poszerzenie dotychczasowego stanu wiedzy i rozwój technologii materiałów ceramicznych.

### 5.1. ROLA DODATKÓW ORGANICZNYCH W FORMOWANIU KOLOIDALNYM PROSZKÓW CERAMICZNYCH

W koloidalnym formowaniu proszków ceramicznych stosowana jest szeroka gama dodatków organicznych, wśród których należy wymienić:

- związki upłynniające (upłynniacze)
- spoiwa, w tym
  - dyspersje polimerowe
  - substancje żelujące pod wpływem zmian temperatury
  - monomery organiczne wraz z :
    - ✓ substancjami sieciującymi
    - ✓ aktywatorami oraz inicjatorami polimeryzacji rodnikowej
- plastyfikatory
- substancje powierzchniowo czynne
- substancje porotwórcze.

Substancje te stosuje się w celu uzyskania zawiesin koloidalnych o odpowiedniej stabilności i lepkości, a także nadania wyrobom ceramicznym korzystnych właściwości w stanie surowym, takich jak wysoka wytrzymałość mechaniczna, elastyczność oraz jednorodne zagęszczenie w całej objętości tworzywa. Cechy te z kolei mają ogromny wpływ na właściwości wyrobów po spiekaniu.

W pracy badawczej zastosowałam następujące proszki ceramiczne:

- 1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o średniej wielkości cząstek 116 nm, gęstości 3,98 g/cm<sup>3</sup>, powierzchni właściwej 13,0 m<sup>2</sup>/g, w odmianie  $\alpha$  (**H.2, H.3, H.8, H.9, H.11**)
- 2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o średniej wielkości cząstek 700 nm, gęstości 3,92 g/cm<sup>3</sup>, powierzchni właściwej 8,0 m<sup>2</sup>/g, w odmianie  $\alpha$  (**H.6, H.7, H.10**)
- 3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o średniej wielkości cząstek 47 nm, gęstości 3,53 g/cm<sup>3</sup>, powierzchni właściwej 36,0 m<sup>2</sup>/g, w odmianie  $\delta:\gamma$  (70:30) (**H.1**)
- 4)  $\text{ZrO}_2$  o średniej wielkości cząstek 160 nm, gęstości 6,00 g/cm<sup>3</sup>, powierzchni właściwej 6,4 m<sup>2</sup>/g, zawartości 8%<sub>mol</sub>  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , w odmianie regularnej (**H.5, H.6, H.8, H.11**).

Zastosowałam również następujące dodatki organiczne, o których wzmianki można znaleźć w literaturze naukowej przedmiotu:

- 1) wodorocytrynian diamonu (DAC) - związek upłynniający (**H.2, H.3, H.4, H.5, H.6, H.7, H.8, H.9**)
- 2) kwas cytrynowy (CA) - związek upłynniający (**H.3, H.4, H.6, H.7, H.9**).
- 3) poli(akrylan amonu) Dispex A-40 - związek upłynniający (**H.4**)
- 4) akrylan 2-hydroksyetylu (HEA) – monomer (**H.3, H.5, H.7, H.8, H.9, H.10**)
- 5) monoakrylan glicerolu (MG) - monomer (**H.2**)
- 6) diakrylan poli(glikolu etylenowego) (PEGDA)  $M_n$  700 - monomer (**H.5**)
- 7) akryloamid (AM) – monomer (**H.10**)
- 8) N,N'-metyleno-bis-akryloamid (MBAM) - związek sieciujący (**H.9, H.10**)
- 9) N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina (TEMED) - aktywator w polimeryzacji rodnikowej (**H.2, H.3, H.4, H.5, H.6, H.7, H.8, H.9, H.10**)
- 10) nadsiarczan amonu (APS) - inicjator w polimeryzacji rodnikowej (**H.2, H.3, H.4, H.5, H.6, H.7, H.8, H.9**)
- 11) nadtlenek wodoru ( $H_2O_2$ ) - inicjator w polimeryzacji rodnikowej (**H.8**)
- 12) Tergitol TMN 10 (TRG) - związek powierzchniowo czynny, pochodna poli(glikolu etylenowego) (**H.3**)
- 13) poliwinyllobutyral (PVB) - spoiwo (**H.5**)
- 14) ftalan dibutyli (DP) - plastyfikator zewnętrzny (**H.5**)
- 15) gliceryna (GL) - plastyfikator zewnętrzny (**H.5**).

Ponadto, zastosowałam niżej wymienione dodatki organiczne nieznane dotychczas w technologii materiałów ceramicznych:

- 1) 3-O-akryloilo-D-glukoza (Akr-Glu) - monomer (**H.5, H.6, H.7, H.8, H.9, H.10**)
- 2) kwas L-askorbinowy (L-AA) - aktywator w polimeryzacji rodnikowej (**H.4, H.8, H.11**)
- 3) kwas galakturonowy (GAc) - związek upłynniający (**H.1**)
- 4) kwas laktobionowy (LAc) - związek upłynniający (**H.1**)
- 5) włókna polilaktydowe (PLA) o długości 1,8 - 2,4 mm oraz średnicy 0,22 mm - substancja porotwórcza (**H.3**).



Badaniom dodatków organicznych towarzyszyły prace nad modyfikacją metod otrzymywania tworzyw ceramicznych o różnej strukturze i właściwościach. W swoich pracach otrzymałam niżej wymienione rodzaje materiałów.

- 1) Materiały uteksturyzowane (metodą odlewania żelowego w silnym polu magnetycznym) (**H.9**).
- 2) Elastyczne folie ceramiczne (metodą żelowego odlewania folii, ang. *gel-tape casting*) (**H.5, H.8**).
- 3) Materiały porowate (metodą spieniania żelującej zawiesiny, ang. *gelcasting of foams* oraz metodą wypalania dodatków organicznych) (**H.3**).
- 4) Materiały wielowarstwowe (metodą odlewania żelowego, ang. *gelcasting*) (**H.2**).
- 5) Ceramikę gęstą (metodą odlewania z gęstwy, ang. *slip casting*, stosując jako surowiec nanoproszki ceramiczne) (**H.1**).

Otrzymałam przez mnie we współpracy z Zakładem Chemii Organicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej nowy **monomer** o nazwie 3-O-akryloilo-D-glukoza, którego syntezę i zastosowanie opisałam w rozprawie doktorskiej, szybko zyskał zainteresowanie zagranicznych ośrodków naukowych (m.in. Instytutu NIMS w Japonii) oraz przemysłu (firmy Continental Dental Laboratories z USA). Swoją pacę naukowo-badawczą nad dodatkami organicznymi rozpoczęłam zatem od powiększenia skali syntezy wspomnianego monomeru oraz uproszczenia metody jego otrzymywania. Prowadziłam równoległe badania nad modyfikacją syntezy 3-O-akryloilo-D-glukozy, jak i 1-O-akryloilo-D-fruktozy, niemniej jednak to monomer na bazie glukozy miał bardziej korzystny wpływ na właściwości reologiczne zawiesin ceramicznych niż monomer na bazie fruktozy. Owocem tych działań było opracowanie metody otrzymywania 3-O-akryloilo-D-glukozy w ilości 250 g w jednej szarży, co pozwala na otrzymanie wyrobów ceramicznych z około 5-8 kg tlenku glinu, ponieważ dodatek monomeru organicznego do ceramicznej masy leej stanowi 3-5%<sub>wag</sub> w stosunku do ilości proszku. Ponadto, otrzymano związek w postaci krystalicznej (we wcześniejszych pracach nad syntezą monomeru miał on postać cieczy o wysokiej lepkości), zatem zarówno przechowywanie, jak i dozowanie oraz transport monomeru stały się łatwiejsze. Wyniki tych prac przedstawiono częściowo w publikacji **H.7**, natomiast pełny opis syntezy 3-O-akryloilo-D-glukozy w powiększonej skali jest przedmiotem **zgłoszenia patentowego do Urzędu Patentowego USA** (nr zgłoszenia US 15/597,694), w którym to zgłoszeniu jestem współtwórcą. Zgłoszenie to jest wynikiem współpracy z partnerem przemysłowym nad wykorzystaniem 3-O-akryloilo-D-glukozy w otrzymywaniu statych uzupełnień protetycznych, co przedstawiono także w rozdziale 7. „Omówienie pozostałych

osiągnięć naukowo-badawczych, dydaktycznych i organizacyjnych". Ponadto, powiększenie skali syntezy 3-O-akryloilo-D-glukozy przyczyniło się do szerszego zastosowania tego związku w formowaniu różnych proszków ceramicznych (**H.5, H.6, H.8, H.9, H.10**, 33).

Stwierdziłam wówczas, że w technologii ceramiki niezbędne są badania nad nowymi dodatkami organicznymi, które przyczynią się do wyeliminowania dotychczasowych problemów związanych między innymi z toksycznością komercyjnych związków akrylanowych. Naukowcy zajmujący się materiałami ceramicznymi głównie nacisk kładli na określenie właściwości materiałów oraz na opracowanie nowych metod syntezy i spiekania surowców. Zagadnienia dotyczące poszukiwania i charakteryzacji nowych dodatków wspomagających procesy formowania są natomiast rzadko spotykane w literaturze naukowej, mimo, że problemy związane z pojawianiem się defektów w uformowanych wyrobach ceramicznych mogłyby być rozwiązane między innymi dzięki zastosowaniu nowego typu związków organicznych.

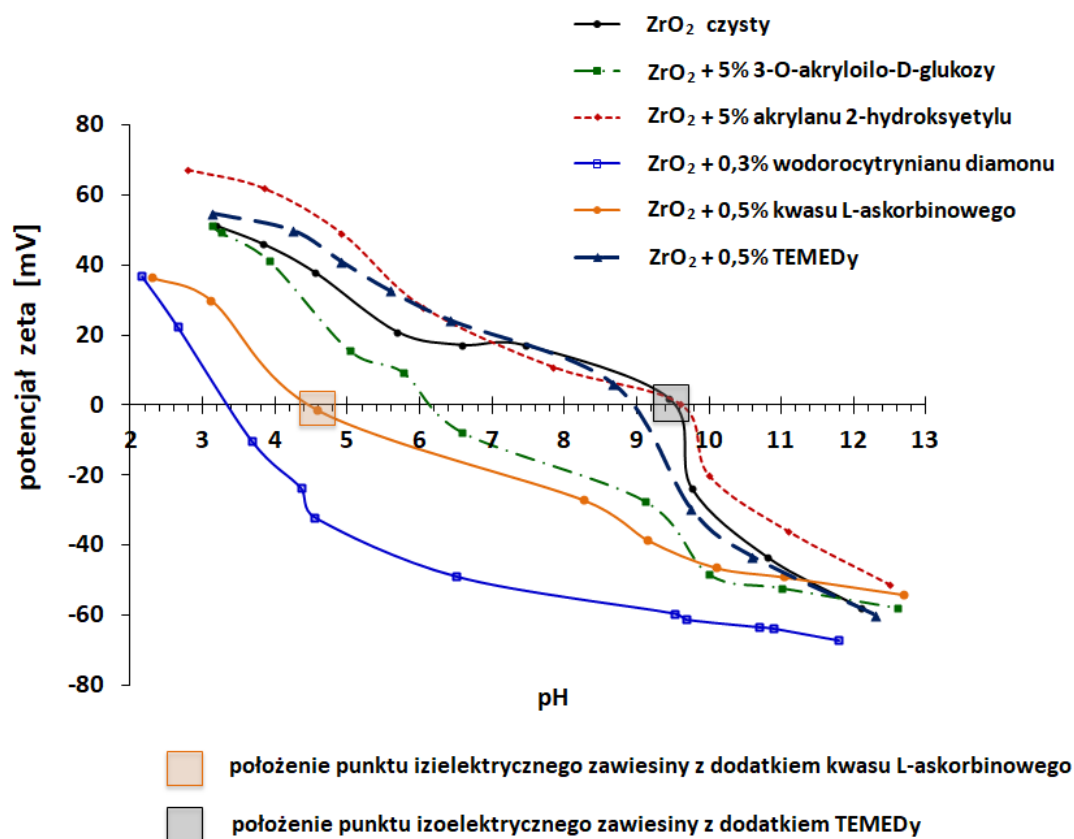
W lutym 2011 roku rozpoczęłam 8-miesięczny **staż typu post-doc** w Instytucie EMPA – Materials Science and Technology w Szwajcarii. Możliwość odbycia stażu doktorskiego w szwajcarskim ośrodku naukowym była związana z otrzymaniem przeze mnie stypendium z Funduszu „Scientific Exchange Programme between Switzerland and the New Member States of the UE – **SCIEX NMS<sup>ch</sup>**” na realizację projektu badawczego zatytułowanego „*Multifunctional saccharide derivatives in gelcasting of high tech ceramics (MULTIGEL)*”. W Instytucie EMPA rozpoczęłam badania nad poszukiwaniem dodatków organicznych pozwalających na otrzymywanie elastycznych folii ceramicznych techniką łączącą odlewanie żelowe (ang. *gelcasting*) z klasyczną metodą odlewania folii (ang. *tape casting*). W tego typu połączeniu, znanym pod nazwą *gel-tape casting*, nie występuje już etap odparowania rozpuszczalnika lecz konsolidacja zawiesiny następuje w wyniku reakcją polimeryzacji rodnikowej zachodzącej wewnątrz ceramicznej masy lejnej. Prowadzone badania były wielowątkowe. Pierwszym zagadnieniem było określenie warunków prowadzenia procesu formowania dla dwóch proszków ceramicznych: tlenku glinu o średniej wielkości cząstek 116 nm oraz tlenku cyrkonu o średniej wielkości cząstek 160 nm. Różnice w gęstości oraz średniej wielkości cząstek obu proszków (gęstość  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,9 \text{ g/cm}^3$ , gęstość  $\text{ZrO}_2 = 6,0 \text{ g/cm}^3$ ) determinowały indywidualny dobór stężenia poszczególnych składników w ceramicznych masach lejnych. Drugi wątek badawczy dotyczył poszukiwania odpowiednich dodatków organicznych (monomerów, plastyfikatorów oraz aktywatora polimeryzacji), które nadałyby odpowiednią elastyczność uformowanym kształtkom. Konieczne było zatem określenie nie tylko właściwości zawiesin i próbek ceramicznych,

ale przede wszystkim przeprowadzenie dokładnej analizy właściwości wspomnianych dodatków organicznych i wskazanie korelacji uzyskanych danych. Rozpoczęte w Szwajcarii badania kontynuowałam na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, a ich duże znaczenie zostało potwierdzone przyznaniem mi przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego projektu w ramach programu **Iuventus Plus nr IP 2011 002171**.

Jak już wspomniano, dla każdego surowca ceramicznego konieczna jest odrębna optymalizacja składu ceramicznej masy lejnej. Na podstawie danych literaturowych można było stwierdzić, że jedynym aktywatorem polimeryzacji rodnikowej stosowanym w odlewaniu żelowym była N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina (TEMED) [34, 35], będąca substancją łatwopalną oraz niebezpieczną w kontakcie ze skórą i drogami oddechowymi oraz o drażniącym zapachu. Dodatkowo, TEMED charakteryzujący się zasadowym pH, powodował koagulację zawiesin ceramicznych w których stosowano związki upłynniające nie wpływające na rozszerzenie podwójnej warstwy elektrycznej, takie jak D-glukozę czy D-fruktozę. W wyniku przeprowadzonych badań laboratoryjnych oraz literaturowych z obszaru chemii polimerów zaproponowałam zastosowanie w technologii ceramiki nowego **aktywatora polimeryzacji rodnikowej**, którym był kwas L-askorbinowy. Kwas ten znany jest powszechnie jako witamina C i będąc substancją przyjazną środowisku stał się atrakcyjną alternatywą dla dotychczas stosowanej N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminy.

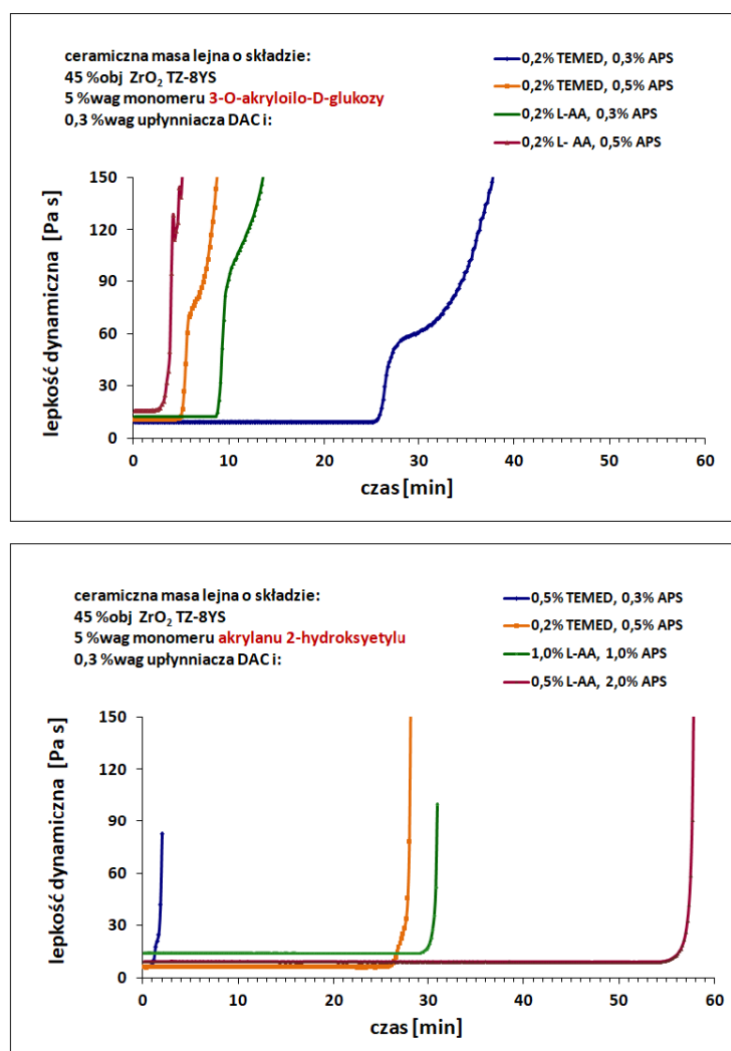
Przeprowadzone przeze mnie badania wykazały, że kwas L-askorbinowy ma pozytywny wpływ na właściwości reologiczne zawiesin ceramicznych, zatem nie powoduje wzrostu lepkości układów koloidalnych. **Dodatkowo, kwas L-askorbinowy przesuwa położenie tzw. punktu izoelektrycznego zawiesin w stronę kwasowych wartości pH, dzięki czemu może on być stosowany w tych układach, w których TEMED powoduje koagulację proszku ceramicznego.**

Przyjmuje się, że zawiesina ceramiczna jest stabilna, gdy bezwzględna wartość potencjału zeta  $> 20$  mV [36]. Na podstawie przeprowadzonych przeze mnie pomiarów potencjału zeta w funkcji pH dla różnych układów (Rysunek 2), można stwierdzić, że masy lejne na bazie  $ZrO_2$ , z dodatkiem kwasu L-askorbinowego będą stabilne, gdy ich pH będzie mniejsze niż 3,5 lub większe niż 7,2. Natomiast o stabilnych masach lejnych na bazie  $ZrO_2$ , z dodatkiem TEMEDy można mówić wówczas, gdy ich pH będzie mniejsze niż 5,8 lub większe niż 9,8. Zatem, przykładowo, zawiesiny ceramiczne o pH 8 zawierające w swym składzie TEMED będą skoagulowane, natomiast zawierające kwas L-askorbinowy będą charakteryzowały się wysokim stopniem zdyspergowania fazy stałej. W przypadku układów wieloskładnikowych, zawierających kilka dodatków organicznych o różnym stężeniu, można również określić przedziały ich stabilności za pomocą pomiarów potencjału zeta oraz pH zawiesin.



Rysunek 2. Zależność potencjału zeta od pH zawiesin na bazie tlenku cyrkonu z dodatkiem różnych substancji organicznych.

Zbadano także czas jałowy polimeryzacji zawiesin na bazie tlenku cyrkonu z dodatkiem dwóch monomerów 3-O-akryloilo-D-glukozy i akrylanu 2-hydroksyetylu oraz dwóch aktywatorów polimeryzacji rodnikowej kwasu L-askorbinowego oraz N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminy (Rysunek 3). Stosowano różne stężenia inicjatora polimeryzacji rodnikowej, którym był nadsiarczan amonu. Wykazano, że czas, po którym następuje początek żelowania zawiesiny zależy nie tylko od rodzaju aktywatora polimeryzacji, ale także od rodzaju zastosowanego monomeru. W przypadku zawiesin na bazie akrylanu 2-hydroksyetylu należy zastosować większe stężenie kwasu L-askorbinowego oraz nadsiarczanu amonu niż w przypadku analogicznych zawiesin na bazie 3-O-akryloilo-D-glukozy. Świadczy to o złożoności oddziaływań w układzie proszek ceramiczny - monomer - aktywator oraz o tym, że stężenia dodatków należy dobierać indywidualnie w zależności od składu ceramicznych mas lejnych. Niemniej jednak warto podkreślić, że stężenia aktywatora oraz inicjatora polimeryzacji są niezwykle małe i stanowią zazwyczaj do 3%<sub>wag</sub> w stosunku do ilości monomeru, zatem poniżej 0,5%<sub>obj</sub> w stosunku do ilości surowca ceramicznego.



Rysunek 3. Zależność lepkości od czasu zawiesin na bazie ZrO<sub>2</sub> z dodatkiem dwóch monomerów: 3-O-akryloilo-D-glukozy i akrylanu 2-hydroksyetylu, dwóch aktywatorów polimeryzacji rodnikowej: kwasu L-askorbinowego (L-AA) oraz N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminy (TEMED) oraz inicjatora polimeryzacji nadszarczanu amonu (APS) o różnym stężeniu.

W kolejnym etapie badań nad zastosowaniem kwasu L-askorbinowego, otrzymano kształtki ceramiczne metodą odlewania żelowego oraz żelowego odlewania folii. Próbki charakteryzowały się wysokim stopniem zagęszczenia oraz jednorodną mikrostrukturą zarówno w stanie surowym, jak i po spiekaniu. Wyniki badań nad zastosowaniem kwasu L-askorbinowego w technologii ceramiki przedstawiono w publikacji **H.8**. Sposób otrzymywania wyrobów ceramicznych przy zastosowaniu m.in. kwasu L-askorbinowego jest również przedmiotem patentu przyznanego przez Urząd Patentowy RP (**H.11**).

Kontynuując prace nad otrzymywaniem elastycznych folii ceramicznych metodą *gel-tape casting* zbadano szereg rozpuszczalnych w wodzie substancji mogących pełnić rolę **plastyfikatora zewnętrznego**, m.in. glicerynę, poli(glikol etylenowy) o masie molowej 300 oraz 4000 g/mol, gumę ksantanową i żelatynę. Z wyjątkiem gliceryny, analizowane substancje miały niekorzystny wpływ na właściwości reologiczne ceramicznych mas lejnych, co przekreślało ich dalsze stosowanie w formowaniu koloidalnym. Skupiono się zatem na zastosowaniu gliceryny jako plastyfikatora zewnętrznego. Przeprowadzono szczegółową analizę właściwości różnych monomerów z oraz bez dodatku zewnętrznych plastyfikatorów, zarówno tych rozpuszczalnych w wodzie, jak i w rozpuszczalnikach organicznych. Analiza ta obejmowała m.in. pomiary temperatury zeszklenia polimerów, pomiary kąta zwilżania podłoży ceramicznych przez badane dodatki oraz skurcz polimeryzacyjny wybranych monomerów. Charakterystykę wspomnianych dodatków organicznych omówiono szerzej w rozdziale 5.2. Wyniki oraz wnioski z przeprowadzonych badań przedstawiono w publikacji **H.5**.

Wykorzystując układy koloidalne można otrzymywać zarówno tworzywa z tzw. ceramiki gęstej, jak i materiały porowate. Tworzywa porowate charakteryzują się unikatowymi właściwościami, takimi jak: mała gęstość, mała przewodność cieplna, wysoce rozwinięta powierzchnia właściwa, przy jednoczesnym zachowaniu cech typowych dla ceramiki, czyli odporność na korozyjne działanie wielu substancji, odporność na zużycie ściernie i możliwość pracy w wysokich temperaturach. Wśród licznych metod otrzymywania materiałów porowatych można wyróżnić te, w których stosuje się tzw. substancje porotwórcze. Są to najczęściej związki organiczne, które po wypaleniu pozostawiają w materiale puste przestrzenie o różnej geometrii i rozmiarach. Ważne jest, aby w wyniku rozkładu termicznego substancji porotwórczych nie pozostawały w materiale produkty w fazie stałej, a sam rozkład nie powodował zdefektowania tworzywa ceramicznego. Rozpoczęłam prace nad zastosowaniem włókien polilaktydowych o długości 1,8-2,4 mm oraz średnicy 0,22 mm jako nowego typu **substancję porotwórczą** pozwalającą sterować wielkością, rozmieszczeniem i teksturą porów oraz porowatością całkowitą materiału. Określiłam, iż rozkład termiczny włókien jest dwuetapowy i zachodzi w przedziale temperatur 300-466°C, podczas gdy spiekanie tlenku glinu o submikrometrowej wielkości cząstek przebiega w temperaturze 1400-1550°C.

Badania nad otrzymywaniem materiałów porowatych prowadziłam także z wykorzystaniem metody żelowania spienionej zawiesiny (ang. *gelcasting of foams*). Metoda spieniania bezpośredniego pozwala na wytwarzanie materiałów porowatych o strukturze piany, zarówno o otwartych jak i zamkniętych porach. Według danych literaturowych wysoką porowatość całkowitą można uzyskać stosując spienianie zawiesin

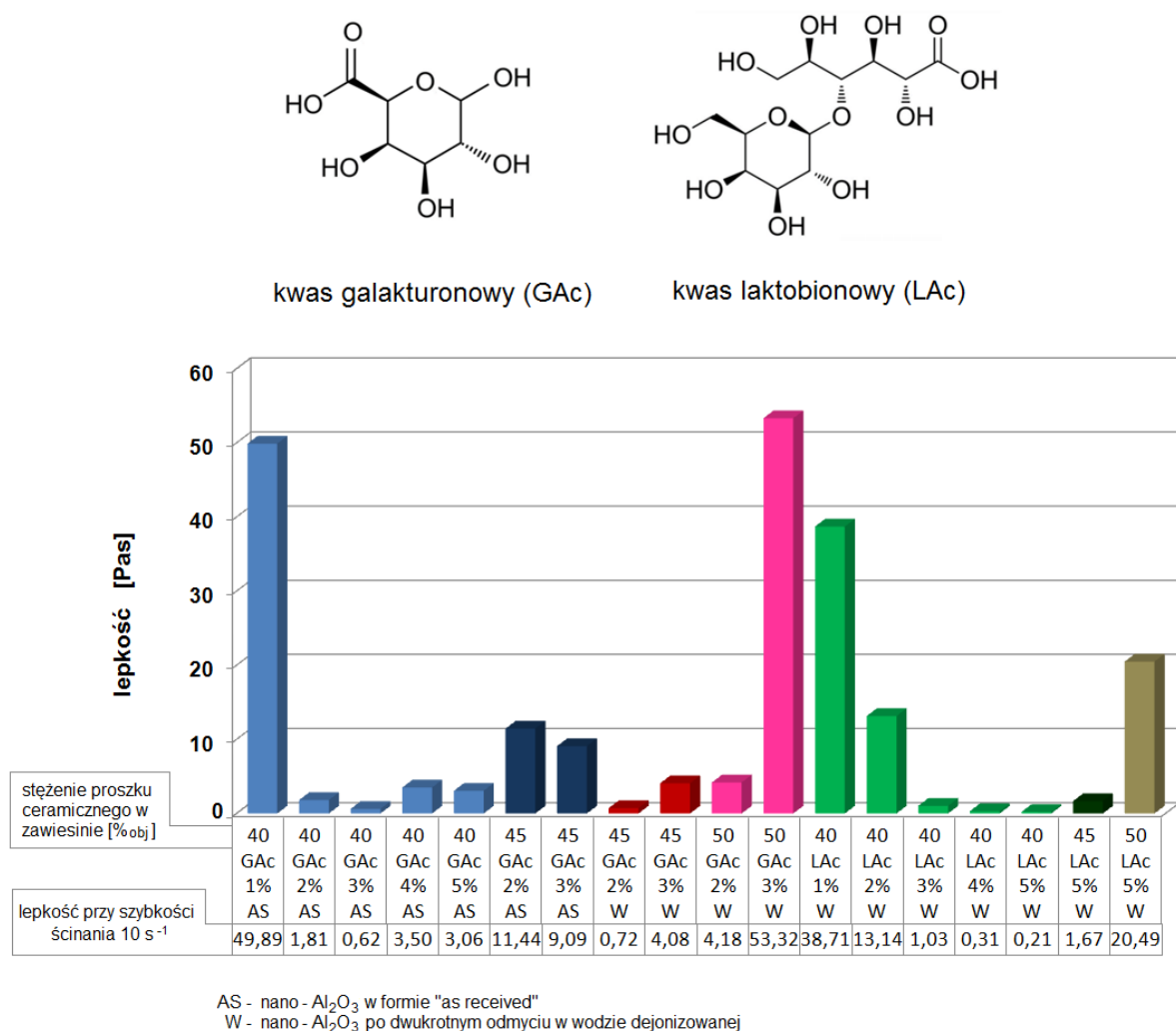
o relatywnie małym stężeniu proszku ceramicznego, wynoszącym na przykład 35%<sub>obj</sub>, w przypadku tlenku glinu [37]. Proces prowadzi się także z wykorzystaniem polisacharydów, na przykład agarozy, jako środków żelujących w wyniku zmian temperatury [38, 39]. W swojej pracy badawczej spienianiu poddałam zawiesiny o stężeniu fazy stałej wynoszącej 50 oraz 55%<sub>obj</sub>. Niską lepkość zawiesin uzyskano dzięki zastosowaniu mieszaniny wodorocytrynianu diamonu oraz kwasu cytrynowego jako związków upłynniających. Zawiesiny spieniano mechanicznie w atmosferze powietrza oraz azotu. Stosowanie azotu miało na celu zapobieganie inhibicji tlenowej, która jest bardzo niepożądanym zjawiskiem w procesach formowania bazujących na polimeryzacji rodnikowej. Tlen z powietrza tworzy bowiem rodniki nadtlenkowe, które są niereaktywne w reakcji polimeryzacji, przez co stopują one proces żelowania zawiesin. Jako stabilizator wytworzonej piany zastosowano związek powierzchniowo czynny o handlowej nazwie Tergitol TMN 10, TRG, będący pochodną poli(glikolu etylenowego). Spienianie azotem pozwoliło na skuteczne zahamowanie procesu inhibicji tlenowej oraz na otrzymanie tworzyw o wyższej porowatości całkowitej i średnicy porów niż w przypadku spieniania w atmosferze powietrza, co dodatkowo omówiono w rozdziale 5.4.

Wyniki badań nad otrzymywaniem ceramiki porowatej przedstawiono w publikacji **H.3**.

W celu wykorzystania potencjału tkwiącego w stosowaniu koloidów w formowaniu drobnoziarnistych proszków ceramicznych (nanoproszków) konieczne jest uzyskanie wysokiej stabilności, jednorodności oraz niskiej lepkości układów dyspersyjnych. Dodatki organiczne wpływające na właściwości reologiczne oraz stabilność koloidów nazywane są związkami upłynniającymi (upłynniaczami, dyspergentami, deflokulantami). Naukowcy od wielu lat poszukiwali efektywnych związków upłynniających dla nanoproszków ceramicznych, przede wszystkim dla tlenku glinu. Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że relatywnie dobrymi deflokulantami nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  są monosacharydy (np. D-fruktoza, D-glukoza) oraz ich pochodne (m.in. 3-O-metylo-D-glukoza) [40-42], jednakże i tak maksymalne stężenie nanoproszku w wodzie nie przekracza wówczas 30-40%<sub>obj</sub>. Badania dotyczące wpływu budowy chemicznej i przestrzennej monosacharydów i ich pochodnych na lepkość zawiesin z nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  prowadził m.in. P. Falkowski, który zauważył także, że dodatek kwasu glukuronowego do ceramicznych mas lejnych na bazie nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  powoduje większe obniżenie lepkości zawiesin niż dodatek cukrów prostych [43]. Rozpoczęłam wówczas prace nad poszukiwaniem znacznie bardziej efektywnych **deflokulantów** nanoproszku tlenku glinu. **Efektom tych badań było zastosowanie kwasów cukrowych (galakturonowego oraz laktobionowego) jako wysoce skutecznych związków upłynniających wodne zawiesiny nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pozwalających na uzyskanie stężenia fazy**

stałej wynoszącej aż 50%<sub>obj</sub> (przy jednoczesnym zachowaniu małej lepkości zawiesin), co dotychczas było możliwe jedynie w przypadku proszków ceramicznych o mikrometrowej i submikrometrowej wielkości cząstek. Należy też wspomnieć, że oba kwasy cukrowe nie podrażniają skóry człowieka.

Dodatkowymi czynnikami wspomagającymi upłynnianie nanoproszków było odmycie zanieczyszczeń powierzchniowych proszków wodą dejonizowaną oraz precyzyjne odgazowanie przygotowanych zawiesin ceramicznych. Korzystny wpływ odmywania na możliwość uzyskania zawiesin o mniejszej lepkości opisała w swojej rozprawie doktorskiej A. Danelska [44]. Przeprowadzone przeze mnie badania wykazały, że zaproponowana przez A. Danelską procedura odmywania nano-ZrO<sub>2</sub> ma korzystny wpływ także na upłynnianie nanoproszku tlenku glinu.



Rysunek 4. Zbiorczy wykres lepkości zawiesin ceramicznych na bazie tlenku glinu o nanometrowej wielkości cząstek z dodatkiem kwasów galakturonowego oraz laktobionowego.

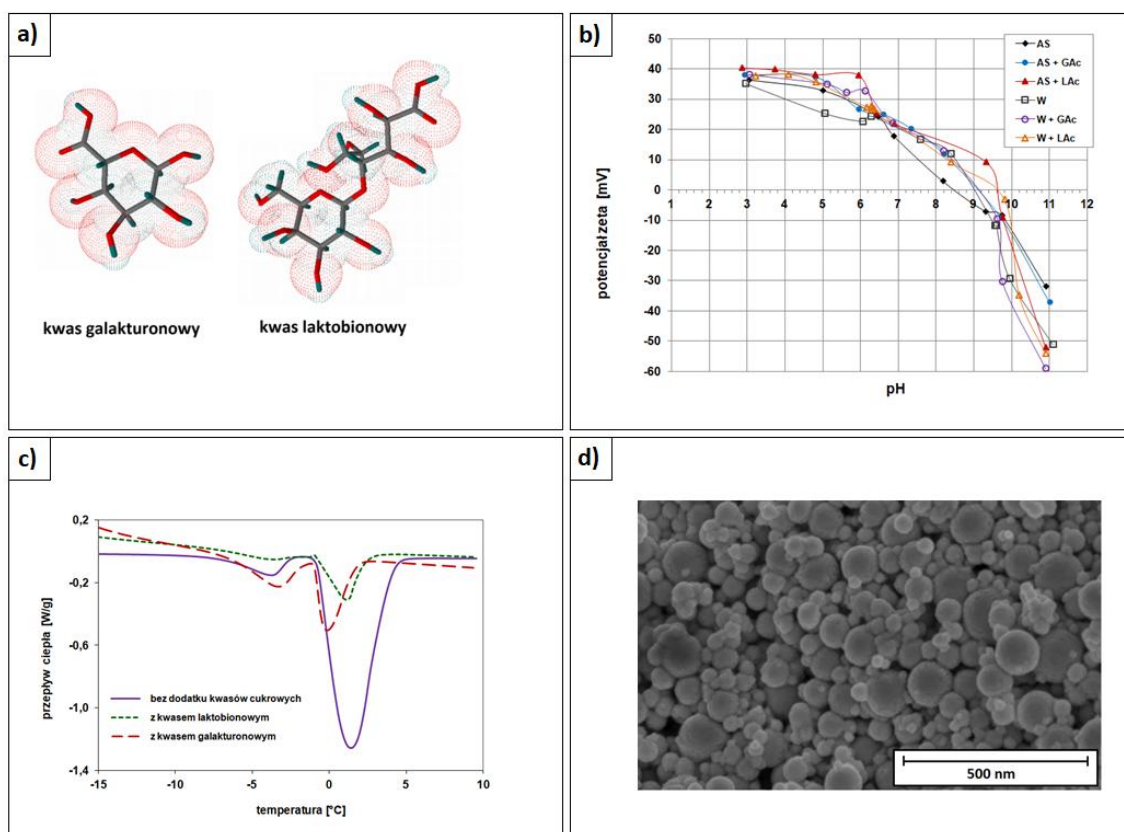


Na Rysunku 4 przedstawiono zbiorczy wykres wartości lepkości przy szybkości ścinania  $10 \text{ s}^{-1}$  zawiesin ceramicznych na bazie tlenku glinu o nanometrowej wielkości cząstek z dodatkiem analizowanych kwasów cukrowych. Na podstawie przedstawionego wykresu można stwierdzić, że zarówno stężenie kwasu w zawieszynie, jak i oczyszczanie surowca mają fundamentalne znaczenie w upłynnianiu nanoproszków. Stosując nanoproszek tlenku glinu o średniej wielkości cząstek 47 nm w formie „as received” (czyli niemodyfikowanej) można uzyskać maksymalne stężenie fazy stałej wynoszące  $45\%_{\text{obj}}$  przy użyciu zarówno kwasu galakturonowego, jak i laktobionowego w roli deflokulantów. Należy zwrócić uwagę, że przy przedstawionych wartościach lepkości zawiesin jest to stężenie nieodnotowane dotychczas w literaturze naukowej. Modyfikacja surowca, polegająca na odmyciu zanieczyszczeń powierzchniowych oraz odpowiedni dobór stężenia kwasu pozwalają na zwiększenie stężenia fazy stałej do  $50\%_{\text{obj}}$ , co, jak już wspomniano, jest wartością spotykaną jedynie w przypadku proszków o mikrometrowej i submikrometrowej wielkości cząstek. Ponadto, kwasy galakturonowy oraz laktobionowy są obecnie o około 45-60% tańsze niż kwas glukuronowy.

Przeprowadzono także badania nad wyjaśnieniem mechanizmu działania wspomnianych kwasów cukrowych jako wysoce skutecznych deflokulantów nanoproszku tlenku glinu. W pierwszej kolejności, za pomocą programu ACD/ChemSketch i 3D Viewer, zobrazowano przestrzenne ułożenie atomów w cząsteczkach obu związków (Rysunek 5a). Cząsteczka kwasu galakturonowego ma kształt zbliżony do kulistego, natomiast kwasu laktobionowego – wydłużony. Biorąc pod uwagę fakt, iż zawiesziny z dodatkiem kwasu galakturonowego charakteryzowały się mniejszą lepkością niż zawiesziny z dodatkiem kwasu laktobionowego można stwierdzić, że budowa przestrzenna cząsteczki deflokulanta odgrywa ważną rolę w tym procesie. Dodatkowo, obserwacje te były zgodne z danymi literaturowymi dotyczącymi zastosowania monosacharydów i ich metylowych pochodnych w roli deflokulantów nanometrowego tlenku glinu [42].

Następnie, wykonano pomiary potencjału zeta w funkcji pH zawiesin na bazie odmytego oraz niemodyfikowanego nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , z dodatkiem kwasów cukrowych (Rysunek 5b). Wyniki pomiarów wykazały, iż badane kwasy cukrowe nie wpływają na zmianę potencjału zeta zawiesin, a tym samym na przesunięcie położenia punktu izoelektrycznego. Zatem upłynniające działanie kwasów cukrowych nie jest związane z poszerzeniem podwójnej warstwy elektrycznej wokół cząstek proszku ceramicznego.

W kolejnym etapie prac wykonano pomiary za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) mające na celu sprawdzenie, czy kwasy cukrowe wpływają na redukcję warstw wody związanej fizycznie z powierzchnią nanoproszku, co postulowano m.in. w pracach Zespołu Profesora Mufita Akinca dotyczących zastosowania monosacharydów jako związków upłynniających [40, 41].



**Rysunek 5.** a) Wzory kwasu galakturonowego oraz laktobionowego w projekcji przestrzennej  
 b) Zależność potencjału zeta od pH zawiesin na bazie nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  w formie otrzymanej od producenta (AS) i po dwukrotnym odmyciu w wodzie dejonizowanej (W) z dodatkiem kwasów cukrowych  
 c) Termogramy DSC zawiesin bez oraz z dodatkiem kwasów cukrowych  
 d) Zdjęcie z SEM kształtki z nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  w stanie surowym otrzymanej metodą odlewania z gęstwy z dodatkiem kwasu galakturonowego.

Na podstawie uzyskanych termogramów DSC (Rysunek 5c) stwierdzono, że dla zawiesiny z dodatkiem kwasu galakturonowego widoczne są dwa piki, podobnie jak dla zawiesiny bez dodatku kwasów. Zatem w przypadku kwasu galakturonowego nie można mówić o redukcji warstw wody związanej fizycznie z powierzchnią proszku. Natomiast w przypadku zawiesiny z dodatkiem kwasu laktobionowego brak jest widocznego piku w przedziale temperatur ujemnych, co świadczy, iż związek ten, adsorbując się na powierzchni cząstek proszku, redukuje ilość warstw wody związanej, która przechodzi w stan tzw. wody wolnej. Należy zatem przypuszczać, że zjawisko to jest głównym czynnikiem decydującym o upłyniających właściwościach kwasu laktobionowego. W przypadku kwasu galakturonowego to budowa przestrzenna (kulisty kształt cząsteczki kwasu) wydaje się mieć kluczowe znaczenie. Cząsteczki organiczne o budowie sferycznej powodują zaburzenia w ułożeniu warstw wody wokół cząstek proszku, co przekłada się na słabsze oddziaływania cząsteczek wody z powierzchnią proszku i w konsekwencji mniejszą lepkość zawiesiny. Tego typu efektu nie obserwuje się w przypadku cząsteczek

organicznych o wydłużonym/płaskim kształcie, ponieważ nie wpływają one znacząco na sposób ułożenia warstw wody wokół cząstek proszku ceramicznego [41].

Z wybranych zawiesin z dodatkiem obu kwasów cukrowych uformowano kształtki ceramiczne metodą odlewania z gęstwy (ang. *slip casting*), które charakteryzowały się wysoką gęstością w stanie surowym (ok. 68% gęstości teoretycznej). Mikrostrukturę surowej kształtki z nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  z dodatkiem kwasu galakturonowego przedstawiono na Rysunku 5d. Kształtki poddano procesowi spiekania w temperaturze  $1400^\circ\text{C}/1$  h uzyskując materiał o gęstości względnej wynoszącej 98%.

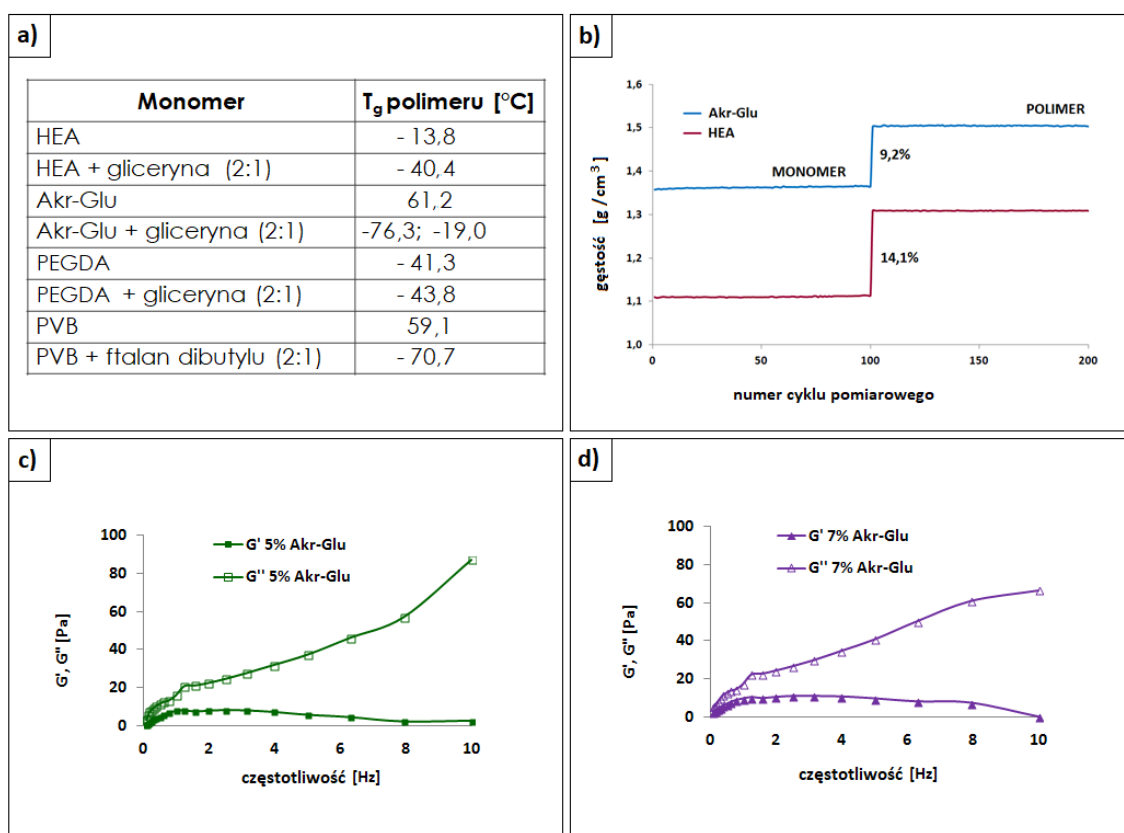
Możliwość uzyskania wodnych zawiesin nanoproszków ceramicznych o wysokim stężeniu fazy stałej jest kamieniem milowym w technologii otrzymywania nanomateriałów ceramicznych, ponieważ wysoce zwiększa się zagęszczenie i jednorodność wyrobów z nanoproszków w stanie surowym, co znacznie ułatwi dobór parametrów spiekania. Wyniki tych prac przedstawiono w publikacji **H.1**.

## **5.2. CHARAKTERYSTYKA DODATKÓW ORGANICZNYCH I ICH WPŁYW NA WŁAŚCIWOŚCI OTRZYMANYCH MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH**

Istotnym aspektem mojej pracy badawczej było określenie tych właściwości dodatków organicznych, które są ważne z punktu widzenia ich zastosowania w formowaniu proszków ceramicznych. Pierwszym analizowanym parametrem była **zwilżalność podłoża ceramicznego** przez dodatki organiczne w fazie ciekłej. Jako substancję porównawczą stosowano wodę. Im mniejszy kąt zwilżania, tym lepsze rozprowadzenie substancji na powierzchni proszku. Przeprowadzone badania wykazały, że analizowane monomery organiczne w innym stopniu zwilżają tlenek glinu i tlenek cyrkonu, zatem w zależności od stosowanego surowca ceramicznego warto jest indywidualnie dobrać substancje wspomagające procesy formowania. Przykładowo, omówiony w rozdziale 5.1 monomer 3-O-akryloilo-D-glukoza lepiej zwilża podłoże z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZrO}_2$  niż komercyjnie dostępny akrylan 2-hydroksyetylu. Ponadto, dla obu monomerów organicznych kąt zwilżania jest znacznie niższy niż dla wody.

W technologii ceramiki niezwykle ważnym parametrem jest **temperatura zeszklenia polimerów pełniących rolę spoiw**. Im niższa temperatura zeszklenia, tym polimer jest bardziej elastyczny w temperaturze pokojowej, czyli w temperaturze, w której prowadzi się większość procesów formowania metodami koloidalnymi. Elastyczność polimerów ma istotny wpływ na elastyczność kształtek ceramicznych w stanie surowym, co z kolei ułatwia ich dalszą obróbkę i zapobiega powstawaniu mikropęknięć. Za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej określona została temperatura zeszklenia wybranych spoiw stosowanych w metodach *tape casting* oraz *gel-tape casting* z oraz

bez dodatku zewnętrznych plastyfikatorów, w tym wspomnianej w rozdziale 5.1. gliceryny. W literaturze naukowej dostępne są informacje o korzystnym wpływie związków organicznych na zwiększenie elastyczności folii ceramicznych, jednakże wnioski te oparte są w głównej mierze na obserwacji makroskopowej uformowanych kształtek. Analiza DSC pozwala na dokładne określenie temperatury zeszklenia polimerów (spoiw), a tym samym na oszacowanie, czy w danym układzie należy dodatkowo zastosować zewnętrzny plastyfikator. W swoich pracach zmierzyłam temperaturę zeszklenia zarówno komercyjnych, jak i zsyntezowanych polimerów z oraz bez dodatku plastyfikatorów zewnętrznych (Rysunek 6a).



**Rysunek 6.** a) Tabela przedstawiająca wartości temperatur zeszklenia wybranych polimerów  
 b) Gęstości monomerów oraz otrzymanych z nich polimerów, na podstawie których można określić skurcz polimeryzacyjny  
 c) Zależność modułów  $G'$  i  $G''$  od częstotliwości oscylacji zawiesiny z  $ZrO_2$  z dodatkiem 5%<sub>wag</sub> 3-O-akryloilo-D-glukozy (Akr-Glu)  
 d) Zależność modułów  $G'$  i  $G''$  od częstotliwości oscylacji zawiesiny z  $ZrO_2$  z dodatkiem 5%<sub>wag</sub> akrylanu 2-hydroksyetylu (HEA).

Przykładowo, polimer na bazie 3-O-akryloilo-D-glukozy charakteryzuje się wysoką temperaturą zeszklenia wynoszącą 61,2°C, zatem w temperaturze pokojowej nie jest on elastyczny. Stosując jednak glicerynę (znany wodorozpuszczalny plastyfikator) w stosunku 2:1 można obniżyć temperaturę zeszklenia tego polimeru aż do -76°C. Druga wartość  $T_g$  wynosząca -19°C (Rysunki 6a) może świadczyć o występowaniu anomeru w

analizowanym układzie, który powoduje iż część łańcuchów polimerowych ma inną konfigurację. Zatem mierząc temperaturę zeszklenia spoiwa z oraz bez plastyfikatorów można wstępnie przewidzieć (i/lub zaprojektować), czy dany układ nada wyrobom ceramicznym pożądaną elastyczność. Należy jednak pamiętać, iż oprócz temperatury zeszklenia istotne są także inne cechy polimeru, takie jak budowa chemiczna łańcucha polimerowego, oddziaływania na granicy faz ceramika - polimer czy też masa cząsteczkowa spoiwa [45].

Formując proszki ceramiczne metodami wykorzystującymi polimeryzację rodnikową hydrofilowego monomeru, czyli na przykład metodą odlewania żelowego lub metodą żelowego odlewania folii, należy zwrócić uwagę na jego **skurcz polimeryzacyjny**. Im większy skurcz, tym większe naprężenia w formowanym materiale, co może wpływać na powstawanie mikrodefektów przed procesem spiekania. Z tego względu, za pomocą piknometru helowego, czyli urządzenia do pomiaru gęstości ciał, określiłam skurcz polimeryzacyjny dwóch monomerów: zsyntezowanej 3-O-akryloilo-D-glukozy oraz handlowo dostępnego akrylanu 2-hydroksyetylu. Wyniki pomiarów przedstawiono na Rysunku 6b.

Przeprowadzone pomiary wykazały, że komercyjnie dostępny akrylan 2-hydroksyetylu charakteryzuje się skurczem polimeryzacyjnym wynoszącym około 14% natomiast zsyntezowana 3-O-akryloilo-D-glukoza odznacza się o 35% mniejszym skurczem, wynoszącym 9,2%. Zatem prosty i szybki pomiar gęstości monomerów i ich polimerów pozwala ocenić, czy dany monomer nie będzie się odznaczał zbyt wysokim, niekorzystnym skurczem polimeryzacyjnym podczas formowania. Tego typu spojrzenie na właściwości polimerów nie było dotychczas popularne w technologii ceramiki, może ono natomiast znacznie uprościć badania nad doбором odpowiednich dodatków organicznych.

Jedną z kluczowych technik badawczych stosowanych w mojej pracy naukowej były pomiary właściwości reologicznych zawiesin ceramicznych wykonywane na reometrze rotacyjnym Kinexus Pro. Pomiary te pozwoliły na określenie wpływu stosowanych dodatków organicznych na zmianę charakterystyki reologicznej ceramicznych mas lejnych. W pierwszym etapie badań wykonywano tzw. pomiary oscylacyjne, które przy niskich odkształceniach przy ścinaniu nie niszczą struktury wewnętrznej zawiesiny. Pomiary oscylacyjne pozwalają na określenie właściwości lepkosprężystych zawiesin; jako wynik pomiaru otrzymuje się wartości modułu sprężystości (zachowawczego)  $G'$  oraz lepkości (stratności)  $G''$ . Prowadząc pomiary w funkcji odkształcenia przy ścinaniu można określić tzw. zakres LVER (ang. *Linear ViscoElastic Region*) czyli liniowy obszar lepkosprężystości. Następnie, przy stałym odkształceniu należącym do obszaru LVER wykonuje się pomiary modułów  $G'$  oraz  $G''$  w funkcji częstotliwości. Uzyskane dane pozwalają określić, w jakich przedziałach częstotliwości

oscylacji dominują cechy lepkie płynu nad sprężystymi oraz w jaki sposób dodatki organiczne wpływają na modyfikację właściwości lepkosprężystych zawiesin.

Pomiary lepkości oraz naprężenia ścinającego w funkcji szybkości ścinania pozwalają określić, czy dana zawiesina jest płynem nienewtonowskim rozrzedzanym ścinaniem oraz czy wykazuje cechy płynu tiksotropowego. Ponadto, za pomocą tych pomiarów można sprawdzić, czy dana substancja organiczna wpływa na zmniejszenie bądź zwiększenie lepkości zawiesiny. Z punktu widzenia formowania koloidalnego mała lepkość ceramicznych mas lejnych jest szczególnie pożądana. W przypadku metod wykorzystujących polimeryzację rodnikową w zawiesinach ceramicznych przeprowadza się także pomiary lepkości dynamicznej w funkcji czasu. Gwałtowny wzrost lepkości pozwala wyznaczyć tzw. czas jałowy polimeryzacji, czyli czas, po którym od momentu dodania inicjatora polimeryzacji makroskopowo następuje żelowanie zawiesiny.

Na podstawie przeprowadzonych przeze mnie badań reologicznych można wysunąć między innymi niżej wymienione wnioski:

1. przy zastosowaniu monomeru 3-O-akryloilo-D-glukozy w ilości 5-7%<sub>wag</sub> (w stosunku do ilości proszku ceramicznego) w zawiesinach na bazie ZrO<sub>2</sub> dominują cechy lepkie nad sprężystymi, co jest korzystne z punktu widzenia łatwości formowania przez odlewanie (Rysunek 6c, d);
2. stosując akrylan 2-hydroksyetylu w ilości >7%<sub>wag</sub> uzyskuje się zawiesiny o dużej lepkości, uniemożliwiającej odlanie zawiesin do form;
3. kwas L-askorbinowy (nowy aktywator polimeryzacji rodnikowej w odlewaniu żelowym) nie zwiększa lepkości zawiesin ceramicznych;
4. zawiesiny na bazie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ZrO<sub>2</sub> o submikrometrowej wielkości cząstek z dodatkiem wodorocytrynianu diamonu oraz: akrylanu 2-hydroksyetylu, 3-O-akryloilo-D-glukozy, kwasu L-askorbinowego oraz TEMEDy nie wykazują cech płynu tiksotropowego, jeśli stężenie proszku nie przekracza 50%<sub>obj.</sub>

Wyniki powyższych analiz przedstawiono w publikacjach **H.7** oraz **H.5**, natomiast krótkie podsumowanie zalet i wyzwań związanych z formowaniem metodami opartymi na polimeryzacji rodnikowej zawiesin ceramicznych przedstawiono w publikacji **H.6**.

### **5.3. DODATKI ORGANICZNE A OCHRONA ŚRODOWISKA**

Troska o środowisko naturalne oraz o bezpieczeństwo w miejscach pracy są zagadnieniami, które nierozdzielnie powinny towarzyszyć naukowcom w ich pracy badawczej, zwłaszcza nad opracowywaniem nowych technologii. Jak już wspomniałam, **niezwykle ważne było to, aby stosowane przeze mnie dodatki organiczne były nieszkodliwe dla otoczenia. Ten warunek spełniają wszystkie nowo zastosowane**

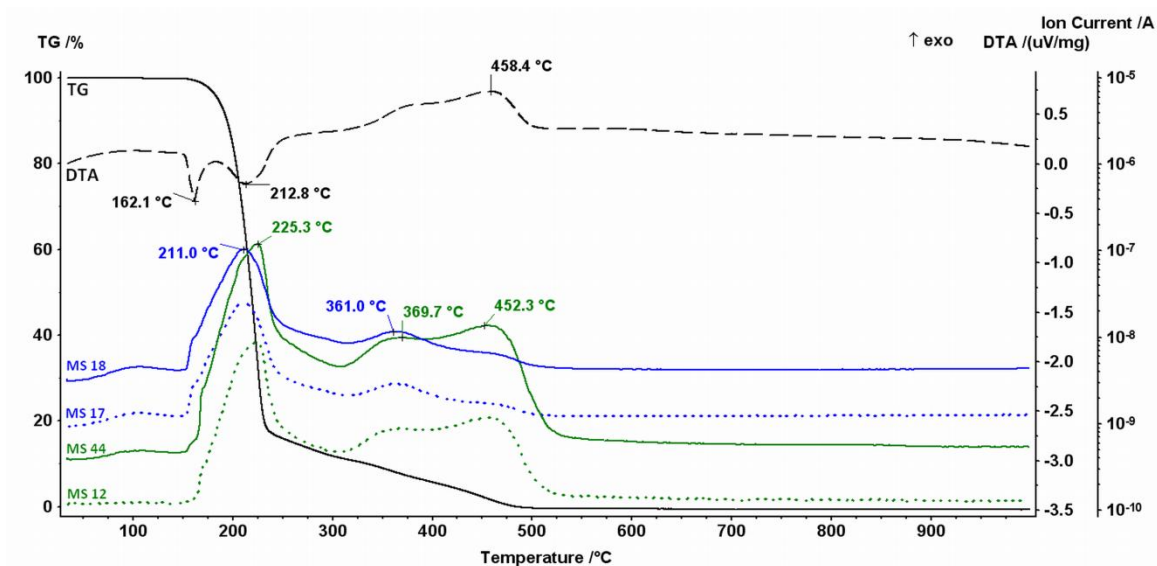
przeze mnie związki: zarówno kwas L-askorbinowy (aktywator polimeryzacji), jak i gliceryna (plastyfikator), kwasy galakturonowy i laktobionowy (deflokulanty) oraz polilaktyd (substancja porotwórcza). Podobnie zsyntezowaną 3-O-akryloilo-D-glukozę (monomer organiczny) można zaklasyfikować jako związek nieporównywalnie mniej toksyczny niż handlowo dostępne i stosowanie w metodzie odlewania żelowego monomery, takie jak akryloamid czy akrylan 2-hydroksyetylu. Należy także podkreślić, iż badane przeze mnie substancje były rozpuszczalne w wodzie, a zatem podczas formowania proszków ceramicznych nie było konieczności stosowania rozpuszczalników organicznych.

Postawiłam sobie także pytanie, czy podczas spiekania tworzyw ceramicznych, któremu towarzyszy rozkład termiczny dodatków organicznych, uwalniane są do atmosfery szkodliwe produkty rozpadu części organicznych? Aby odpowiedzieć na to pytanie przeprowadziłam serię pomiarów z wykorzystaniem termicznej analizy różnicowej sprzężonej ze spektrometrią mas.

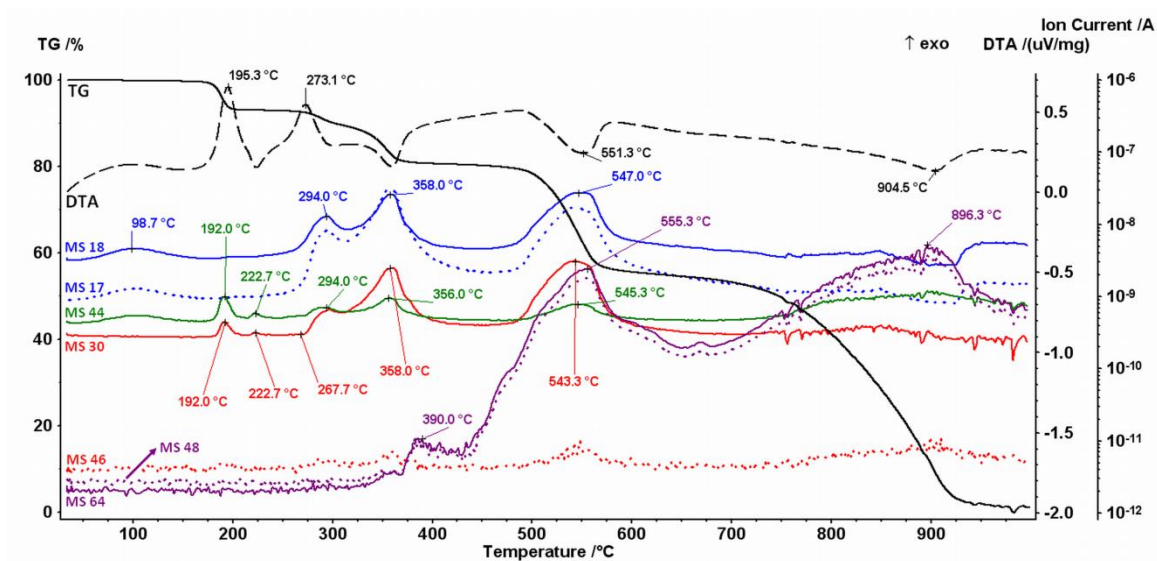
Próbki różnorodnych dodatków organicznych ogrzewane były do temperatury 1000°C z szybkością 5°C/min; termowaga rejestrowała ubytki masy w funkcji wzrostu temperatury, natomiast spektrometr masowy rejestrował wartości m/z gazów uwalnianych z próbki. Otrzymane dane pomiarowe można przedstawić w postaci wykresów przedstawiających zmiany masy, zmiany efektów cieplnych oraz zmiany intensywności sygnałów m/z w funkcji temperatury, dzięki czemu można określić jakiego typu produkty gazowe oraz w jakim przedziale temperaturowym są uwalniane do atmosfery.

Stosując sprzężone techniki analizy termicznej i spektrometrii masowej przebadalam szereg dodatków organicznych pod kątem ich rozkładu termicznego, analizując zarówno gazowe produkty rozkładu, jak i temperatury początku i końca rozkładu. W ramach tych prac przebadalam następujące grupy dodatków:

- poli(akrylan amonu), kwas cytrynowy, wodorocytrynian diamonu (związki upłynniające)
- kwas L-askorbinowy, N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina (aktywatory polimeryzacji)
- nadsiarczan amonu (inicjator polimeryzacji)
- akryloamid, akrylan 2-hydroksyetylu, 1-O-akryloilo-D-fruktoza, 3-O-akryloilo-D-glukoza (monomery organiczne zawarte w kształtkach ceramicznych w stanie surowym)
- włókna polilaktydowe, Tegitol TMN 10 (dodatki stosowane w procesie wytwarzania ceramiki porowatej).



Rysunek 7. Krzywe TG, DTA oraz dane ze spektrometru masowego MS zarejestrowane dla kwasu L-askorbinowego, pełniącego rolę aktywatora w polimeryzacji rodnikowej.



Rysunek 8. Krzywe TG, DTA oraz dane ze spektrometru masowego MS zarejestrowane dla nadsiarczanu amonu, pełniącego rolę inicjatora w polimeryzacji rodnikowej

Przykładowe opracowanie wyników uzyskanych z termowagi sprzężonej z spektrometrią mas przedstawiono na Rysunkach 7 i 8. Na podstawie przebiegu krzywej TG można stwierdzić, że rozkład termiczny kwasu L-askorbinowego zachodzi w zakresie temperatur 180-500°C, natomiast rozkład termiczny nadsiarczanu amonu dobiega końca w temperaturze około 900°C. Sygnały ze spektrometru masowego o wartościach  $m/z$  17 i 18 można przypisać  $H_2O$ , o wartościach  $m/z$  12 i 44 do  $CO_2$ , o wartościach  $m/z$  30 i 46 do  $NO_2$ , natomiast o wartościach  $m/z$  48 i 64 do  $SO_2$ . Ważne jest, aby uwalnianie z próbki



danego gazu potwierdzić obecnością co najmniej dwóch sygnałów zarejestrowanych przez spektrometr, ponieważ niektóre masy cząsteczkowe można przypisać kilku związkom. Przykładowo, wartość  $m/z$  44 jest masą charakterystyczną zarówno dla  $\text{CO}_2$ , jak i  $\text{N}_2\text{O}$ , a  $m/z$  16 znajduje się w spektrogramie  $\text{NH}_3$  oraz  $\text{O}_2$ .

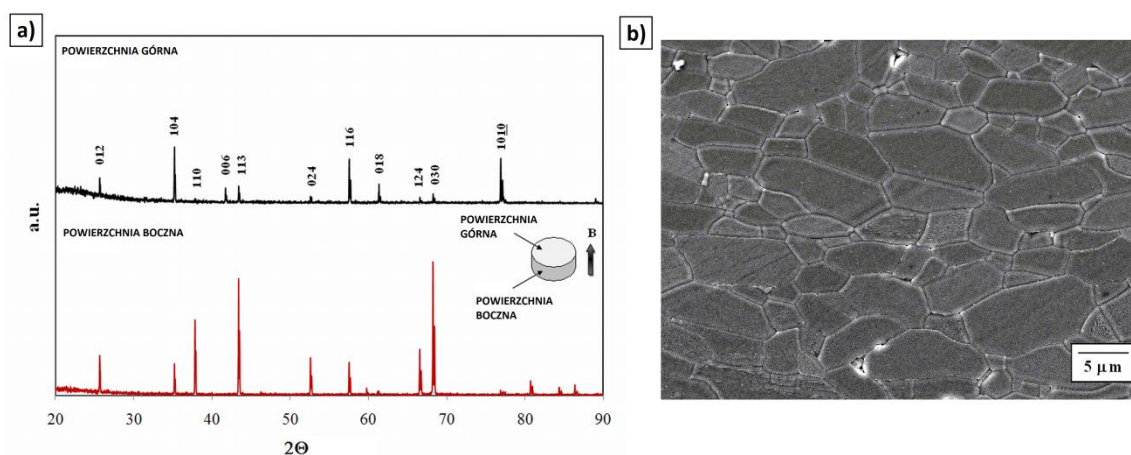
Na podstawie przebiegu krzywych DTA, TG oraz sygnałów ze spektrometru masowego można stwierdzić, że jedynymi gazowymi produktami rozkładu kwasu L-askorbinowego są  $\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{CO}_2$ , natomiast w przypadku nadsiarczanu amonu, uwalniane są także pewne ilości tlenków azotu oraz dwutlenku siarki, co związane jest z budową chemiczną inicjatora. Wiedza o tym, jakie są gazowe produkty rozkładu dodatków organicznych stosowanych w technologii ceramiki pozwoli na w pełni świadomy wybór dodatków, opierający się także na względach ochrony środowiska. Zatem w swojej pracy badawczej poszukiwałam dodatków organicznych, które nie będą zawierały w cząsteczce atomów azotu i siarki, a warunek ten spełniają przede wszystkim substancje na bazie sacharydów. Wyniki powyższych analiz przedstawiono w publikacjach **H.4**, **H.5** oraz **H.10**.

#### **5.4. MODYFIKACJA TECHNOLOGII WYTWARZANIA MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH Z WYKORZYSTANIEM REAKCJI POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ**

Badaniom nad nowymi dodatkami organicznymi towarzyszyły prace związane z modyfikacją technologii wytwarzania materiałów ceramicznych o różnej strukturze i właściwościach, przede wszystkim ceramiki o ukierunkowanym ułożeniu ziaren (teksturze krystalicznej), elastycznych folii ceramicznych, materiałów porowatych oraz wielowarstwowych.

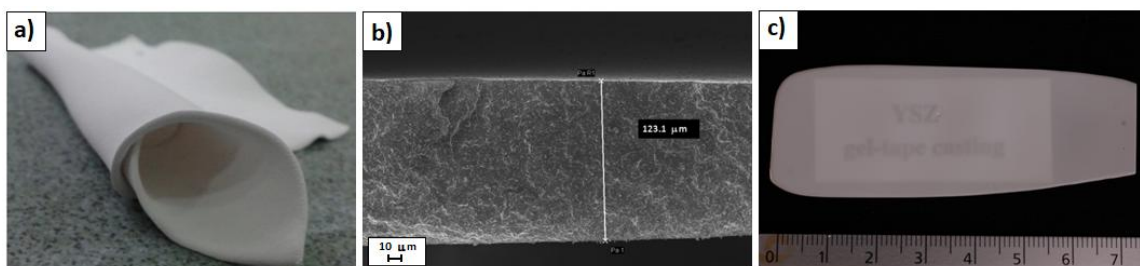
W pierwszej kolejności przeprowadziłam badania nad otrzymywaniem **uteksturyzowanej ceramiki** z tlenku glinu metodą odlewania żelowego w silnym polu magnetycznym 12 tesli. Badania te rozpoczęłam w National Institute for Materials Science (NIMS) w Japonii w 2009 roku, a następnie kontynuowałam na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej po obronie rozprawy doktorskiej. Znaczącym osiągnięciem przeprowadzonych prac było otrzymanie materiału o ukierunkowanym ułożeniu ziaren z zawiesin ceramicznych o stężeniu fazy stałej powyżej 45%<sub>obj</sub>, co wówczas uważane było za nieosiągalne, ponieważ sądzono, iż jedynie w zawiesinach o małym stężeniu proszku ceramicznego (do 30%<sub>obj</sub>) możliwa jest swobodna rotacja cząstek. Ważnym aspektem przeprowadzonych eksperymentów był zatem dobór odpowiedniego składu ceramicznych mas lejnych, który zapewni uzyskanie dużego stężeniem fazy stałej, przy jednoczesnym zachowaniu małej lepkości zawiesin. W tym celu przeprowadzono pomiary reologiczne mas lejnych o różnych składach. Kluczowym

zagadnieniem w tej technologii było określenie odpowiedniej ilości aktywatora i inicjatora polimeryzacji rodnikowej tak, aby cząstki proszku ceramicznego miały możliwość swobodnej rotacji w silnym polu magnetycznym przed rozpoczęciem procesu żelowania, przy czym całkowite zżelowanie zawiesiny powinno nastąpić przed wyjęciem form i kształtek z nadprzewodzącego magnesu. Stopień teksturyzacji materiału określono za pomocą analizy XRD, wykorzystując w dalszych obliczeniach intensywność refleksów pochodzących od płaszczyzn 006 oraz 030 (Rysunek 9a). Teksturze krystalicznej towarzyszyła tekstura morfologiczna zobrazowana z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej. Na Rysunku 9b przedstawiono przykładowe zdjęcie z SEM obrazujące kształtkę po spiekaniu ( $1600^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ ) z wydłużonymi w jednym kierunku ziarnami  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Próbkę tą otrzymano z zawiesiny o stężeniu fazy stałej  $45\%_{\text{obj}}$ , z dodatkiem  $3\%_{\text{wag}}$  3-O-akryloilo-D-glukozy. Wyniki tych badań przedstawiono w publikacji **H.9. Była to jedna z pierwszych publikacji naukowych traktująca o połączeniu silnego pola magnetycznego z odlewaniem żelowym.**



**Rysunek 9.** a) Dyfraktogram XRD kształtki z tlenku glinu otrzymanej metodą odlewania żelowego w silnym polu magnetycznym i spieczonej w temperaturze  $1600^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ ; b) zdjęcie z SEM obrazujące wydłużone w jednym kierunku ziarna  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

W ramach badań nad otrzymywaniem **elastycznych folii ceramicznych** zaproponowałam skład ceramicznych mas lejnych z tlenku cyrkonu pozwalający na otrzymanie folii o grubości od  $120\ \mu\text{m}$  do  $3\ \text{mm}$  metodą *gel-tape casting*, czyli metodą, w której w wyniku polimeryzacji rodnikowej monomeru organicznego powstaje polimer łączący cząstki proszku ceramicznego w element o założonej grubości i kształcie (Rysunek 10a,b). Folie o grubości poniżej  $500\ \mu\text{m}$  po spiekaniu charakteryzowały się dodatkowo pewnym stopniem przeświecalności (Rysunek 10c), co świadczy o wysokiej gęstości względnej tworzywa.

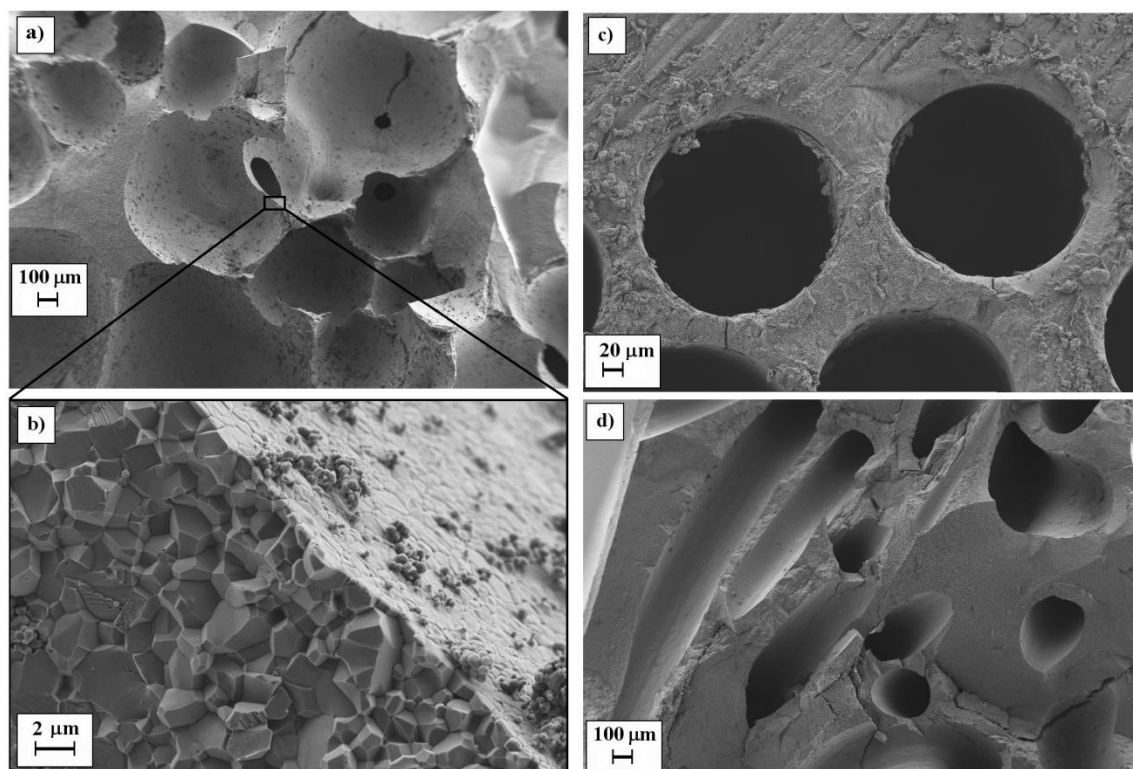


Rysunek 10. a) Elastyczna folia z  $ZrO_2$  o grubości 1 mm otrzymana metodą gel-tape casting; b) zdjęcie z SEM obrazujące folię o grubości 123 µm; c) folia po spiekaniu w temperaturze 1500°C/1h.

Korzystne okazało się także stosowanie form teflonowych o wyjmowanych ścianach bocznych, co pozwoliło na otrzymywanie jednocześnie kilku folii o różnej grubości. Wyniki tych opracowań przedstawiono w publikacjach **H.8** oraz **H.5**, w których jednocześnie omówiono właściwości kwasu L-askorbinowego jako nowego aktywatora polimeryzacji (rozdział 5.1) oraz właściwości spoiw i plastyfikatorów (rozdział 5.2).

Prowadząc badania nad otrzymywaniem **materiałów porowatych** ważne było określenie kolejności wprowadzania składników do ceramicznych mas lejnych oraz warunków ich mieszania. Opracowano trzy ścieżki prowadzenia procesu formowania materiałów porowatych w zależności od wielkości i geometrii porów. Pierwszą ścieżką było spienianie w atmosferze powietrza. Proces spieniania rozpoczynano po dodaniu inicjatora polimeryzacji rodnikowej do ceramicznej masy lejnej, aby umożliwić wytworzenie licznych wolnych rodników, wiedząc, że tlen z powietrza przereaguje z częścią z nich i tym samym zahamuje proces żelowania zawiesiny. W ramach drugiej ścieżki spienianie prowadzono w azocie, a inicjator polimeryzacji dodawano do częściowo już spienionej zawiesiny, ponieważ w tym przypadku reakcja polimeryzacji rodnikowej zachodziła gwałtownie. W wyniku tego procesu uzyskano materiały o porowatości po spiekaniu wynoszącej 53,1%, przy czym ścianki pomiędzy porami były wysoce zagęszczone, co przedstawiono na Rysunku 11a,b. Wytrzymałość na ściskanie spieków otrzymanych metodą spieniania zawiesin w atmosferze azotu wynosiła  $16,0 \pm 4,3$  MPa. Wytrzymałość mechaniczna maleje wraz ze wzrostem porowatości tworzywa, dlatego też tak istotne jest uzyskanie dobrego zagęszczenia ścianek pomiędzy porami, co zapewnia uzyskanie stosunkowo wysokiej wartości wytrzymałości na ściskanie.

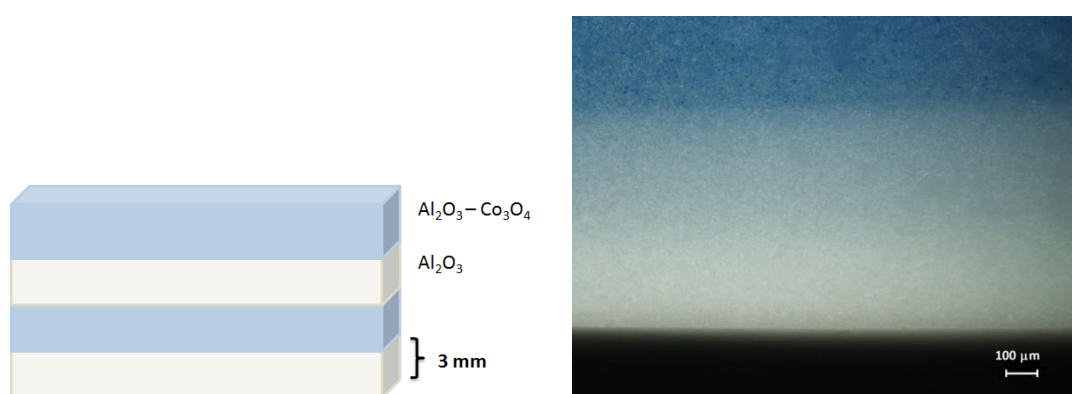
W ramach trzeciej ścieżki, przeprowadzono wstępne badania nad zastosowaniem włókien polilaktydowych jako substancji porotwórczej (Rysunek 11c,d). Wyniki tych opracowań przedstawiono w publikacji **H.3**.



Rysunek 11. Zdjęcia z SEM tworzyw porowatych z tlenku glinu otrzymanych metodą spieniania zawiesiny ceramicznej za pomocą azotu, a następnie jej żelowania (a,b) oraz metodą wypalania substancji porotwórczej, którą stanowiły włókna polilaktydowe (c,d).

Ostatnim prezentowanym w tej części Autoreferatu zagadnieniem jest otrzymywanie **materiałów wielowarstwowych** metodą odlewania żelowego. Poważnym wyzwaniem w otrzymywaniu materiałów wielowarstwowych jest uzyskanie niezdefektowanego tworzywa o dobrej adhezji warstw składowych [46, 47]. Na podstawie przeglądu literatury przedmiotu można stwierdzić, że ceramiczne materiały wielowarstwowe otrzymuje się głównie metodą prasowania oraz laminowania folii ceramicznych [48, 49]. **Prace nad zastosowaniem metody odlewania żelowego w otrzymywaniu układów wielowarstwowych nie były dotychczas znane.** Kluczowym etapem badań był dobór odpowiedniego stężenia aktywatora oraz inicjatora polimeryzacji rodnikowej oraz określenie czasu, po którym można odlewać kolejną warstwę składową tak, aby warstwy nie wymieszały się lecz aby powstała cienka warstwa przejściowa zapewniająca dobrą adhezję warstw składowych. Przeprowadzono zatem pomiary lepkości w funkcji czasu zawiesin ceramicznych o różnym stężeniu monomeru monoakrylanu glicerolu, aktywatora N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminy oraz inicjatora polimeryzacji rodnikowej nadsiarczanu amonu. Na podstawie otrzymanych wyników pomiarów wybrano zawiesinę o składzie 55%<sub>obj</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o średniej wielkości cząstek 116 nm, 0,2%<sub>wag</sub> Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (w stosunku do stężenia Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 4,0%<sub>wag</sub>

monoakrylanu glicerolu (w stosunku do stężenia  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 1,0%<sub>wag</sub> TEMEDy (w stosunku do stężenia monomeru) oraz 1,3%<sub>wag</sub> nadsiarczanu amonu (w stosunku do stężenia monomeru), z której otrzymano tworzywa wielowarstwowe. Przedstawione na Rysunku 12 zdjęcie z mikroskopu świetlnego Nikon pokazuje, że otrzymano materiał o dobrej adhezji warstw składowych z uwidocznionym gradientem barwy. Warstwy o zabarwieniu białym stanowi czysty tlenek glinu, natomiast kolor niebieski pochodzi od tlenku glinu domieszkowanego tlenkiem kobaltu. Otrzymane materiały wielowarstwowe charakteryzowały się gęstością względną po spiekaniu wynoszącą 99%. Wyniki badań nad otrzymywaniem ceramicznych tworzyw wielowarstwowych przedstawiono w publikacji **H.2**.



**Rysunek 12.** Schemat przedstawiający rozmieszczenie warstw składowych w kształtkach wielowarstwowych oraz zdjęcie z mikroskopu świetlnego przedstawiające fragment kształtki wielowarstwowej na bazie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Co}_3\text{O}_4$  otrzymanej metodą odlewania żelowego

Opracowanie warunków koniecznych do uzyskania wysokiej jakości tworzyw wielowarstwowych metodą odlewania żelowego otwiera dalsze możliwości otrzymywania materiałów o zmiennym składzie chemicznym i fazowym oraz o różnej geometrii, skutkujące poszerzeniem możliwości aplikacyjnych omawianej technologii.

## 6. PODSUMOWANIE

Badania nad otrzymywaniem tworzyw ceramicznych metodami opartymi na układach koloidalnych stanowią ważny rozdział w rozwoju nowoczesnych technologii materiałowych. Możliwość wytwarzania produktów o różnorodnej geometrii i strukturze, bez konieczności stosowania kosztownej aparatury ciśnieniowej, w oparciu o przyjazne środowisku dodatki, jest niezwykle ważna z punktu widzenia ekonomiki produkcji i zrównoważonego rozwoju cywilizacji.

Moim znaczącym wkładem w rozwój technologii ceramiki były niżej wymienione osiągnięcia.

- 1) Zaproponowanie serii nowych dodatków organicznych, nieszkodliwych dla otoczenia, wspomagających procesy formowania proszków ceramicznych, takich jak **kwasy L-askorbinowy (aktywator polimeryzacji), kwasy galakturonowy i laktobionowy (deflokulanty) oraz włókna polilaktydowe (substancja porotwórcza)**.
- 2) Powiększenie skali wytwarzania i opracowanie metody oczyszczania monomeru 3-O-akryloilo-D-glukozy, co umożliwiło zastosowanie tego monomeru w wielu pracach naukowych, jak i technologicznych, prowadzonych między innymi we współpracy z partnerem przemysłowym.
- 3) Poszerzenie stanu wiedzy na temat tych właściwości dodatków organicznych, które są ważne z punktu widzenia technologii ceramiki, a do których należą:
  - skurcz polimeryzacyjny monomerów stosowanych w metodach formowania wykorzystujących polimeryzację rodnikową wewnątrz ceramicznej masy lejącej
  - kąt zwilżania podłoży ceramicznych przez dodatki organiczne w stanie ciekłym
  - temperatura zeszklenia polimerów z i bez dodatku zewnętrznych plastyfikatorów
  - wpływ stosowanych związków organicznych na właściwości lepkosprężyste oraz stabilność zawiesin ceramicznych na bazie tlenku glinu i tlenku cyrkonu.
- 4) **Opracowanie nowych, wysoce skutecznych deflokulantów nanoproszku tlenku glinu.** Zastosowane związki upłynniające stanowiły kwasy galakturonowy oraz laktobionowy, dzięki którym możliwe było uzyskanie zawiesin z nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  o małej lepkości i jednocześnie dużym stężeniu fazy stałej wynoszącym 50%<sub>obj</sub>, co dotychczas było możliwe jedynie dla proszków o submikrometrowej wielkości cząstek. Szczególną cechą wspomnianych deflokulantów jest ich brak toksyczności w kontakcie ze skórą człowieka, w przeciwieństwie do powszechnie stosowanych związków upłynniających na bazie poliakrylanów, takich jak Dispex A-40 czy Duramax D-3005.
- 5) Charakterystyka szeregu związków organicznych pod kątem ich rozkładu termicznego, obejmująca zarówno analizę gazowych produktów rozkładu, stopnia złożoności rozkładu, jak i temperatur początku i końca rozkładu. W pracach tych zastosowano stosunkowo nową metodę pomiarową, wykorzystującą **sprzężenie technik analizy termicznej ze spektrometrią mas**. Pomiarzy te w znaczący sposób

uzupełniły fragmentaryczne doniesienia literaturowe, dotyczące zmian zachodzących w stosowanych dodatkach organicznych podczas spiekania materiałów ceramicznych.

- 6) Efektem szerokiego spojrzenia na różnorodność koloidalnych metod formowania proszków ceramicznych oraz możliwość łączenia wybranych technik było otrzymanie **materiałów uteksturyzowanych, ceramiki porowatej, materiałów wielowarstwowych oraz elastycznych folii ceramicznych**. W celu uzyskania wyżej wymienionych materiałów przeprowadzono badania, w ramach których dobrano skład ceramicznych mas lejnych, warunki prowadzenia procesów formowania i spiekania oraz charakterystykę uzyskanych tworzyw, obejmującą pomiary gęstości względnej, porowatości otwartej, wytrzymałości mechanicznej (na zginanie lub ściskanie), twardości Vickers'a oraz obserwacje mikrostruktury.

## 7. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH, DYDAKTYCZNYCH I ORGANIZACYJNYCH.

Moje zainteresowania układami koloidalnymi realizuję także w innych obszarach badawczych, z których należy podkreślić przede wszystkim syntezę i zastosowanie nowych monomerów organicznych w otrzymywaniu kompozytów ceramicznych ZTA (tlenku glinu wzmocnianego tlenkiem cyrkonu, ang. *zirconia toughened alumina*) metodą odlewania żelowego. W ramach tej tematyki współpracuję z Zakładem Chemii Organicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej nad syntezą nowego typu monomerów będących pochodnymi alkoholi polihydroksylowych. Związki te pełnią nie tylko rolę monomerów w formowaniu metodą *gelcasting*, ale także związków dyspergujących cząstki proszku ceramicznego, co pozwala na uzyskanie materiału kompozytowego o bardzo równomiernym rozmieszczeniu ziaren  $ZrO_2$  w matrycy tlenku glinu. Ważne znaczenie tych badań zostało docenione przez Narodowe Centrum Nauki przyznaniem mi **projektu nr 2014/15/D/ST5/02574** w ramach konkursu **Sonata 8**. Badania te są także częścią pracy doktorskiej pani mgr inż. Emilii Pietrzak, której jestem **promotorem pomocniczym**.

Jak już wspomniałam w rozdziale 5.1, zsyntezowany przeze mnie we współpracy z Zakładem Chemii Organicznej monomer o nazwie 3-O-akryloilo-D-glukoza zyskał zainteresowanie firmy Continental Dental Laboratories (CDL) ze Stanów Zjednoczonych. W ramach podpisanej z firmą umowy na **opracowanie procesu technologicznego** formowania w skali laboratoryjnej tlenku cyrkonu (TZ-PX-242A, Tosoh Corporation) metodą odlewania żelowego opartą na syntezie wspomnianego monomeru, wraz z 11-osobowym zespołem badawczym prowadziłam prace nad nową technologią

otrzymywania stałych uzupełnień protetycznych. Ważnym efektem tych prac było zgłoszenie przez firmę CDL wynalazku do **Urzędu Patentowego USA** (nr zgłoszenia US 15/597,694), w którym jestem jednym z współtwórców.

Od kilku lat współpracuję także z naukowcami z Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej przy opracowaniu metody otrzymywania kompozytów ceramika-metal z gradientem stężenia cząstek metalu metodą odlewania odśrodkowego do form porowatych (*ang. slip centrifugal casting*) oraz odlewania odśrodkowego połączonego z żelowaniem zawiesin (*ang. gel-centrifugal casting*). Wyniki tych badań są przedmiotem zarówno polskiego zgłoszenia patentowego, jak i publikacji w czasopismach z bazy JCR [50-52]. Współpracuję także z badaczami z Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych – Oddziałem Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach m.in. nad zastosowaniem techniki rezonansowej IET (*Impulse Excitation Technique*) jako nieskomplikowanej i obiecującej metody badania procesów żelowania zawiesin ceramicznych in-situ [53].

Współpracuję także z zagranicznymi ośrodkami naukowymi, między innymi z National Institute for Materials Science (NIMS) w Japonii, w którym to Instytucie odbyłam **3-miesięczny staż na stanowisku guest researcher** na przełomie 2008 i 2009 roku oraz z Instytutem EMPA – Materials Science and Technology w Szwajcarii, w którym odbyłam **8-miesięczny staż podoktorski** w 2011 roku. Wynikiem tej współpracy są zarówno wspólne publikacje naukowe, jak i zgłoszenie patentowe i wystąpienia konferencyjne, co szczegółowo opisano w Załączniku 4 do wniosku habilitacyjnego.

W ramach działalności naukowej recenzowałam jeden projekt badawczy (nr 18-05478S) dla Czech Science Foundation, a także 27 artykułów w następujących czasopismach:

- 1) Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (11)
- 2) Ceramics International (4)
- 3) Journal of the European Ceramic Society (3)
- 4) Journal of Advanced Ceramics (3)
- 5) Journal of Colloid and Interface Science (2)
- 6) Thermochemica Acta (1)
- 7) Materials and Design (1)
- 8) Szkło i Ceramika (2).

Istotnym obszarem mojej działalności jest praca dydaktyczna, w ramach której byłam promotorem **12 prac inżynierskich** oraz **8 prac magisterskich**. Jestem też **promotorem pomocniczym w 1** otwartym przewodzie doktorskim.

W Tabeli 1 przedstawiłam główne zajęcia dydaktyczne, które opracowałam, prowadziłam samodzielnie lub współprowadziłam od 2010 roku (po obronie doktoratu).



Tabela 1. Wybrane zajęcia dydaktyczne prowadzone od 2010 roku

rodzaj zajęć	nazwa przedmiotu	semestr studiów/ stopień studiów	ilość prowadzonych godzin	rok akademicki	
wykład	Raw Materials for the Chemical Industry (wykład w języku angielskim)	1/2	7	2017/2018	
				2016/2017	
	Technologia zaawansowanych materiałów ceramicznych	1/2	10	2017/2018	
				2016/2017	
				2015/2016	
				5	2014/2015
	Polimery i chemia organiczna w technologii ceramiki	2/2	15	2014/2015	
	Ceramika Funkcjonalna – technologia i aplikacje	1/2	15	2013/2014	
	Ceramika Funkcjonalna	2/2	15	2013/2014	
				2012/2013	
2011/2012					
Materiałoznawstwo i Korozja – Ceramika (wykład dla Wydziału Zarządzania Politechniki Warszawskiej)	3/1	10	2012/2013		
			2010/2011		
seminarium	Ceramika Specjalna	7/1	15	2011/2012	
				2010/2011	
ćwiczenia laboratoryjne	Technologia Chemiczna - Reologia ceramicznych mas lejnych	6/1	43	2017/2018	
				2016/2017	
				2015/2016	
				2014/2015	
				2013/2014	
				2012/2013	
				2011/2012	
	Laboratorium Technologii Specjalnych	1/2	40	2017/2018	
				2015/2016	
				2014/2015	
	Laboratorium procesów technologii nieorganicznej	6/1	19	2017/2018	
				2015/2016	
2014/2015					
projekt	Wybrane działy technologii chemicznej - projekt	1/2	5	2017/2018	
				2016/2017	

Angażuję się także w prace organizacyjne zarówno na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej jak i poza moim miejscem pracy. Od roku akademickiego 2016/2017 jestem **Pełnomocnikiem Dziekana ds. Studentów**. Od roku akademickiego 2013/2014 jestem także **Przewodniczącą komisji ds. egzaminów dyplomowych inżynierskich**. W ramach mojej działalności w miejscu pracy należy wymienić także kolejne funkcje:

3. Współkierownik specjalności na II stopniu studiów „Technologia Chemiczna i Kataliza” od roku 2015;
4. Członek Rady Wydziału Chemicznego od roku 2016;
5. Członek zespołu organizującego „Spotkania z Przemysłem” na Wydziale Chemicznym PW w roku 2016;
6. Członek Komisji Rady Wydziału ds. współpracy z przemysłem w latach 2014-2016;
7. Członek Zespołu roboczego ds. kontaktów z przemysłem w latach 2013-2014 ;
8. Organizator Dni Otwartych Zakładu Technologii Nieorganicznej i Ceramiki, a później Katedry Technologii Chemicznej od roku 2011;
9. Członek zespołu organizującego spotkania w ramach „Rady Konsultacyjnej Nauka-Przemysł” w latach 2007 i 2008.

W ramach mojej działalności organizacyjnej poza miejscem pracy chciałabym podkreślić między innymi następujące funkcje:

1. Członek Polskiego Towarzystwa Ceramicznego od 2007 roku.
2. Członek Komisji Rewizyjnej Polskiego Towarzystwa Ceramicznego w latach 2013-2017.
3. Współorganizator Sympozjów poświęconych materiałom kompozytowym na konferencji E-MRS Fall Meeting w latach:
  - 1) 2009 - Symposium I: Multifunctional advanced composite materials: manufacturing, structure, properties, characterization
  - 2) 2010 - Symposium M: Nanosurface layers on metals and ceramics engineering
  - 3) 2012 - Symposium A: Advanced Composite materials: technologies, properties, applications
  - 4) 2013 - Symposium E: Perspective composites: materials, production, design, analysis, applications and markets
  - 5) 2014 - Symposium S: Composite materials and structures: from research and practical demands to application
  - 6) 2015 - Symposium F: Materials and coatings for extreme environments.

W zakresie działalności na rzecz popularyzacji nauki w roku akademickim 2017/2018 prowadziłam wykłady w ramach weekendowego kursu z ceramiki zaawansowanej dla pracowników firmy Philips (umowa pomiędzy Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej a firmą Philips Lighting Poland sp.z o.o. nr WCH/K/03/2017 z dnia 10.10.2017). Ponadto, w latach 2011 oraz 2013 prowadziłam otwarty wykład oraz zajęcia laboratoryjne „Nowoczesne materiały ceramiczne” w ramach Szkoły Młodego Chemika, którą stanowiły weekendowe zajęcia dla licealistów.

## 8. LITERATURA

- [1] Bednarek P., Puff Z., Sałaciński R., *Próba sorbowania metali ciężkich z roztworów wodnych przez rudy darniowe z nadkładu złoża węgla brunatnego „Bełchatów”*. *Górnictwo Odkrywkowe* 1-2 (2006) 146-150.
- [2] Janney M.A., Nunn S.D., Walls C.A., Omatete O.O., Ogle R.B., Kirby G.H., McMillan A.D., *Gelcasting, The handbook of ceramic engineering*. Editor, Dekker M. (1998)
- [3] Ma J., Xie Z., Miao H., Huang Y., Cheng Y., Yang W., *Gelcasting of alumina ceramics in the mixed acrylamide and polyacrylamide systems*. *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 2273-2279.
- [4] Chabert F., Dunstan D.E., Franks G.V., *Cross-linked poly vinyl alcohol as a binder for gelcasting and green machining*. *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 3138-3146.
- [5] Yang J., Yu J., Huang Y., *Recent developments in gelcasting of ceramics*. *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 2569-2591.
- [6] Szafran M., Szudarska A., Bednarek P., *New low toxic water-soluble monomers for gelcasting of ceramic powders*. *Advances in Science and Technology* 62 (2010) 163-168.
- [7] Bednarek P., Szafran M., Mizerski T., *Saccharides derivatives in shaping of ceramic powders – new monomers and dispersants*. *Advances in Science and Technology* 60 (2010) 169-174.
- [8] Falkowski P., Bednarek P., Danelska A., Mizerski T., Szafran M., *Application of monosaccharides derivatives in colloidal processing*. *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 2805-2811.
- [9] Bednarek P., Szafran M., Sakka Y., Mizerski T., *Gelcasting of alumina with a new monomer synthesized from glucose*. *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 1795-1801.
- [10] Szafran M., Bednarek P., Mizerski T., *Monosaccharides derivatives in gelcasting of ceramic powders*. *Proceedings of Symposium I, E-MRS Fall Meeting* (2008) 138-145.
- [11] Bednarek P., Jach D., Szafran M., Mizerski T., *Monomery akrylanowe w formowaniu tworzyw ceramicznych metodą gelcasting*. *Polski Biuletyn Ceramiczny* 103/2 (2008) 845-852.
- [12] Szafran M., Bednarek P., Jach D., *Formowanie tworzyw ceramicznych metodą „gelcasting”*. *Materiały Ceramiczne* 1 (2007) 17-25.

- [13] López-López E., Baudin C., Moreno R., *Thermal expansion of zirconia - zirconium titanate materials obtained by slip casting of mixtures of Y-TZP-TiO<sub>2</sub>*. *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 3219-3225.
- [14] Loebbecke B., Knitter R., Haußelt J., *Rheological properties of alumina feedstocks for the low-pressure injection moulding process*. *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1595-1602.
- [15] Jung Y.S., Paik U., Pagnoux C., Jung Y., *Consolidation of aqueous concentrated silicon nitride suspension by direct coagulation casting*. *Materials Science and Engineering A* 342 (2003) 93-100.
- [16] Erzurumlu T., Ozcelik B., *Minimization of warpage and sink index in injection-molded thermoplastic parts using Taguchi optimization method*. *Materials and Design* 27 (2006) 853-861.
- [17] Araki K., Halloran J.W., *New freeze-casting technique for ceramics with sublimable vehicles*. *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2004) 1859-1863.
- [18] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997)
- [19] Tallon C., Franks G.V., *Recent trends in shape forming from colloidal processing: a review*. *Journal of Ceramic Society of Japan* 119 (2011) 147-160.
- [20] Ferrari B., Santacruz I., Nieto M.I., Moreno R., *Thermogelation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y-TZP films produced by electrophoretic co-deposition*. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 3073-3080.
- [21] Blugan G., Morawa K., Koebel S., Graule T., Kuebler J., *Development of a tape casting process for making thin layers of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + TiN*. *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 4789-4795.
- [22] Raa P., Iwasab M., Tanakab T., Kondoh I., *Centrifugal casting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15 wt.% ZrO<sub>2</sub> ceramic composites*. *Ceramics International* 29 (2003) 209-212.
- [23] Yu Z., Huang Y., Wang C., Ouyang S., *A novel gel tape casting process based on gelation of sodium alginate*. *Ceramics International* 30 (2004) 503-507.
- [24] Tan Q., Zhang Z., Tang Z., Luo S., Fang K., *Rheological properties of nanometer tetragonal polycrystal zirconia slurries for aqueous gel tape casting process*. *Materials Letters* 57 (2003) 2375-238.
- [25] Zygmontowicz J., Miazga A., Konopka K., Jedrysiak K., Kaszuwara W., *Alumina matrix ceramic-nickel composites formed by centrifugal slip casting*. *Processing and Application of Ceramics* 9 (2015) 199-202.
- [26] Huisman W., Graule T., Gauckler L.J., *Centrifugal slip casting of zirconia (TZP)*. *Journal of the European Ceramic Society* 13 (1994) 33-39.
- [27] Young A.C., Omatete O.O., Janey M.A., Menchhofer P.A., *Gelcasting of alumina*. *Journal of the American Ceramic Society* 74 (1991) 612-618.
- [28] Potoczek M., Zima A., Paszkiewicz Z., Slosarczyk A., *Manufacturing of highly porous calcium phosphate bioceramics via gel-casting using agarose*. *Ceramics International* 35(2009)2249-2254.

- [29] Bartuli C., Bemporad E., Tulliani J.M., Tirillò J., Pulci G., Sebastiani M., *Mechanical properties of cellular ceramics obtained by gel casting: Characterization and modeling*. Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 2979-2989.
- [30] Tulliani J.M., Bartuli C., Bemporad E., Naglieri V., Sebastiani M., *Preparation and mechanical characterization of dense and porous zirconia produced by gel casting with gelatin as a gelling agent*. Ceramics International 35 (2009) 2481-2491.
- [31] Santacruz I., Ferrari B., Nieto M.I., Moreno R., *Graded ceramic coatings produced by thermogelation of polysaccharides*. Materials Letters 58 (2004) 2579-2582.
- [32] Sanchez-Salcedo S., Werner J., Vallet-Regi M., *Hierarchical pore structure of calcium phosphate scaffolds by a combination of gel-casting and multiple tape-casting methods*. Acta Biomaterialia. 4 (2008) 913-922.
- [33] Szafran M., Wieceńska P., Szudarska A., Mizerski T., *New multifunctional compounds in gelcasting process – introduction to their synthesis and application*. Journal of the Australian Ceramic Society, 49 (2013) 1-6.
- [34] Guo D., Cai K., Li L., Gui Z., *Application of gelcasting to the fabrication of piezoelectric ceramic parts*. Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 1131-1137.
- [35] Kokabi M., Babaluo A.A., Barati A., *Gelation process in low-toxic gelcasting systems*. Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 3083-3090.
- [36] Vallar S., Houivet D., El Fallah J., Kervadec D., Haussonne J.M., *Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements*. Journal of the European Ceramic Society 19 (1999) 1017-1021.
- [37] Gonzenbach U.T., Studart A.R., Tervoort E., Gauckler L. J., *Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams*. Journal of the American Ceramic Society 90 (2007) 16-22.
- [38] Potoczek M., *Gelcasting of alumina foams using agarose solutions*. Ceramica International 34 (2008) 661-667.
- [39] Hammel E.C., Ighodaro O.L.R., Okoli O.I., *Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review*. Ceramics International 40 (2014) 15351-15370.
- [40] Ament K.A., Kessler M.R., Akinc M., *Shear thinning behavior of aqueous alumina nanoparticle suspensions with saccharides*. Ceramics International 40 (2014) 3533-3542.
- [41] Cinar S., Anderson D.D., Akinc M., *Combined effect of fructose and NaCl on the viscosity of alumina nanopowder suspensions*. Journal of the European Ceramic Society 35 (2015) 377-382.
- [42] Falkowski P., Szafran M., *Role of molecular structure of monosaccharides on the viscosity of aqueous nanometric alumina suspension*. Ceramics International 42 (2016) 8572-8580.
- [43] Falkowski P., Bednarek P., Szafran M., *Saccharides in advanced ceramic processing: influence on rheological properties and application possibilities*. Rheology - Theory and Application, Wydawnictwo EKMA, 2 (2011) 47-85
- [44] Danelska A., *Wpływ właściwości powierzchniowych nanoproszków ceramicznych na proces ich upłynniania*, rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Warszawa, 2013.

- [45] Szafran M., Rokicki G., *Effect of acrylic–styrene copolymer chemical structure on the properties of ceramic tapes obtained by tape casting*. Journal of the American Ceramic Society, 84 (2001) 1231–1235.
- [46] Ferrari B., Bartret A., Baudin C., *Sandwich materials formed by thick alumina tapes and thin-layered alumina-aluminium titanate structures shaped by EPD*. Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 1083-1092.
- [47] Lugovy M., Slyunyayev V., Subbotin V., Liang F., Gou J., Orlovskaya N., Graule T., Kuebler J., *Mechanical behavior and failure mechanisms of boron carbide based three-layered laminates with weak interfaces*. Ceramics International 37 (2011) 2255-226.
- [48] Rincon A., Moreno R., Gutiérrez-González C.F., Sainz R., Salvador M.D., Borrel A., *Colloidal processing of fully stabilized zirconia laminates comprising grapheme oxide-enriched layers*. Journal of the European Ceramic Society. 36 (2016) 1797-1804.
- [49] Tomaszewski H., Weglarz H., Wajler A., Boniecki M., Kalinski D., *Multilayer ceramic composites with high failure resistance*. Journal of the European Ceramic Society. 27 (2007) 1373-1377.
- [50] Zygmuntowicz J., Wicinska P., Miazga A., Konopka K., Kaszuwara W., *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni functionally graded materials (FGM) obtained by centrifugal-slip casting method*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2017)
- [51] Zygmuntowicz J., Wicinska P., Miazga A., Konopka K., *Characterization of composites containing NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel phase from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni systems*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 125 (2016) 1079-1086.
- [52] Zygmuntowicz J., Miazga A., Wicinska P., Kaszuwara W., Konopka K., Szafran M., *Combined centrifugal-slip casting method used for preparation the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni functionally graded composites*, Composites Part B: Engineering, 141 (2018) 158-163.
- [53] Psiuk P., Wicinska P., Lipowska P., Pietrzak E., Podwórny J., *Impulse Excitation Technique IET as a non-destructive method for determining changes during gelcasting process*. Ceramics International 42 (2016) 3989-3996.

dr inż. Paulina Wicinińska

  
.....