Konstantinos Raftopoulos

Autoreferat

Mikromorfologia i przejście szkliste w układach hybrydowych poliuretan-POSS

Załącznik do wniosku z dnia 28.09.2023 r. w postępowaniu o nadanie stopnia doktora habilitowanego na podstawie osiągnięcia naukowego pt. "Mikromorfologia i przejście szkliste w układach hybrydowych poliuretan-POSS" (Konstantinos Raftopoulos).

I. Imię i nazwisko

Konstantinos Raftopoulos

II. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

2011: Doktor Narodowej Politechniki "Metsoveio" w zakresie Fizyki

Narodowa Politechnika "Metsowio" w Atenach, Grecja

Wydział Matematyki Stosowanej i Nauk Fizycznych

Tytuł rozprawy doktorskiej: "Zależności typu struktura-właściwości w nanostrukturalnych materiałach polimerowych" (Σχέσεις δομής-ιδιοτήτων σε νανοδομημένα πολυμερικά υλικά) Promotor: Prof. Lazaros Apekis

2005: Magister w zakresie "Produkcja i Zarzadzanie Energią"

Narodowa Politechnika "Metsoveio" w Atenach, Grecja Wydział Elektrotechniki i Inżynierii Komputerowej Tytuł pracy magisterskiej: "Urządzenia elektrochemiczne w produkcji i magazynowaniu energii" (Ηλεκτροχημικές διατάξεις στην παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας) Promotor: Prof. Nikolaos Chatziargiriou

2003: Licencjat (Ptichion) Nauk Fizycznych (kierunek: Fizyka ciała stałego i materiałoznawstwo) Narodowy Uniwersytet im. Kapodistriasa w Atenach, Grecja Wydział Fizyki

Tytuł pracy licencjackiej: "Spektroskopia relaksacji dielektrycznej i hydratacja segmentowych poliuretanów" (Διηλεκτρική φασματοσκοπία και ιδιότητες υδάτωσης τμηματικών πολυουρεθανών)

Promotor: Prof. Aglaia Vassilikou-Dova

III. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Lip. 2018 – Obecnie: Adiunkt. Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Chemii i Technologii Polimerów.

Pazdz. 2016 – Lip. 2018: Adiunkt Naukowy. Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Chemii i Technologii Polimerów.

Wrz. 2015 – Sierpień 2016: Pracownik naukowo-dydaktyczny na Uniwersytecie Technicznym w Monachium, Niemcy. Zakład Fizyki Materii Miękkiej, Katedra Materiałów Funkcjonalnych.

Wrz. 2014 – Sierpień 2015: Stypendysta Fundacji Uniwersytetu Technicznego w Monachium, Niemcy. Zakład Fizyki Materii Miękkiej, Katedra Materiałów Funkcjonalnych.

Pazdz. 2012 – Sierpień 2014: Staż podoktorski/Samodzielny Referent Techniczny, Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Chemii i Technologii Polimerów.

IV. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).

a) Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego:

Mikromorfologia i przejście szkliste w układach hybrydowych poliuretan-POSS

b) Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

(autor korespondencyjny oznaczony przez *, liczba cytowań z Scopus z dnia 26.09.2023, Impact Factor (IF) z roku publikacji według bazy JCR/Clarivate)

A1. Raftopoulos, K.N.*, Jancia, M., Aravopoulou, D., Hebda, E., Pielichowski, K., Pissis, P. POSS along the hard segments of polyurethane. Phase separation and molecular dynamics (2013) Macromolecules, 46 (18), pp. 7378-7386. DOI: 10.1021/ma401417t. 63 cytowania. IF = 5.927.

Mój wkład w pracę: Konceptualizacja. Pomiary SEM i DMA. Analiza danych dielektrycznych. Łączna interpretacja wyników badań uzyskanych wszystkimi stosowanymi metodami. Napisanie artykułu, z wyjątkiem części syntezy.

A2. Raftopoulos, K.N.*, Koutsoumpis, S., Jancia, M., Lewicki, J.P., Kyriakos, K., Mason, H.E., Harley, S.J., Hebda, E., Papadakis, C.M., Pielichowski, K., Pissis, P. Reduced phase separation and slowing of dynamics in polyurethanes with three-dimensional POSS-based cross-linking moieties (2015) Macromolecules, 48 (5), pp. 1429-1441. DOI: 10.1021/ma5023132. 55 cytowań. IF = 5.554.

Mój wkład w pracę: Konceptualizacja. Pomiary AFM i DMA. Analiza danych spektroskopii dielektrycznej. Analiza danych SAXS. Analiza danych dielektrycznych. Łączna interpretacja wyników badań uzyskanych wszystkimi stosowanymi metodami. Napisanie artykułu, z wyjątkiem części syntezy i NMR.

A3. Koutsoumpis, S.*, **Raftopoulos, K.N.**, Jancia, M., Pagacz, J., Hebda, E., Papadakis, C.M., Pielichowski, K., Pissis, P. POSS Moieties with PEG Vertex Groups as Diluent in Polyurethane Elastomers: Morphology and Phase Separation (2016) Macromolecules, 49 (17), pp. 6507-6517. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01394. 24 cytowania. IF = 5.835.

Mój wkład w pracę: Konceptualizacja. Pomiary SAXS. Analiza danych SAXS. Analiza danych dielektrycznych. Łączna interpretacja wyników badań uzyskanych wszystkimi stosowanymi metodami. Znaczący wkład w część dielektryczną (analiza, interpretacja). Opis wyników SAXS (interpretacja i diskusja). Recenzja wewnętrza i rewizja artykułu.

A4. Raftopoulos, K.N.*, Pielichowski, K. Segmental dynamics in hybrid polymer/POSS nanomaterials (2016) Progress in Polymer Science, 52, pp. 136-187. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2015.01.003. 134 cytowania. IF = 25.766.

Mój wkład w pracę: Konceptualizacja. Przegląd literatury. Kompilacja danych. Interpretacja wyników. Napisanie artykułu.

A5. Majka, T.M.*, **Raftopoulos, K.N.**, Pielichowski, K. The influence of POSS nanoparticles on selected thermal properties of polyurethane-based hybrids (2018) Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 133 (1), pp. 289-301. DOI: 10.1007/s10973-017-6942-8. 29 cytowań. IF = 2.471.

Mój wkład w pracę: Przegląd literatury i napisanie części dotyczącej właściwości termicznych ze szczególnym uwzględnieniem przejścia szklistego.

A6. Koutsoumpis, S., Ozimek, J., **Raftopoulos, K.N.*,** Hebda, E., Klonos, P., Papadakis, C.M., Pielichowski, K., Pissis, P. Polyurethanes with POSS pendent on flexible hard segments: Morphology and glass transition (2018) Polymer, 147, pp. 225-236. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.06.012. 16 cytowań. IF = 3.771.

Mój wkład w pracę: Konceptualizacja. Analiza danych dielektrycznych. Łączna interpretacja wyników badań uzyskanych wszystkimi stosowanymi metodami. Napisanie artykułu, z wyjątkiem części syntezy i FTIR.

A7. Raftopoulos, K.N.*, Pagacz, J., Ozimek, J., Koutsoumpis, S., Michałowski, S., Hebda, E., Pielichowski, J., Pielichowski, K. Molecular dynamics in polyurethane foams chemically reinforced with POSS (2019) Polymer Bulletin, 76 (6), pp. 2887-2898. DOI: 10.1007/s00289-018-2528-2. 6 cytowań. IF = 2.014.

Mój wkład w pracę: Konceptualizacja artykułu. Analiza danych dielektrycznych. Łączna interpretacja wyników badań uzyskanych wszystkimi stosowanymi metodami. Napisanie artykułu, z wyjątkiem części syntezy.

A8. Szefer, E., Stafin, K., Leszczyńska, A., Zając, P., Hebda, E., **Raftopoulos, K.N.***, Pielichowski, K. Morphology, dynamics, and order development in a thermoplastic polyurethane with melt blended POSS (2019) Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 57 (17), pp. 1133-1142. Cited 11 times. DOI: 10.1002/polb.24868. 15 cytowań. IF = 2.489.

Mój wkład w pracę: Konceptualizacja. Izotermiczne pomiary DSC. Analiza danych dielektrycznych. Łączna interpretacja wyników badań uzyskanych wszystkimi stosowanymi metodami. Napisanie artykułu.

A9. Raftopoulos, K.N.*, Hebda, E., Grzybowska, A., Klonos, P.A., Kyritsis, A., Pielichowski, K. PEG-POSS Star Molecules Blended in Polyurethane with Flexible Hard Segments: Morphology and Dynamics (2020) Molecules (Basel, Switzerland), 26 (1). DOI: 10.3390/molecules26010099. 6 cytowań. IF=4.412.

Mój wkład w pracę: Konceptualizacja. Pomiary SEM, AFM, XRD. Analiza danych dielektrycznych. Łączna interpretacja wyników badań uzyskanych wszystkimi stosowanymi metodami. Napisanie artykułu, z wyjątkiem części syntezy.

A10. Raftopoulos, K.N.*, Łukaszewska, I., Bujalance Calduch, C., Stachak, P., Lalik, S., Hebda, E., Marzec, M., Pielichowski, K. Hydration and glass transition of hybrid non-isocyanate polyurethanes with POSS inclusions (2022) Polymer, 253, art. no. 125010, DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125010. 1 cytowanie. IF = 4.6.

Mój wkład w pracę: Konceptualizacja. Pomiary SEM. Opieka merytoryczna nad Carlosem Bujalance Calduchem. Analiza danych dielektrycznych. Analiza danych dielektrycznych. Łączna interpretacja wyników badań uzyskanych wszystkimi stosowanymi metodami. Napisanie artykułu, z wyjątkiem części syntezy.

A11. Bukowczan, A., **Raftopoulos, K.N.,** Nizioł, J., Pielichowski, K. Molecular mobility of liquid crystalline polyurethanes modified by polyhedral oligomeric silsesquioxanes (2023), Polymer, 277, art. no. 125981, DOI: 10.1016/j.polymer.2023.125981. IF = 4.6.

Mój wkład w pracę: konceptualizacja. Pomiary SAXS, DSC i DMA. Analiza danych spektroskopii dielektrycznej. Łączna interpretacja wyników badań uzyskanych wszystkimi stosowanymi metodami. Napisanie części dotyczącej spektroskopii dielektrycznej (analiza danych i dyskusja wyników). Recenzja i edycja artykułu.

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

c1 Wstęp

Przejście szkliste jest fundamentalnym zjawiskiem materii amorficznej. Chociaż możemy je opisać na podstawie dobrze ugruntowanych praw empirycznych, brakuje nam pełnego zrozumienia jego podstaw fizycznych. Zjawisko to jest jeszcze bardziej skomplikowane, a zatem bardziej interesujące, gdy materia amorficzna nie jest jednorodna, ale składa się z więcej niż jednego składnika. Artykuły składające się na osiągnięcie naukowe prezentują wyniki badań przejścia szklistego zarówno w jego przejawach termicznych jak i dynamicznych w szeroko stosowanej rodzinie kopolimerów, a mianowicie poliuretanach. Konkretnie, przedmiotem badań były mechanizmy, za pomocą których poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, POSS), klasa hybrydowych cząsteczek organiczno-nieorganicznych, wpływają na przejście szkliste poliuretanów. POSS może mieć wpływ bezpośredni na przejście szkliste albo pośredni poprzez modyfikację morfologii układu. Dlatego też morfologia układów polimer-POSS była szczegółowo badana.

W niniejszym dokumencie, o ile wyraźnie nie stwierdzono inaczej, przedstawiono tylko te części prac, w których wnioskodawca zinterpretował dane samodzielnie lub w ścisłej współpracy z innym współpracownikiem.

c1.1 Poliuretany

Poliuretany zostały otrzymane po raz pierwszy pod koniec lat trzydziestych XX wieku przez Otto Bayera [1]. Od tego czasu zdobyły znaczący udział w rynku tworzyw sztucznych, w zastosowaniach tak przemysłowych jak pianki izolacyjne w budownictwie [2–4], lub tak specjalistycznych jak urządzenia biomedyczne [5–7]. Powodem tak szerokiego zakresu zastosowań są właściwości poliuretanów, które można precyzyjnie zaprojektować zmieniając znaczną liczbę parametrów, w tym strukturę chemiczną surowców, udział każdego z nich w recepturze oraz temperaturę syntezy [8,9].

Poliuretany (PU) są zazwyczaj otrzymywane w reakcjach poliaddycji, prowadzących do utworzenia ugrupowania uretanowego. Najprostszą reakcją tego typu jest reakcja pomiędzy izocyjanianem i grupą hydroksylową, która jest praktycznie jedyną stosowaną komercyjnie metodą syntezy (Rys. 1). W ostatnim czasie pojawiły się jednak wątpliwości dotyczące bezpieczeństwa i biokompatybilności poliuretanów na bazie izocyanianów [10–13]. Dlatego społeczność naukowa zwróciła uwagę na alternatywne ścieżki syntezy, z których jedną jest reakcja między cyklicznym węglanem a grupą aminową [14]. Ścieżki te nie znalazły jeszcze zastosowania w produkcji na dużą skalę, ponieważ właściwości otrzymanych materiałów są nadal przedmiotem badań. W ramach prowadzonych przeze mnie prac badane były konwencjonalne poliuretany na bazie izocyjanianów oraz - w mniejszym stopniu - poliuretany bezizocyjanianowe.



Rys. 1 Standardowa synteza poliuretanu segmentowego. Rysunek zaadaptowany z pracy [8].

Poprzez odpowiedni dobór odczynników, można zaprojektować różnorodne topologie poliuretanów: liniowe, hiperrozgałęzione, sieci, itp. Prawdopodobnie najbardziej rozpowszechnioną topologią jest kopolimer segmentowy (Rys. 1), który składa się z segmentów elastycznych (liniowego makrodiolu) i segmentów sztywnych (naprzemiennych sekwencji krótkich ugrupowań izocyjanianowych i diolowych połączonych ugrupowaniami uretanowymi). Materiały te, często określane jako elastomery, wykazują w swej morfologii separację

mikrofazową, która kontroluje większość ich właściwości [8,15]. Zjawisko to zostanie szczegółowo omówione w sekcji c1.4.

Wszechstronność materiałów poliuretanowych wynika nie tylko z możliwości chemicznego projektowania ich właściwości, ale także z możliwości nadania im wielu różnych postaci [9,16]. Oprócz elastomerów, możliwe jest otrzymanie pianek [17], włókien, mat włókninowych i gąbek [18], a nawet dyspersji koloidalnych oraz nanocząstek [19–21]. W niniejszym cyklu habilitacyjnym skupiono się głównie na badaniu elastomerów, a w mniejszym stopniu pianek.

c1.2 Poliedryczne Oligomeryczne Silseskwioksany (Polyhedral Oligomeric Silsesguioxanes, POSS) Podobnie jak w przypadku każdego innego polimeru, możliwa jest modyfikacja właściwości poliuretanów, a nawet wprowadzenie nowych właściwości, poprzez dodanie organicznych lub nieorganicznych wypełniaczy w postaci nanocząstek [22]. W ramach tej ogólnej koncepcji interesujące jest podejście z wykorzystaniem tzw. "nanobloków budulcowych" (ang. nanobuilding blocks). Zgodnie z tym podejściem, nanocząstka posiada odpowiednia liczbę i rodzaj ugrupowań funkcyjnych, które mogą być następnie wprowadzone kowalencyjnie do struktury makromolekularnej. W ten sposób, dyspersja dodatku ulega zasadniczej poprawie w porównaniu z tradycyjnymi drogami inkorporacji fizycznej, a dzięki starannemu projektowaniu możliwe jest umieszczenie, t.j. wprowadzenie w ukierunkowane wybranym miejscu łańcucha makromolekularnego. Jest to szczególnie istotne np. w przypadku kopolimerów blokowych wykazujących separację mikrofazową, ponieważ pozwala na umieszczenie bloków budulcowych w wybranej fazie.



Rys. 2 (a) Struktura chemiczna POSS (b) Konfiguracje POSS-polimer. Rysunek zaadaptowany z pracy [A4].

Poliedryczne Oligomeryczne Silseskwioksany (ang. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, POSS) to klasa dużych cząsteczek bardzo często wykorzystywanych podczas projektowania materiałów przy użyciu podejścia nanobloków budulcowych. Cząsteczki POSS składają się z krzemionkowego rdzenia i organicznej korony. Wielościenny rdzeń krzemowotlenowy posiada na rogach/wierzchołkach klatki atomy krzemu, do których można dołączyć podstawniki organiczne, tzw. ugrupowanie wierzchołkowe [23,24] (Rys. 2a). Ugrupowania wierzchołkowe mogą stanowić dowolnie wybrany lub zaprojektowany podstawnik, od pojedynczego atomu H do złożonych grup organicznych, a nawet łańcuchów oligomerycznych [25–29]. Ugrupowania wierzchołkowe mogą być reaktywne lub nie. Reaktywne ugrupowanie wierzchołkowe mogą być stosowane - jak opisano wcześniej - w podejściu nanobloków budulcowych, podczas gdy niereaktywne grupy wierzchołkowe warunkują kompatybilność z matrycą polimerową. W zależności od liczby reaktywnych grup wierzchołkowych można uzyskać różne architektury łańcuchów lub różne konfiguracje wbudowania POSS w łańcuch polimeru (Rys. 2b). POSS z niereaktywnymi podstawnikami nie różnią się od konwencjonalnych nanocząstek i są jedynie rozproszone w matrycy. POSS posiadające pojedynczą reaktywną grupę wierzchołkową mogą zostać podłączone do łańcucha polimeru jako tzw. "zwisające" grupy boczne lub jako grupy końcowe. Cząsteczki POSS z dwiema grupami reaktywnymi mogą być wbudowane w łańcuch polimeru stanowiąc integralną część konturu makrołańcucha lub mogą stanowić mostek łączący dwa łańcuchy, działając jako wiązanie siecujące. Ponadto, cząsteczki POSS posiadające więcej niż dwie reaktywne grupy funkcyjne mogą stanowić punkty rozgałęzienia, uczestniczyć w tworzeniu sieci, bądź tworzyć rdzenie w polimerach typu gwiazdzistego (*ang. star polymers*).

c1.3 Przejście Szkliste

c1.3.1 Termiczne i dynamiczne przejście szkliste

W ramach mojego osiągnięcia najszerzej badanym zjawiskiem jest przejście szkliste. Jego najczęstszą manifestacją jest tak zwane "termiczne przejście szkliste". Podczas przejścia szklistego, gdy materiał jest ogrzewany lub chłodzony w stosunkowo szerokim zakresie temperatur, wybrane właściwości fizyczne materiałów amorficznych zmieniają się radykalnie, lecz zmiana ta następuje w sposób ciągły [30]. Poniżej zakresu temperatur, w którym występuje przejście szkliste, materiał jest sztywnym "szklistym" ciałem stałym ("glassy"), o małym cieple właściwym, małym współczynniku rozszerzalności cieplnej i małej polaryzowalności. Powyżej tego zakresu materiał jest płynny lub zachowuje się jak elastyczne ciało stałe ("rubbery"). Podczas przejścia szklistego moduł Younga spada o kilka rzędów wielkości, podczas gdy ciepło właściwe materiału, współczynnik rozszerzalności cieplnej i polaryzowalność rosną stopniowo. To zachowanie jest bardzo podobne do przejścia drugiego rodzaju, jednak nim nie jest. Temperatura, w której te radykalne zmiany występują, nazywana jest temperaturą zeszklenia T_a . Temperatura ta nie jest ściśle zdefiniowana ani charakterystyczna dla danego materiału. Powodem jest to, że jej wartość zależy od warunków eksperymentu, a także od konwencji wybranej do jej definicji [30]. Przyczyną tej sprzecznej z intuicją sytuacji jest dynamiczny charakter zjawiska, który omawiam poniżej.

W uproszczeniu, dynamiczne przejście szkliste to zjawisko, w którym amorficzny materiał zachowuje się jak elastyczne ciało stałe przy wolno zmieniających się bodźcach, natomiast przy szybko zmieniających się bodźcach wykazuje swój "szklisty" charakter. Terminy "elastyczne" i "szklisty" są tutaj używane dokładnie w takim samym znaczeniu jak powyżej, gdzie opisano termiczne przejście szkliste. Ze względu na dynamiczny charakter przejścia szklistego, przy harmonicznych bodźcach o niskiej częstotliwości materiały wykazują wysoką polaryzowalność,

niskie ciepło właściwe, niski moduł Young'a itp., podczas gdy przy bodźcach o wyższych częstotliwościach jest odwrotnie.

Właściwości, które definiują odpowiedź materiałów na te bodźce harmoniczne (moduł Younga, przenikalność dielektryczna, ciepło właściwe) są liczbami zespolonymi. Część rzeczywista tych liczb tworzy gładki krok wokół częstotliwości charakterystycznej f_0 , podczas gdy część urojona tworzy pik. Zjawisko to znane jest również jako relaksacja. Częstotliwość charakterystyczna jest powiązana z czasem relaksacji τ zależnością $f_0 = \frac{2\pi}{\tau}$. Materiały mogą wykazywać więcej niż jedną relaksację, jednak najważniejszą z nich jest tak zwana relaksacja α , która jest związana z dynamicznym przejściem szklistym.

W praktyce każda relaksacja charakteryzuje się rozkładem czasów relaksacji, co powoduje poszerzenie cech przewidywanych przez model pojedynczego czasu relaksacji (Debye). W przypadku eksperymentów spektroskopii dielektrycznej, przenikalność dielektryczna jest opisywana w kategoriach empirycznego modelu Havriliak-Negami [31,32]:

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon'(f) - i\varepsilon''(f) = 1 + \frac{\Delta\varepsilon}{\left(1 + i \cdot \left(\frac{f}{f_0}\right)^a\right)^b}$$
(1)

Wykładnik *a* wyraża symetryczne poszerzenie relaksacji, przy czym a = 1 odpowiada modelowi Debye'a, a mniejsze wartości (a < 1) – poszerzonemu rozkładowi. Wykładnik *b* wyraża asymetryczne poszerzenie po stronie wysokich częstotliwości. $\Delta \varepsilon$ to udział relaksacji w całkowitej przenikalności elektrycznej materiału.

c1.3.2 Relacja między termicznym i dynamicznym przejściem szklistym

Czasy relaksacji τ / częstotliwości charakterystyczne f_0 , są funkcjami silnie zależnymi od temperatury T. W przypadku relaksacji kolektywnych, tj. gdy relaksacja jednej cząsteczki jest powiązana z relaksacją cząsteczek sąsiednich, takich jak relaksacja α (dynamiczne przejście szkliste) stosuje się głównie empiryczne prawo Vogela-Fulchera-Tammanna-Hessego (VFTH) [30,33–35]. W formie przedstawionej przez Angella jest ono opisane równaniem [36]:

$$f_0 = f_P e^{-\frac{DT_0}{T - T_0}}$$
(2)

W tym równaniu f_P jest częstotliwością znaną jako częstotliwość fononowa, charakterystyczną dla danego materiału i jest rzędu $10^{10} - 10^{13}$ Hz. T_0 jest temperaturą Vogela, również charakterystyczną dla materiału. Jest to temperatura, w której czas relaksacji staje się nieskończenie długi, a wykres $f\left(\frac{1}{T}\right)$ zbliża się do niej asymptotycznie od strony niskich temperatur (Rys. 3). Poniżej tej temperatury kolektywna ruchliwość cząsteczek jest całkowicie zatrzymana. Związek temperatury Vogela z temperaturą Kauzmanna (punkt niestabilności termodynamicznej) jest przedmiotem dyskusji [37]. D jest tak zwanym parametrem siły (ang. strength parameter) i jest związany z kruchością (ang. fragility) relaksacji, tj. stopniem

kooperatywności segmentów łańcucha. Im mniejsza wartość parametru *D*, tym bardziej kooperatywna jest relaksacja, tj. tym większa kruchość przejścia [38].



Rys. 3 Przedstawienie śladów trzech typów relaksacji na wykresie Arrheniusa.

Na wykresie Arrheniusa $(\log(f) \text{ w funkcji } ^{1}/_{T})$ ślad niekooperatywnej relaksacji Arrheniusa przyjmuje postać linii prostej, podczas gdy kooperatywna relaksacja VFTH wykazuje ślad wklęsły (Rys. 3). Krzywizna śladu VFTH wzrasta wraz ze spadkiem wartości parametru D (wzrostem kruchości). Ślad relaksacji α , związanej z dynamicznym przejściem szklistym, dzieli płaszczyznę Arrheniusa na dwa obszary. W obszarze niskiej temperatury (wysokiej częstotliwości) materiał znajduje się w stanie szklistym, tj. zachowuje się jak kruchy twardy materiał, podczas gdy w obszarze wysokiej temperatury (niskiej częstotliwości) znajduje się w stanie elastycznym (ang. rubbery) tj. jest miękkim elastycznym ciałem stałym, a nawet cieczą.

Zmiana badanej właściwości, oznaczająca przejście szkliste, następuje, gdy skanowany parametr, niezależnie od tego, czy jest to temperatura czy częstotliwość, przecina ślad Arrheniusa, co wyjaśnia fakt, że zmierzone wartości silnie zależą od warunków pomiaru. (odpowiednio częstotliwość lub temperatura eksperymentu)

Aby porównać wyniki metod dynamicznych z różnicową kalorymetrią skaningową (DSC), zakłada się, że w pomiarach DSC z szybkością rzędu 10 K/min, temperatura zeszklenia obserwowana jest w pobliżu czasu relaksacji 100 s [39]. Mając to na uwadze, możliwe jest zdefiniowanie wartości temperatury zeszklenia poprzez ekstrapolację śladów relaksacji α z danych dynamicznych (zwykle ze spektroskopii dielektrycznej) do linii 100 s (Rys. 3). Tak otrzymana temperatura określana jest często jako $T_{g,diel}$.

c1.3.3 Przejście szkliste w materiałach nanokompozytowych

Nanocząstki wprowadzone do matryc polimerowych wywierają znaczący wpływ na ich właściwości ze względu na duży stosunek powierzchni właściwej granicy międzyfazowej (ang. interface) polimeru-napełniacza do objętości kompozytu. Wprowadzenie do układu polimerowego nanocząstek silnie wpływa m. in. na mobilność molekularną i przejście szkliste. Silne interakcje polimer-nanocząstka zwykle prowadzą do ograniczenia dynamiki polimeru z powodu immobilizacji makrołańcuchów w przestrzeniach międzyfazowych. Prowadzi to do utworzenia sztywnej frakcji amorficznej (ang. Rigid Amorphous Fraction, RAF), tj. warstwy o grubości kilku nm o spowolnionej dynamice, która nie daje odpowiedzi termicznej i jest wykrywalna tylko metodami dielektrycznymi [40–43]. Jednakże, po wprowadzeniu nanocząstek do matrycy polimerowej możliwe jest także zaobserwowanie plastyfikacji, tj. zwiększenia mobilności molekularnej układu. Efekt ten występuje w przypadku słabych oddziaływań polimernanocząstka i jest rezultatem zwiększenia objętości swobodnej układu po wprowadzeniu nanocząstka.[44].

c1.4 Mikromorfologia poliuretanów i ich przejście szkliste.



Rys. 4 *Schematyczne przedstawienie separacji mikrofaz w poliuretanach, w tym eksperymentalny obraz AFM odtworzony z pracy [A2].*

Jak wspomniano wcześniej, elastomery poliuretanowe są najczęściej typu segmentowego, tj. składają się z tzw. segmentów sztywnych i elastycznych, przy czym segmenty elastyczne pochodzą z liniowego łańcucha polieterowego lub poliestrowego, a segmenty sztywne są bogate w grupy uretanowe [45,46]. Oba rodzaje segmentów są generalnie niekompatybilne ze sobą, co prowadzi do oddzielonej mikrofazowo morfologii sztywnych domen rozproszonych w fazie elastycznej (Rys. 4). Sztywne domeny składają się prawie w całości ze sztywnych segmentów połączonych wiązaniami wodorowymi i mogą być krystaliczne lub amorficzne. Faza elastyczna składa się głównie z segmentów elastycznych z pewną ilością rozcieńczonych w niej segmentów sztywnych. Stopień separacji mikrofazowej zależy od różnych parametrów [8,47], w tym od chemicznej natury dwóch rodzajów segmentów [48,49], masy molowej segmentów [50–55], ułamka

masowego segmentów [55–58] oraz - co bardzo istotne - historii termicznej materiałów [59,60]. Dokładne omówienie wpływu każdego parametru na separację mikrofaz wykracza poza zakres tego dokumentu, jednak kwestia ta będzie poruszana, gdy będzie to potrzebne do interpretacji wyników własnych.

Separacja mikrofaz nadaje poliuretanom ich unikalne właściwości. Domeny sztywne zapewniają doskonałą wytrzymałość mechaniczną, podczas gdy faza elastyczna zapewnia elastyczność [61]. Natychmiast pojawia się pytanie: w jaki sposób separacja mikrofaz wpływa na zeszklenie? Należy oczywiście odwołać się do teorii zeszklenia w kopolimerach i blendach polimerowych. Oczekuje się, że pojawią się dwa przejścia szkliste: jedno związane z fazą elastyczną i drugie związane ze sztywnymi domenami. Z reguły, bardziej mobilna faza elastyczna ma znacznie niższą temperaturę zeszklenia niż stosunkowo mniej mobilne domeny sztywne.

Przejście szkliste fazy elastycznej jest tym, które było w głównej mierze badane i prezentowane w cyklu prac składających się na osiągnięcie habilitacyjne. Pomijając efekty uwięzienia łańcuchów (ang. confinement effects), jeśli separacja mikrofaz jest całkowita, tj. nie ma sztywnych segmentów rozcieńczonych w fazie elastycznej, przejście szkliste fazy elastycznej będzie identyczne z przejściem makrodiolu, z którego zbudowane są segmenty elastyczne. Wraz ze zmniejszającą się separacją faz, tj. przy większej ilości segmentów sztywnych rozcieńczonych w fazie elastycznej, temperatura zeszklenia wzrośnie zgodnie z prawami mieszania [57,58,62], takimi jak te wprowadzone przez Foxa [63,64] czy Gordona i Taylora [64,65]

Przejście szkliste sztywnych domen jest bardziej skomplikowanym zagadnieniem. Bardzo często efekt ten nie jest obserwowany w eksperymentach termicznych, ponieważ jego odpowiedź termiczna jest zbyt słaba. Tak jest na przykład w przypadku segmentów sztywnych typu izocyjanian metylenodifenylu (MDI) – butanodiol (BDO). Tego typu układy są szeroko omówione w tym cyklu habilitacyjnym. Przejście szkliste segmentów sztywnych MDI-BDO było badane w sposób pośredni różnymi metodami [66,67]. Istnieją jednak prace opisujące łatwe do zaobserwowania przejścia szkliste w układach z bardziej elastycznymi izocyjanianami i diolami [68,69]. Istota zagadnienia staje się nieco bardziej skomplikowana, gdy bierze się pod uwagę krystaliczność sztywnych domen.

c1.5 Cel cyklu habilitacyjnego

Powyższe rozważania wskazują, że wpływ POSS na zeszklenie poliuretanu nie jest prostym zagadnieniem. Z jednej strony POSS znajdują się w "szarej strefie" między nanocząstkami a dużymi cząsteczkami, z drugiej - mogą uczestniczyć w tworzeniu struktury chemicznej samego polimeru. Ponadto, poliuretan jest szczególnym kopolimerem, którego właściwości silnie zależą nie tylko od jego struktury chemicznej, ale także od mikromorfologii. POSS mogą mieć wpływ zarówno na strukturę chemiczną, jak i na mikromorfologię, a ponadto mogą wpływać na zeszklenie, jak każda inna sztywna struktura nanometryczna.

Podsumowując, zrozumienie mechanizmów, za pomocą których POSS wpływają na zeszklenie poliuretanu oraz w jakich okolicznościach dany mechanizm jest dominujący, jest pożądane i było

celem prowadzonych badań, które składają się na cykl prac na potrzeby postępowania habilitacyjnego zatytułowanego: "Mikromorfologia i przejście szkliste w układach hybrydowych poliuretan-POSS".

c2 Postawienie pytań badawczych [A4]

Przed rozpoczęciem badań w ramach cyklu habilitacyjnego, zasady, na jakich indywidua chemiczne wpływają na zeszklenie, gdy są mieszane lub kopolimeryzowane z innymi, były dość dobrze znane [63–65,70,71] (sekcja c1.4), podobnie jak wpływ nanocząstek na zeszklenie (sekcja c1.3.3). POSS jest jednak szczególnym rodzajem wypełniacza. Rozmiar sztywnego krzemionkowego rdzenia POSS wynosi ok. 0,5 nm, a ich nanometryczna organiczna powłoka jest dość elastyczna. Nie było zatem oczywiste, czy należy je zaklasyfikować jako duże cząsteczki, czy jako nanocząstki, jeśli chodzi o ich wpływ na przejście szkliste. Dodatkową komplikację stanowił fakt, że POSS mają tendencję do organizowania się w nanometryczne kryształy.

W celu zrozumienia mechanizmów, za pomocą których POSS wpływają na przejście szkliste poliuretanów, przed rozpoczęciem badań przeprowadzono bardzo dokładną kompilację danych z opublikowanych prac koncentrujących się na innych kwestiach, a także na przejściu szklistym w określonych układach hybrydowych polimer-POSS, co zaowocowało powstaniem obszernego krytycznego artykułu przeglądowego [A4], który został opublikowany w prestiżowym czasopiśmie *Progress in Polymer Science* (IF (2023) = 31.281, IF(2016)>25).

Okazało się, że POSS rozmieszczone na poziomie molekularnym zachowują się jak duże cząsteczki. Dla kilku rodzajów POSS, dla których w literaturze podano temperaturę zeszklenia, wykazano, że prawa mieszania, takie jak Fox'a lub Gordona-Taylora [63–65], mają zastosowanie jedynie w przypadku kompozytów o zawartości POSS wystarczająco małej, aby osiągnąć dobrą dyspersję. Nie powinno dziwić, że to charakter grup obojętnych definiował T_g cząsteczki POSS, a tym samym wpływ na polimer. Innymi słowy, zarówno układy, w których POSS były wprowadzone fizycznie, jak i te w których POSS stanowiły grupę boczną łańcucha, wykazywały podobne zachowanie (Rys. 5).



Rys. 5 Odwrotność T_g w funkcji udziału masowego POSS dla różnych polimerowych materiałów hybrydowych zawierających POSS z obojętnymi podstawnikami cyklopentylowymi (symbole pełne: POSS jako grupa boczna łańcucha, symbole otwarte: POSS fizycznie wmieszany w matryce). Należy zauważyć, że otwarte symbole odpowiadają układom mieszanym, a zamknięte - układom na uwięzi. Numery cytowań odpowiadają liście referencyjnej z pracy [A4]. Rysunek zreprodukowany z pracy [A4].

Stwierdzono, że POSS wpływają na mobilność makrocząsteczek również poprzez inne mechanizmy, takie jak:

- Immobilizacja wokół sztywnych struktur dość powszechna w nanokompozytach, obserwowana w przypadkach, gdy cząsteczki POSS tworzyły nanokryształy.
- Wpływ na strukturę chemiczną końcowego materiału bezpośrednio poprzez udział w reakcjach chemicznych lub poprzez zmianę kinetyki reakcji, co ma znaczący wpływ na zeszklenie, podobnie jak w przypadku innych zmian w topologii łańcucha lub masie

molowej. Np. wprowadzenie POSS jako środka sieciującego powoduje znaczne spowolnienie dynamiki (wzrost T_a).

 Tworzenie mikrometrycznych agregatów przez cząsteczki POSS lub segmenty bogate w POSS, co nie miało tu wpływu na zeszklenie polimeru macierzystego. Jednakże, w niektórych takich układach, faza bogata w POSS wykazywała własne dynamiczne zeszklenie, co opisano np. w [A1] (sekcja c3.1)



Rys. 6 Temperatura zeszklenia T_g w funkcji ułamka masowego POSS dla różnych fizycznych blend POSSpolimer (symbole otwarte) i układów, w których POSS stanowi grupę boczną łańcucha polimeru (symbole pełne) z cząstkami POSS z podstawnikami izobutylowymi. Numery cytowań odpowiadają liście referencyjnej w pracy [A4]. Rysunek zreprodukowany z pracy [A4].

W pracy [A4] przedstawiono również przewidywania odnośnie temperatury zeszklenia POSS. Cząsteczki POSS z podstawnikami izobutylowymi jako grupami niereaktywnymi chemicznie są prawdopodobnie najczęściej stosowane. Wykazują one wysoki stopień krystaliczności, a zatem ich przejście szkliste nigdy nie zostało zmierzone. Rys. 6 przedstawia zależność T_g od zawartości takich POSS, zarówno w kompozytach fizycznie mieszanych, jak i układach gdzie POSS stanowi grupę boczną łańcucha polimeru. Widocznym jest, że polimery o początkowej T_g poniżej -20 °C wykazują tendencję wzrostową, podczas gdy odwrotna zależność jest prawdziwa dla polimerów o początkowej T_g wyższej niż 10 °C. Stąd, jeśli prawa mieszania obowiązują, można przewidzieć, że T_g tych cząsteczek POSS, jeśli zostaną zmierzone w przyszłości, muszą mieścić się w zakresie temperatur od -20 do 10 °C.

c3 Wpływ sposobu wiązania POSS w elastomerach poliuretanowych ze aromatycznymi sztywnymi segmentami [A1, A2, A3, A5].

W serii trzech artykułów [A1, A2, A3] omówiono układy PU-POSS na bazie matrycy poliuretanowej ze sztywnymi aromatycznymi segmentami. W kompozytach tych POSS był wprowadzany do polimeru w różnych konfiguracjach (Rys. 2).W [A1] zastosowano POSS otwartoklatkowy z dwoma podstawnikami zawierającymi grupy funkcyjne OH na dwóch różnych atomach Si (pozostałe grupy wierzchołkowe to niereaktywne grupy izobutylowe), a zatem POSS został wbudowany wzdłuż konturu łańcucha. W [A2] POSS posiada 8 grup OH, każda na końcu stosunkowo krótkiego łańcucha podstawnika, i POSS ten działa jako 8-funkcyjny czynnik sieciujący. Wreszcie, w [A3] grupy wierzchołkowe są oligomerycznymi łańcuchami polieterowymi o budowie poli(glikolu etylenowego), bez żadnych dodatkowych grup funkcyjnych. Oznacza to, że POSS jest fizycznie zmieszany z matrycą. Wyniki są porównywane z poprzednią pracą [72], w której POSS miał tylko jedną funkcjonalną grupę wierzchołkową ale z dwiema grupami OH. We wszystkich tych pracach POSS jest wprowadzany na etapie prepolimeryzacji.

Matryca w tych badaniach była elastomerem segmentowym, składającym się z poli(glikolu eteru tetrametylenowego) (Poly(tetramethylene ether) glycol, PTMG) o $M_w \approx 1400$ jako fazy elastycznej i aromatycznych segmentów sztywnych składających się z diizocyjanianu metylenodifenylu (MDI) i butanodiolu (BDO). Matryca - zgodnie z oczekiwaniami - jest wykazuję separację mikrofazową, o czym świadczą również wyniki analizy metodami mikroskopii sił atomowych [72] i niskokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego [A2, A3]. Przejście fazy elastycznej w stan szklisty obserwuje się ok. 10 K powyżej temperatury zeszklenia składnika makrodiolowego, co wskazuje na niepełną separację faz. DSC nie rejestruje żadnego dobrze zdefiniowanego etapu zeszklenia, co jest zwykle oczekiwane dla tego typu segmentów [68].

W dynamicznym przejściu szklistym, obserwowanym za pomocą spektroskopii dielektrycznej, pojawiają się interesujące efekty w widmie matrycy. Dokładna analiza widm strat dielektrycznych (część urojona ε'' funkcji dielektrycznej, Rys. 7) ujawnia, że relaksacji α - związanej z dynamicznym przejściem szklistym - towarzyszy słabszy, wolniejszy komponent (α'), słabo widoczny po stronie niskich częstotliwości relaksacji α . Niemniej jednak, oba efekty mogą zostać rozróżnione przez rygorystyczny proces dopasowania krzywych modelu Havriliak-Negami (Równania 3,4). Obecność relaksacji α' dla podobnych poliuretanów, jak również dla semikrystalicznego PTMG została opisana we wcześniejszych pracach, których jestem współautorem [52,72,73] i pracach Fragiadakisa et al [56,74,75]. Jednak jej pochodzenie było kontrowersyjne, z dwiema głównymi hipotezami: (1) jest to spowolniona dynamika łańcuchów PTMG zakotwiczonych na sztywnych strukturach (sztywne domeny, POSS, krystality), podobnie jak dynamika tak zwanej sztywnej frakcji amorficznej; (2) jest to w rzeczywistości rodzaj międzyfazowej dynamiki transportu ładunku, związanej z grupami polarnymi na granicy faz między segmentami sztywnymi i fazą elastyczną. Dzięki krytycznej ocenie danych potwierdziliśmy, że proces α' jest raczej związany z ograniczoną dynamiką, bardzo podobną do dynamiki sztywnej frakcji amorficznej (RAF) wokół krystalitów i nanocząstek (sekcja c1.3.3).



Rys. 7 Widma strat dielektrycznych ε'' w obszarze dynamicznego zeszklenia dla matrycy i hybryd przypominających kulki. Rysunek zreprodukowany z pracy [A1].



Rys. 8 Różnica temperatury zeszklenia w odniesieniu do czystej matrycy w funkcji zawartości POSS dla różnych sposobów inkorporacji. Dane pochodzą z [A1-3]. Dane dla POSS jako grupy bocznej łańcucha z wcześniejszej pracy [72] zostały uwzględnione dla porównania. Wstawiony panel przedstawia powiększenie głównego panelu dla lepszej widoczności.

Wpływ POSS na termiczne zeszklenie matrycy PU również został przebadany (Rys. 8). Trzy różne układy polimer-POSS, przedstawiane w omawianych artykułach, wykazały zupełnie różny wpływ POSS na przejście szkliste poliuretanów. Cząsteczki POSS wbudowane wzdłuż łańcucha [A1] spowodowały prawie nieistotny trend wzrostowy T_g ; wprowadzenie cząsteczek POSS sieciujących [A2] wywołało wyraźny wzrost T_g o ponad 40 K, przy maksymalnej zawartości POSS 10 %wag.; POSS fizycznie zmieszany z matrycą [A3] spowodował spadek T_g o kilka stopni. Wskazuje to na radykalne różnice w mechanizmach, za pomocą których POSS wpływa na mobilność układu w zależności od sposobu jego wprowadzenia do matrycy polimerowej. Ponieważ przypuszczano, że wpływ POSS na mobilność układu w tych trzech przypadkach jest prawdopodobnie pośredni, to znaczy następuje poprzez zmiany w mikromorfologii, przeprowadzono szczegółowe badania mikromorfologii w połączeniu z analizą dynamicznego przejścia szklistego.

c3.1 POSS wzdłuż głównego łańcucha [A1]



Rys. 9 Obraz SEM w małym powiększeniu porów PU w kompozycie hybrydowym z POSS przypominającym kulki o masie 4% wag. oraz widma rentgenowskie z dyspersją energii dla dwóch kluczowych cech. Rysunek zaadaptowano z pracy [A1].

Począwszy od układu z POSS wbudowanym wzdłuż głównego łańcucha, za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej zaobserwowano struktury lamelarne 0 charakterystycznych rozmiarach rzędu kilku µm (Rys. 9). Jak wykazała spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii, faza ta jest bogata w Si, a zatem zakłada się, że jest bogata w POSS. Dokładniej, przypisuje się ją poliuretanowi bogatemu w segmenty POSS. Termiczne przejście szkliste monitorowano metodami DSC i termicznie stymulowanych prądów depolaryzacji (TSDC). W metodzie TSDC pik przypisany przejściu szklistemu (relaksacja α) zaobserwowano dla wszystkich próbek, przy czym migrował on w kierunku wyższych temperatur wraz ze wzrostem zawartości POSS, w przeciwieństwie do raczej stabilnej w metodzie kalorymetrycznej temperatury T_q . Jednocześnie, wraz ze wzrostem zawartości POSS, relaksacja α '

została wzmocniona i była wyraźnie widoczna w widmach strat dielektrycznych po stronie niskiej częstotliwości relaksacji α (Rys. 7).



Rys. 10 Wykres Arrheniusa wszystkich materiałów badanych w pracy [A1] w obszarze relaksacji segmentowej. Punkty DRS są wynikami dopasowania. Punkty DMA to temperatura maximum piku modułu stratności E". Temperatury maximum piku TSDC zostały wykreślone przy częstotliwości równoważnej 1,6 mHz ($\tau = 100 \text{ s}$). Rysunek zreprodukowano z pracy [A1]

Szczegółowe dopasowanie modelu Havriliaka-Negamiego (Równanie 3) w tym obszarze wykazało, że dynamika żadnej z relaksacji nie zmieniała się znacząco wraz ze wzrostem zawartości POSS (Rys. 10). Co więcej, obie relaksacje zlewają się ze sobą przy niskich częstotliwościach. Brak istotnych zmian dynamiki zaobserwowano również w dynamicznej analizie mechanicznej (Rys. 10).

Powyższe obserwacje są zgodne z następującą interpretacją: inkorporacja POSS wzdłuż łańcucha powoduje powstanie fazy bogatej w POSS o rozmiarach mikrometrycznych, tj. o rzędy wielkości większych niż rząd długości dynamiki segmentowej (*ang. length scale of segmental dynamics*) powodującej przejście szkliste. W związku z tym, niesieciujący POSS wbudowany w łańcuch polimeru nie ma wpływu na przejście szkliste (zarówno kalorymetryczne jak i dynamiczne) matrycy poliuretanowej. Faza bogata w POSS ma dynamikę segmentową, która posiada jedynie ślad dielektryczny, bez żadnej odpowiedzi termicznej lub mechanicznej. W widmach dielektrycznych objawia się to pojawieniem się relaksacji α' , która ma dynamikę identyczną z podobną relaksacją obecną w matrycy. Relaksacja α' łączy się z główną relaksacją α po stronie niskich częstotliwości, a zatem w TSDC obie relaksacje nakładają się, dając pojedynczy pik z pozorną temperaturą maximum piku, migrującą do wyższych temperatur. Takie zachowanie α' (tj. łączenie się z głównym α i brak odpowiedzi termicznej) jest zgodne z dynamiką sztywnej frakcji amorficznej, obserwowanej, gdy łańcuchy polimerowe są zakotwiczone na sztywnych strukturach, takich jak: nanocząstki, krystality lub sztywne domeny. W omawianym przypadku

jest to kombinacja zakotwiczenia na sztywnych domenach i na cząstkach POSS w fazie bogatej w POSS.

c3.2 POSS jako wiązania krzyżowe [A2]

Przechodząc do układu z POSS wbudowanymi jako "ciężkie" węzły sieci [A2], na pierwszy rzut oka obserwowany spektakularny wzrost T_g (Rys. 8) wskazuje na ograniczenie mobilności przez sieciowanie. Jednakże zmiana T_g jest zbyt znacząca, aby można była ją tłumaczyć zmianą gęstości chemicznego usieciowania. Dokładniejsza analiza pokazała, że do tego efektu przyczynia się więcej mechanizmów.



Rys. 11 Krzywe SAXS zarejestrowane dla materiałów usieciowanych za pomocą POSS. Rysunek zreprodukowany z pracy [A2]

Mikromorfologia w nanoskali zmienia się radykalnie wraz ze wzrostem zawartości POSS: stopień separacji mikrofazowej systemu uległ znacznemu zmniejszeniu, co zostało dyfraktogramach niskokątowego rozpraszania zaobserwowane na promieniowania rentgenowskiego (Rys. 11). Jednocześnie utworzyły się obszary bogate w POSS, rzędu 200 nm, co pokazała mikroskopia sił atomowych (AFM, nie pokazano tutaj). Spowodowało to spadek modułu Younga powyżej temperatury zeszklenia (ang. rubbery modulus) o około jeden rząd wielkości przy zawartości POSS 10 % wag (nie pokazano tutaj), co nie jest spodziewanym efektem przy zwiększonej gęstości usieciowania. Model, który zaproponowaliśmy w celu wyjaśnienia powyższych obserwacji, jest następujący. Okta-funkcyjne POSS wiążą pewną ilość cząsteczek diizocyjanianu, a tak utworzone ugrupowania uretanowe nie biorą udziału w tworzeniu wiązań wodorowych. Zatem utworzenie sztywnych mikrodomen jest utrudnione. To właśnie te sztywne mikrodomeny nadają poliuretanowi duży moduł Young'a powyżej temperatury zeszklenia, stąd ich brak powoduje jego zmniejszenie. Po dodaniu POSS, wiecej fragmentów diizocyjanianu jest rozpraszanych w fazie elastycznej, a mobilność łańcuchów polimeru jest ograniczona przez sieciowanie chemiczne. Te dwa czynniki przyczyniają się do znacznego spowolnienia dynamiki

fazy elastycznej. Jest to również potwierdzone przez poszerzenie rozkładu czasu relaksacji wraz ze wzrostem zawartości POSS (nie pokazano tutaj).

Podsumowując, wbrew intuicji, wpływ separacji mikrofazowej na właściwości mechaniczne poliuretanu jest silniejszy niż wpływ POSS pomimo, że wprowadzenie POSS do matrycy powoduje chemiczne usieciowanie materiału oraz wiąże się z wprowadzeniem sztywnych struktur krzemowo-tlenowych.

c3.3 Polimery gwiaździste na bazie POSS zmieszane w matrycy [A3]



Rys. 12 Obrazy wysokości AFM (ang. height images) dla (a) niemodyfikowanego PU, (b) 4% POSS oraz (c) 10% POSS. Rysunek zreprodukowany z pracy [A3]

W tym przypadku wykorzystana cząsteczka POSS nie jest małą cząsteczką używaną jako nanoblok, ale raczej dość dużym polimerem gwiaździstym ze strukturą krzemionkową jako rdzeniem. Tego typu POSS wprowadzany jest do matrycy in situ podczas syntezy. Co ciekawe, polimery typu gwiazda (*ang. star molecules*) nie wpłynęły tutaj na separację mikrofaz w skali poniżej 100 nm, jednak materiały wykazywały uporządkowane struktury w skali mikrometrów (Rys. 12). Logicznie założono, że struktury te składają się ze "szkieletu" utworzonego przez sztywne mikrodomeny z fazą elastyczną pomiędzy nimi. Wraz ze wzrostem zawartości POSS, struktury te zwiększały się i ostatecznie zaczęły się ze sobą stykać.

Dynamika molekularna nieznacznie przyspieszyła wraz ze wzrostem zawartości POSS. Obserwowany efekt wynikał w tym przypadku z uplastycznienia fazy elastycznej poprzez wmieszanie bardziej mobilnego składnika między segmenty elastyczne, tj. polieterowych ramion POSS. Uplastycznienie to znalazło również odzwierciedlenie w wyraźnym spadku modułu mechanicznego powyżej temperatury zeszklenia (*ang. rubbery modulus*).

c3.4 Podsumowanie [A5]

Z poprzednich prac można wywnioskować, że wprowadzenie cząsteczek POSS wpływa na dynamikę molekularną poliuretanów za pomocą więcej niż jednego mechanizmu. Architektura, za pomocą której POSS jest włączony do matrycy, kontroluje, który z tych mechanizmów jest dominujący w każdym przypadku. W przypadku omawianej matrycy i innych poliuretanów opartych na aromatycznych, sztywnych izocyjanianach, obecny jest tryb relaksacji α', wolniejszy niż główne dynamiczne przejście szkliste (relaksacja α). Nasze badania dostarczają dowodów, że

należy go przypisać spowolnionej dynamice segmentów polieterowych zakotwiczonych na sztywnych mikrodomenach. Opiera się to głównie na obserwacji, że relaksacja ta ma minimalny, jeśli w ogóle, wkład w termiczne i mechaniczne przejście szkliste, co przypomina zachowanie tak zwanej sztywnej frakcji amorficznej (*ang. rigid amorphous fraction, RAF*) wokół krystalitów lub nanocząstek [42,43]. Wnioski płynące z tych badań stanowią istotną część zaproszonego (*ang. invited*) artykułu przeglądowego na temat właściwości termicznych hybrydowych materiałów poliuretan-POSS, opublikowanego w czasopiśmie *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [A5].

c4 Wpływ sposobu wiązania POSS w elastomerach poliuretanowych z alifatycznymi sztywnymi segmentami [A6, A9]

c4.1 Matryca

Badanie hybrydowych układów poliuretan-POSS opartych na sztywnych izocyjanianach (sekcja c3) zostało rozszerzone na systemy oparte na izocyjanianach alifatycznych, które są z reguły bardziej elastyczne niż izocyjaniany aromatyczne (sekcja c3). Matryca poliuretanowa omawiana w tej sekcji jest podobna do tej omawianej w sekcji c3. Jedyną różnicę stanowi zastąpienie diizocyjanianu metylenodifenylu (MDI) bardziej elastycznym diizocyjanianem heksametylenu (HDI). Do badania wybrano dwa sposoby inkorporacji POSS, a mianowicie konfigurację, w której POSS stanowi grupę boczną łańcucha polimerowego i fizyczną blendę polimer-POSS.

Omawiana w tej sekcji matryca różni się od poprzedniej w następujących kwestiach:

- Sztywne mikrodomeny matrycy na bazie HDI są częściowo krystaliczne, podczas gdy te na bazie MDI są w pełni amorficzne. Niemniej jednak, kalorymetryczny etap zeszklenia jest wyraźnie widoczny na krzywych DSC dla matrycy na bazie HDI, co nie ma miejsca w przypadku matrycy na bazie MDI.
- Matryca na bazie HDI ma niższą temperaturę zeszklenia T_g niż matryca na bazie MDI (odpowiednio: około -70 °C i około -60 °C). Zostało to wspomniane wcześniej i przypisane pełniejszej separacji mikrofaz systemu na bazie HDI [60]. W artykule [A6] argumentujemy, że obniżenie T_g może być również związane ze zwiększoną mobilnością segmentów na bazie HDI w porównaniu do segmentów na bazie MDI, co jest w zgodzie z innymi niezależnymi pracami [66,68].
- W matrycy na bazie HDI wolniejsza relaksacja (α') towarzysząca głównej relaksacji (α) jest niezwykle słaba. Relaksacja α' dawała tak słabą odpowiedź dielektryczną, że jej ilościowa charakterystyka nie była możliwa podczas analizy danych w [A6] i dopiero bardzo dokładna analiza z bardziej wyrafinowanym podejściem ujawniła ilościowy charakter relaksacji α' w późniejszej pracy [A9]. Dynamiczne przejście szkliste (relaksacja α) jest symetryczne, w przeciwieństwie do tego, co zaobserwowano w matrycy z Sekcji c3.

W pracy [A6] POSS wprowadzono do układu jako ugrupowanie boczne łańcucha polimeru. Z punktu widzenia morfologii, niskokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego

wykazało, że cząsteczki POSS tworzą nanokryształy i ograniczają separację mikrofazową poliuretanu. Niemniej jednak, wraz ze wzrostem zawartości POSS, tworzenie sztywnych domen jest tylko umiarkowanie hamowane. Stwierdzono, że temperatura mieszania mikrofaz jest skorelowana z wielkością mikrodomen w sposób podobny do tego, co zwykle obserwuje się dla zależności wielkości kryształów polimeru i ich temperatury topnienia [57,76].



c4.2 POSS wiszące jako grupy boczne [A6]

Rys. 13 (a) Δc_P i jego wartość znormalizowana do masy polimeru Δc_P^* w funkcji zawartości POSS dla układu z POSS jako grupą boczną łańcucha poliuretanu z alifatycznymi segmentami sztywnymi. (b) Kalorymetryczna i dielektryczna temperatura zeszklenia (c) Wykres Arrheniusa dla relaksacji α uzyskany na podstawie analizy widm dielektrycznych. Rysunek zaadaptowano z pracy [A6]

Zaobserwowano interesującą rozbieżność dotyczącą kalorymetrycznego i dynamicznego zeszklenia: POSS ma bardzo ograniczony wpływ na kalorymetryczną temperaturę T_g matrycy, pomimo wyraźnego ograniczającego wpływu na stopień separację mikrofazowej (Rys. 13b). Zmiana ciepła właściwego Δc_P podczas przejścia szklistego silnie maleje wraz ze wzrostem stopnia separacji mikrofazowej (Rys. 13a). Rozbieżność polega na tym, że dynamiczne przejście szkliste (relaksacja α) znacznie zwalnia wraz ze wzrostem zawartości POSS, jak widać na wykresie Arrheniusa (Rys. 13c) i jak określono ilościowo przez pomiar dielektrycznej temperatury zeszklenia $T_{a.diel.}$ (uzyskany przez ekstrapolację śladu na Rys. 13b do 100 s).

Rozbieżność tę można wyjaśnić, jeśli zwróci się uwagę na kształt relaksacji α , która staje się stopniowo asymetryczna wraz ze wzrostem zawartości POSS, z wyraźnym poszerzeniem po stronie wysokich częstotliwości (nie pokazano tutaj). Model zaproponowany w pracy [A6] zakłada, że podczas gdy dynamiczne przejście szkliste obserwuje się w niższych częstotliwościach, wolniejsze procesy (ang. slower modes) mają coraz słabszą odpowiedź termiczną, co wyjaśnia również malejąca wartość Δc_P . Zjawisko to jest bardzo podobne do obserwowanego w przypadku matrycy opartej na MDI, gdzie wzmocnienie powolnego składnika α' nie wpłynęło na kalorymetryczne przejście szkliste. Różnica polega na tym, że rozkład czasów relaksacji w układach opartych na HDI jest ciągły, w przeciwieństwie do stosunkowo gwałtownej zmiany mobilności w przypadku układu na bazie MDI, co w tym drugim przypadku skutkuje dwoma różnymi relaksacjami.



c4.3 Kompozyty z cząsteczkami gwiaździstymi na bazie POSS [A9]

Rys. 14 (a) Temperatura zeszklenia zmierzona dwiema technikami DSC i DRS. Początek i punkt końcowy etapu zeszklenia w DSC są wykreślone jako szare linie. Linia przerywana odpowiada oszacowaniu T_g zgodnie z równaniem Foxa, biorąc pod uwagę, że T_g POSS wynosi -84 °C [A6]. (b) Zmiana pojemności cieplnej w punkcie środkowym jako funkcja zawartości POSS. Linie są wskazówkami dla oka. Rysunek zreprodukowano z pracy [A9]

Wprowadzenie do matrycy PU podczas syntezy PEG-POSS (taki jak w pracy [A3]) wpływa na zeszklenie kompozytów zupełnie odmiennie niż zostało to opisane w poprzednim podrozdziale (c4.2). Morfologia w skali poniżej µm zmieniła się wraz z wprowadzeniem PEG-POSS. W badanych kompozytach hybrydowych widoczne były domeny typu rdzeń-powłoka. Krystaliczność sztywnych domen została również radykalnie ograniczona. Zaobserwowano także występowanie domen typu PEG-POSS, a co ciekawe, w niskich temperaturach, POSS był w stanie krystalizować. Wartość kalorymetrycznej temperatury zeszklenia T_a obniżyła się bardziej niż należałoby oczekiwać na podstawie wmieszania mobilnych cząsteczek PEG-POSS (Rys. 14a). Przejście szkliste zachodzi w węższym zakresie temperatur: temperatura początkowa przejścia szklistego (niska temperatura, szybkie procesy) pozostaje praktycznie stała, podczas gdy temperatura końcowa (wysoka temperatura, wolne procesy) wyraźnie się obniża. Jednocześnie obserwowany jest silny spadek wartości Δc_P . Skala czasowa relaksacji α jest podobna we wszystkich materiałach (kwantyfikowana przez wartość $T_{g,diel}$ na Rys. 14a), ale jej siła wzrasta wraz z zawartością POSS (nie pokazano tutaj). Aby wyjaśnić to zjawisko, należało ponownie odnieść się do modelu, w którym przejście szkliste (kalorymetryczne i dielektryczne) stanowi ciągłe spektrum procesów (ang. modes) o radykalnie różnych odpowiedziach dielektrycznych i termicznych. POSS wydaje się tłumić odpowiedź termiczną wolnych procesów i zwiększać odpowiedź dielektryczną. Należy

również pamiętać, że w tych temperaturach w układzie istnieją krystality POSS. Krystaliczność ta może być radykalnie różna w obu metodach pomiarowych, ze względu na bardzo różne historie termiczne przed pomiarem: w DSC chłodzenie odbywa się z szybkością 10 K/min, podczas gdy bardziej masywny kriostat w pomiarach DRS chłodzi z szybkością rzędu kilku K/min.

Z metodologicznego punktu widzenia, w pracy [A9] zastosowaliśmy bardziej wyrafinowane podejście polegające na dopasowaniu modelu zaproponowanego przez Wübbenhorsta i Van Turnhouta opartego na pierwszej pochodnej $\varepsilon'(f)$ [77]. Pozwoliło to na wykrycie dynamiki w wyższych temperaturach, w obszarze, w którym efekty przewodnictwa prądu stałego zazwyczaj maskują zjawiska dipolarne. I tak, zaobserwowano bardzo słabą relaksację α' w szerokim zakresie temperatur i dostarczono mocnych dowodów na to, że można ją opisać zależnością temperaturową Vogela – Fulchera - Tammanna. Oznacza to, że jej natura jest kooperatywna, co dodatkowo potwierdza, że jest ona związana z dynamiką łańcuchów unieruchomionych na sztywnych strukturach.

Wraz ze wzrostem zawartości POSS wzrasta również przewodnictwo układu, pomimo minimalnego wpływu na dynamikę segmentów. Jest to związane ze znacznie wyższą przewodnością POSS w porównaniu do matrycy poliuretanowej (nie pokazano tutaj).

c5 Fizyczne blendy poliuretan-POSS otrzymane w stanie stopionym [A8]

Opisane do tej pory poliuretanowe systemy modyfikowane POSS zostały przygotowane przez wbudowanie cząstek *in situ* podczas syntezy matrycy PU. Wbudowanie to następuje poprzez reakcję chemiczną albo przez fizyczne wmieszanie POSS. Podejście in situ ma jednak mniejszą wartość z perspektywy przemysłowej, gdy potrzebne są duże ilości materiału do produkcji. Wówczas, preferowane jest podejście odgórne polegające na przetwarzaniu stopu, co zbadaliśmy i zaprezentowaliśmy w pracy [A8]. Matrycą był komercyjny termoplastyczny poliuretan, odpowiedni do przetwarzania w stanie stopionym. Cząsteczki POSS z dwoma podstawnikami reaktywnymi, posiadającymi grupy funkcyjne OH oraz pozostałymi podstawnikami izobutylowymi (podstawniki niereaktywne) zostały wprowadzone do matrycy poprzez fizyczne zmieszanie POSS i uplastycznionej matrycy PU w wytłaczarce laboratoryjnej. Chociaż POSS posiadające grupy hydroksylowe są reaktywne w układach poliuretanowych przy wprowadzaniu ich na etapie syntezy matrycy, w tym przypadku POSS nie reagują z już przygotowaną matrycą PU (brak wolnych grup izocyjanianowych).

Głównym celem tej pracy była analiza dynamiki tworzenia się struktur uporządkowanych w zależności od stężenia POSS, a nie przejścia szklistego *per se*. Osiągnięto to dzięki bardzo szczegółowemu badaniu wyżarzania w różnych temperaturach. Poliuretan użyty w tym przypadku miał krystaliczne sztywne domeny, co zasadniczo oznacza, że uporządkowanie w mniejszej skali długości powstaje wewnątrz sztywnych mikrodomen. POSS spowalnia zarodkowanie sztywnych domen w jednorodnie zmieszanym stopie w wysokich temperaturach, gdzie - według Kobersteina i wsp. [78] - sztywne segmenty krystalizują z jednorodnego stopu zawierającego zarówno sztywne, jak i elastyczne segmenty. Jednakże, w niższych temperaturach, gdzie - ponownie

zgodnie z modelem Kobersteina - krystalizacja twardych segmentów zachodzi w już oddzielonych fazowo sztywnych domenach, POSS przyspiesza proces.



Rys. 15 Po lewej: Zawartości frakcji uporządkowanych segmentów krystalicznych w sztywnych domenach określone za pomocą XRD w próbkach po wytłoczeniu oraz za pomocą DSC zarówno w próbkach po wytłoczeniu (pierwsza seria DSC) jak i w próbkach powoli chłodzonych ze stopu (druga seria DSC). Powielone z pracy [A8]. Po prawej: Wartości temperatury zeszklenia fazy elastycznej wyznaczone metodą DSC w wytłoczonych próbkach (1. ogrzewanie DSC, 1st run) i w próbkach powoli schładzanych ze stopu (2. ogrzewanie DSC, 2nd run) oraz metodą DMA z częstotliwością 1 Hz. Dane z pracy [A8].

Podczas gdy POSS nie wydaje się wpływać na ostateczny stopień separacji faz, wpływa on na wewnętrzny stopień krystaliczności w stywnych domenach (Rys. 15). Co ciekawe, efekt ten zależy od historii termicznej materiałów. Podczas procesu wytłaczania (zasadniczo prowadzącego do schłodzonego stopu (*ang. quenched melt*)) POSS hamuje krystalizację sztywnych domen, podczas gdy jest odwrotnie podczas kontrolowanego chłodzenia (10 K/min) ze stopu. Efekt ten jest również wyjaśniony przez model Kobersteina wspomniany powyżej.

Temperaturę zeszklenia fazy elastycznej badano dla dwóch wyżej wymienionych warunków termicznych. Mobilność fazy elastycznej jest zwiększona przez włączenie niewielkich ilości POSS, o czym świadczy spadek T_g o 5 K do 1 %wag. POSS, ale następnie ponownie wzrasta. Jak wyjaśniono wcześniej, może to być związane z interakcją między trzema przeciwstawnymi mechanizmami: wzrostem stopnia separacji mikrofaz (co przyspiesza mobilność - zmniejsza T_g fazy miękkiej), wzrostem objętości swobodnej (ten sam efekt) oraz ograniczeniem dynamiki przez agregaty POSS (które zwykle ograniczają mobilność i zwiększają T_g). Temperatury zeszklenia zaobserwowane w drugiej serii są nieco niższe niż w pierwszej, co wskazuje na wyższy stopień separacji mikrofaz podczas powolnego i kontrolowanego chłodzenia.

c6 Sieci bezizocyjanianowych poliuretanów modyfikowane POSS - plastyfikacja wodą [A10] *c6.1 Chemia i morfologia*



Rys. 16 *Reakcje amin pierwszorzędowych zachodzące w syntezie NIPU badanych w pracy [A10]. Rysunek zreprodukowano z pracy [A10]*

Dotychczas przedstawione systemy to standardowe segmentowe poliuretany wykazujące separację mikrofazową poprzez utworzenie wtórnej sieci wiązań wodorowych. Złożone architektury łańcuchowe, takie jak sieci polimerowe, mogą być projektowane w oparciu o chemię poliuretanów, przy odpowiednim doborze odczynników. Taki system bazowy był przedmiotem kolejnego etapu prowadzonych badań. System ten ma jednak jeszcze jedną cechę szczególną. Mianowicie opiera się na chemii, która nie obejmuje izocyjanianów, a zatem jest bardziej przyjazna dla zdrowia i środowiska [12,79,80]. Takie systemy otrzymuje się w reakcji poliaddycji pomiędzy cyklicznym węglanem i pierwszorzędową grupą aminową (Rys. 16a). Wynikiem tej reakcji jest standardowa grupa uretanowa, której towarzyszy grupa hydroksylowa przyłączona do pobliskiego atomu węgla, co sprawia, że termin "poli(hydroksyuretany)" jest bardziej odpowiedni do opisu tego rodzaju polimerów.

W celu utworzenia sieci poli(hydroksyuretanowej) wybrano trójfunkcyjny cykliczny składnik węglanowy (Rys. 17). Składniki aminowe były standardowo dwufunkcyjne. Część składnika aminowego to makrodiamina na bazie tlenku polipropylenu (PPO). Aby zachować bardziej zwartą strukturę, w układzie zastosowano również krótką aminę, putrescynę (1,4-diaminobutan).

Do wbudowania POSS wybrano dwie architektury. W pierwszej architekturze, cząsteczka POSS z trzema podstawnikami posiadającymi grupy glicydylowe (3ep-POSS, Rys. 17) została użyta do zastąpienia węzłów węglanowych w układzie. Inkorporacja została przeprowadzona poprzez dobrze znaną reakcję pierścieni oksiranowych i grup aminowych (Rys. 16b). Innymi słowy, w tej architekturze "elastyczne" węzły sieci zostały zastąpione "ciężkimi" rdzeniami krzemowymi o mniejszej mobilności niż węglowo-tlenowe łańcuchy węglanu. Druga architektura obejmowała włączenie POSS posiadających tylko jeden podstawnik reaktywny z grupą glicydylową (1ep-POSS, Rys. 17). Wprowadzenie monofunkcjonalizowanego POSS do sieci polimerowej powoduje

"rozluźnienie" sieci poprzez zakłócenie wzrostu łańcucha. Badano kompozyty, w których maksymalna zawartość POSS wynosiła 15 %wag.



Rys. 17 Dwuetapowa metoda prepolimerowa zastosowana do syntezy matrycy i materiałów hybrydowych badanych w pracy [A10] wraz ze szkicem powstałych sieci. Rysunek zreprodukowano z pracy [A10].

W przypadku obu architektur, przy wysokich stężeniach POSS dochodziło do utworzenia aglomeratów o rozmiarach mniejszych niż 1 µm. Jednakże liczba aglomeratów była znacznie mniejsza w przypadku materiałów opartych na POSS trójfunkcyjnym, gdzie POSS stanowi węzeł sieci, a zatem jego asocjacja z innymi cząsteczkami POSS jest ograniczona.

c6.2 Mobilność w suchych materiałach

Na początku tej pracy zauważyliśmy, że materiały są bardzo higroskopijne. Ponieważ woda może mieć znaczący wpływ na mobilność molekularną polimerów [81], aby zbadać bezpośredni wpływ POSS na mobilność molekularną matrycy, pomiarów/analiz materiałów dokonywano po ich uprzednim osuszeniu za pomocą silnego środka suszącego (P₄O₁₀).



Rys. 18 (a) Wykres Arrheniusa dla wszystkich suchych materiałów badanych metodą spektroskopii dielektrycznej. Dane dla diaminy na bazie poli(tlenku propylenu) (T400) zaczerpnięte z Ref. [82] a dane dla relaksacji 6 poliuretanów hiperrozgałęzionych z [83]. (b-c) powiększenie (a) w obszarze dynamicznego przejścia szklistego i wszystkich relaksacji z nim związanych. Rysunek zaadaptowano z pracy [A10].

Lokalna mobilność tej matrycy nie różni się znacząco od mobilności konwencjonalnych poliuretanów (Rys. 18). Zarówno relaksacje γ jak i β znajdują się w pozycjach oczekiwanych przez literaturę. Jedyną interesującą obserwacją jest to, że relaksacja β jest widoczna nawet dla osuszonych materiałów, co nie miało miejsca w przypadku konwencjonalnych PU [73]. Ta relaksacja jest ogólnie uważana za związaną z fluktuacjami karbonylu w grupie poliuretanowej, sondowanymi przez przyłączone cząsteczki wody. Powód, dla którego zostało to zaobserwowane w poli(hydroksyuretanach), nie jest jeszcze jasny, jednak może być to związane z tym, że relaksacja ta jest również zależna od grup hydroksylowych, które powstają podczas reakcji w pobliżu ugrupowań uretanowych.

Nie powinno dziwić, że wprowadzenie do sieci polimerowej monofunkcyjnego POSS, który "rozluźnia" matrycę, spowodowało obniżenie temperatury T_g , co odzwierciedla zwiększenie mobilności w niskich temperaturach - niskiej częstotliwości (Rys. 19). Potwierdza to również fakt, że wartości Δc_P są wyższe niż oczekiwane w przypadku, gdy POSS nie oddziałuje z matrycą, co wskazuje na zwiększenie ilości stopni swobody w mobilności polimeru. Zaskakujące było to, że w wyższych temperaturach - wyższych częstotliwościach, spektroskopia dielektryczna wykazała dokładnie odwrotny efekt, tj. spowolnienie relaksacji α (dynamiczne przejście szkliste) (Rys. 18b). Paradoks został rozwiązany, gdy wzięto pod uwagę kruchość. Krzywizna śladu relaksacji α na wykresie Arrheniusa zmniejsza się w materiałach hybrydowych, wskazując, że relaksacja staje się stopniowo mniej kooperatywna (mniej krucha) [30,38]. Jest to oczekiwane, ponieważ łańcuchy są powiązane ze sobą w mniejszym stopniu wraz ze zmniejszaniem się liczby węzłów sieci, jak ma to miejsce w tym systemie. Rzeczywiście, poprzez dopasowanie śladów do równania VFT i ekstrapolację do równoważnego czasu relaksacji 100 s, wynikowa dielektryczna temperatura T_g wykazuje ten sam trend, co kalorymetryczna (Rys. 19).



Rys. 19 (a) Temperatura zeszklenia kalorymetryczna (DSC) i dielektryczna (DRS) w funkcji zawartości POSS; (b) Różnica pojemności cieplnej Δc_P w punkcie środkowym jako funkcja zawartości POSS. Szara linia odpowiada oczekiwanemu Δc_P , przy założeniu, że POSS jest całkowicie nieruchomy i nie oddziałuje z matrycą.

Przy wysokiej zawartości 1-ep POSS, zarówno DSC, jak i DRS sugerowały obecność drugiej, szybszej relaksacji (nazwanej tymczasowo s). W DSC pojawiła się ona jako etap wtórny, lepiej widoczny w pochodnej przepływu ciepła po temperaturze $\left(\frac{d\dot{q}}{dT}\right)$. W widmach DRS ta relaksacja obserwowana była jako dodatkowy szeroki komponent, nieco szybszy niż relaksacja α (Rys. 18b). Oba te nowe efekty przypisywane są segmentom zakończonym POSS, a więc o mobilności nie ograniczonej węzłami sieci.

Przechodząc do układu z POSS zastępującym niektóre węzły sieci, sytuacja jest nieco bardziej skomplikowana. Wprowadzenie POSS w ilości 5 %wag. powoduje wzrost temperatury zeszklenia, co wskazuje na ograniczoną mobilność (Rys. 19a). Jest to oczekiwane, ponieważ lokalne upakowanie łańcuchów jest wyższe wokół węzłów sieci, a zatem wokół węzłów mobilność musi być nieco ograniczona. Jednak przy wyższych zawartościach POSS trend jest odwrotny. Zachowanie to można przypisać dwóm zjawiskom: niepełnemu przereagowaniu POSS (wbudowaniu POSS chemicznie do układu nie jako węzła sieci, ale jako grupy bocznej lub w strukturę łańcucha), co spowodowałoby rozluźnienie sieci albo organizacji POSS w struktury mikrometryczne, które generalnie nie uczestniczą w przejściu szklistym. Δc_p maleje wraz ze wzrostem zawartości POSS (Rys. 19b). Obserwacja ta jest zgodna z oczekiwanym utworzeniem frakcji polimerowej unieruchomionej w otoczeniu niemobilnych struktur nanometrycznych [43,84]. Zgodne z tym jest również pojawienie się drugiej relaksacji (α '), wolniejszej niż α , ale łączącej się z nią w niskich częstotliwościach - niskich temperaturach, jak zaobserwowano w DRS.

Nie zaobserwowano znaczących zmian w kooperatywności relaksacji, a trend dielektrycznej temperatury T_q jest zgodny z trendem temperatury kalorymetrycznej.

Co ciekawe, w badanym zakresie temperatur i częstotliwości nie zaobserwowaliśmy żadnych silnych relaksacji typu Maxwella-Wagnera-Sillarsa. Możliwym jest występowanie tych relaksacji, przy ich jednoczesnym maskowaniu przez bardzo silne efekty polaryzacji elektrod. Przewodnictwo prądu stałego matrycy ma taką samą charakterystykę kinetyczną jak mobilność molekularna (ta sama kruchość i temperatura Vogel'a, nie pokazane tutaj), co wskazuje, że ruchliwość ładunku jest kontrolowana przez dyfuzję. Jednak układy hybrydowe z POSS odbiegają od tego zachowania, zatem prawdopodobnie POSS ma bezpośredni wpływ na ruchliwość ładunku w kompozytach.

c6.3 Hydratacja i plastyfikacja



Rys. 20 Równowagowe izotermy sorpcji (Equilibrium Sorption Isotherms) wody dla wszystkich badanych materiałów (a,b). Linie ciągłe są dopasowaniami równania Guggenheima-Andersona-De Boera (GAB). (c) Temperatura zeszklenia jako funkcja absorpcji wody dla wszystkich badanych materiałów. Czarna linia to dopasowanie równania Kwei dla matrycy.

Jak już wspomniano, badane materiały są znacznie bardziej hydrofilowe niż standardowe segmentowe poliuretany. Było to tym bardziej nieoczekiwane, że składnik PPO, który jest elastycznym składnikiem większościowym, jest raczej hydrofobowym polimerem. Przypisywano to głównie hydrofilowej grupie OH, jednak należy wziąć pod uwagę jeszcze jeden mechanizm: główne punkty hydratacji poliuretanów, tj. grupy karbonylowe, są zwykle związane w sztywnych mikrodomenach przez wiązania wodorowe. W tym przypadku wewnątrz łańcuchowe wiązanie wodorowe jest raczej ograniczone ze względu na przeszkody steryczne (grupy uretanowe znajdują się raczej blisko węzłów sieci). Pozostawia to tym grupom hydrofilowym swobodę łączenia się przez wiązania wodorowe z małymi cząsteczkami wody.

W celu zbadania tej właściwości, materiały poddano kondycjonowaniu nad nasyconymi roztworami soli w środowiskach o stopniowo rosnącej wilgotności względnej [85]. Najwyższa wartość wilgotności względnej środowiska kondycjonowania wynosiła 97%. Otrzymane izotermy sorpcji wody pokrywają się z krzywymi opisywanymi w trójwarstwowym modelu Gugghenheima Andersona DeBoera [86] (Rys. 20a,b). W warunkach względnej wilgotności 97% matryca zaabsorbowała 60 %wag. wody, co spowodowało obniżenie temperatury zeszklenia materiału o 80 K (Rys. 20a). Uplastycznienie opisano w kategoriach modelu Kwei dla mieszanin, wskazującego na entalpowe oddziaływania polimer-woda [64,71].

Obie cząsteczki POSS ograniczały absorpcję wilgoci i zmniejszały plastyfikację (Rys. 20). Jednak POSS stanowiący węzły sieci ograniczył plastyfikację bardziej niż można by się spodziewać ze względu na zmniejszoną zdolność pochłaniania wody. Efekt ten przypisano sztywniejszej strukturze sieci i niższej hydrofilowości jej węzłów (POSS) w porównaniu do węzłów sieci tworzonych przez cząsteczki cyklicznego węglanu.

c7 Pianki poliuretanowe modyfikowane POSS [A7]

Badanie dynamiki segmentowej zostało rozszerzone na serię hybrydowych pianek poliuretanowych z wtrąceniami POSS. Synteza, struktura i morfologia zostały opisane w pracy [87], w której byłem również współautorem, ale z mniejszym wkładem. Matryca w tym przypadku jest syntetyzowana z polimerycznego MDI i komercyjnego poliolu odpowiedniego dla pianek poliuretanowych. POSS zostały wprowadzane do łańcucha polimeru jako grupy boczne oraz jako węzły sieci. Zaobserwowano szybki przebieg reakcji. POSS wykazują tendencję do tworzenia dużych kryształów, prawdopodobnie zamykających również łańcuchy poliuretanowe. W pracy [A7], w której odgrywałem wiodącą rolę, mobilność molekularna/przejście szkliste jest badane metodami DSC i DMA.

Co ciekawe, w DSC zaobserwowano pojedynczy etap podobny do przejścia szklistego przy temperaturze około 140 °C, co jest wartością nieracjonalnie wysoką w porównaniu z typowymi wartościami dla elastycznych faz w elastomerach poliuretanowych. Dlatego też efekt ten został zinterpretowany jako relaksacja segmentów sztywnych. W przypadku obu architektur inkorporacji, wprowadzenie POSS w ilości 2 %wag. przesuwa obserwowany efekt w stronę wyższych temperatur o kilka stopni, co wskazuje na usztywnienie segmentów, przypuszczalnie poprzez sieciowanie, które może być zarówno chemiczne (wielofunkcyjny POSS), jak i fizyczne (agregacja POSS). Dalszy wzrost zawartości POSS powoduje uplastycznienie, co może być stopniowym zakłócaniem integralności sieci chemicznej.

c8 Wpływ POSS w poliuretanach z ciekłokrystalicznymi segmentami sztywnymi [A11]

Matrycą w tym układzie jest elastomer poliuretanowy MDI-PTMG, jednak jako przedłużacz łańcucha zastosowano mezogeniczny diol. Mezogeniczny diol wykazuje zachowanie ciekłokrystaliczne, tj. wraz ze wzrostem temperatury następują odwracalne przejścia od stanu krystalicznego (w temperaturze pokojowej) przez ciekłokrystaliczny nematyczny do izotropowego. Przejścia te są obecne w polimerze, gdy mezogen stanowi segmenty łańcucha

poliuretanowego, jak wykazano w poprzedniej pracy [88]. Materiały wykazują separację mikrofazową, co udowodniono metodą niskokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS) [A11], jednak separacja faz jest z natury bardziej skomplikowana niż w konwencjonalnych poliuretanach. W badanych systemach rolę domen sztywnych pełnią domeny ciekłokrystaliczne. POSS zastosowany w układach ciekłokrystalicznych był trójfunkcyjny, tzn. jego chemiczna inkorporacja w matrycy polimeru powodowała stosunkowo luźne sieciowanie bogatej w mezogen części segmentów.

Krzywe SAXS w temperaturze pokojowej wskazały na silną separację faz, ale POSS nie miał na nią znaczącego wpływu, tj. nie pojawiły się żadne nowe cechy związane z POSS. Jednakże, podczas gdy matryca wykazała tylko jedną relaksację międzyfazową (LC na **Błąd! Nie można odnaleźć** źródła odwołania.a), w kompozytach obserwowano jeszcze jedną, wolniejszą i silniejszą relaksację od tej obecnej w matrycy (MWS na **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**a). Przypisano to wewnętrznej separacji faz w domenach ciekłokrystalicznych. Obie relaksacje międzyfazowe wykazywały zmianę dynamiki lub intensywności podczas przejść kryształ – nematyk i nematyk – ciecz izotropowa. Przewodnictwo prądu stałego (σ_{dc}) również wykazywało "schodki" podczas przejść, które jednak były słabsze wraz ze wzrostem zawartości POSS (nie pokazano tutaj).



Rys. 21(a) Wykres Arrheniusa dla obu relaksacji międzyfazowych w ciekłokrystalicznych kompozytach. (b) Temperatura zeszklenia jako funkcja zawartości POSS, mierzona trzema technikami (DSC, DRS, DMA). Rysunek zaadaptowano z pracy [A11].

Kalorymetryczna temperatura zeszklenia T_g wzrosła nieznacznie wraz ze wzrostem zawartości POSS, podobnie jak w przypadku temperatury maximum piku relaksacji α wyznaczonej z krzywych DMA (Rys. 21b). Jest to oczekiwana zależność, biorąc pod uwagę sieciujący wpływ POSS. Jednakże, dielektryczna temperatura zeszklenia była raczej stabilna. Ponownie przypisaliśmy to różnej odpowiedzi termicznej i dielektrycznej dipoli o różnych czasach relaksacji. Ponadto, wprowadzenie POSS do układów ciekłokrystalicznych powoduje wzrost parametru siły D relaksacji α , tj. zmniejszenie kooperatywności, co może również wyjaśniać różnicę między wynikami otrzymanymi różnymi metodami (różne skale czasowe).

c9 Podsumowanie i ogólne wnioski

W ramach prowadzonych badań składających się na niniejsze osiągnięcie zbadano szereg materiałów hybrydowych poliuretan-POSS pod kątem ich termicznego i dynamicznego przejścia szklistego, i pokazano zależności pomiędzy strukturą chemiczną, mikromorfologią i dynamiką. Zbadano różne matryce i architektury PU-POSS i pokazano, że POSS wpływają na dynamikę poliuretanów na różne sposoby i w różnych skalach:

- Jako indiwidua chemiczne. Zmiana architektury łańcucha przez POSS ma również znaczący wpływ na dynamikę, n.p. obserwuje się spowolnienie, gdy POSS jest środkiem sieciującym, a przyspieszenie, gdy POSS jest cząsteczką kończącą łańcuch.
- Jako rozcieńczalniki, w rozumieniu modeli mieszania. Dzieje się tak, gdy POSS jest dobrze rozprowadzony. Niereaktywne grupy wierzchołkowe odgrywają kluczową rolę w tym efekcie.
- Jako nanocząstki. W tym przypadku POSS, zwykle w postaci nanoaglomeratów, ogranicza dynamikę polimeru w otoczeniu nanordzenia, czasami tworząc wokół niego sztywną frakcję amorficzną, o dynamice nieco wolniejszej niż dynamika matrycy (relaksacja α').
- Pośrednio, poprzez wpływ na mikromorfologię (separację faz) układów. Efekt ten z kolei może być spowodowany różnymi mechanizmami:
 - o poprzez zmianę architektury łańcucha,
 - o poprzez zmianę kompatybilności segmentów sztywnych i elastycznych,
 - o poprzez zmianę dynamiki przejścia od nieuporządkowania do uporządkowania.
- Pośrednio poprzez wpływ na zdolność absorpcji wody przez matrycę i modulowanie plastyfikacji.

W danym systemie współistnieje więcej niż jeden mechanizm wpływu POSS na mobilność układu i mechanizmy te konkurują ze sobą. Ostateczny efekt zależy od tego, jak silny jest każdy z tych mechanizmów oraz od rodzaju systemu polimer-POSS.

Dodatkowo, łącząc wyniki z różnych artykułów, dostarczono dowodów na to, że relaksacja (α') towarzysząca dynamicznemu przejściu szklistemu (relaksacja α) poliuretanów jest związana z dynamiką "uwięzienia" elastycznych łańcuchów w przestrzeni międzyfazowej wokół sztywnych domen. Powyższe zjawisko wykazuje podobieństwo efektów obserwowanych w przypadku tworzenia sztywnej frakcji amorficznej (RAF) wokół nanocząstek i krystalitów. Co ciekawe, podobne efekty, ale w bardziej rozproszony sposób, często bez samodzielnej relaksacji, obserwuje się w poliuretanach z bardziej elastycznymi sztywnymi segmentami.

W rezultacie, w kilku przypadkach postawiono hipotezę, że w dynamicznym przejściu szklistym segmenty o różnych czasach relaksacji mogą wykazywać różnice w odpowiedziach termicznych, dielektrycznych i mechanicznych. Zazwyczaj segmenty o długim czasie relaksacji wykazują silną odpowiedź dielektryczną, ale słabą odpowiedź termiczną, co dodatkowo ilustruje podobieństwa między zjawiskami międzyfazowymi w poliuretanach i układach nanokompozytowych, ponieważ – jak powszechnie wiadomo - RAF wokół sztywnych nanocząstek wykazuje ślad dielektryczny, ale nie daje odpowiedzi termicznej.

V. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

Istotną aktywnością naukową wykazywałem się zarówno podczas pracy w trzech różnych krajach, jak i w ramach międzynarodowej współpracy badawczej. Pracowałem również w interdyscyplinarnych zespołach obejmujących specjalistów z różnych instytutów badawczych.

Uzyskałem tytuł doktora na Politechnice Narodowej "Metsoveio" w Atenach, Grecja. Po ukończeniu studiów zostałem zatrudniony na dwóch różnych uczelniach: Politechnice Krakowskiej w Polsce i Uniwersytecie Technicznym w Monachium w Niemczech.

W Krakowie pracowałem głównie nad zagadnieniami opisanymi w niniejszym autoreferacie; na Politechnice Krakowskiej odbyłem staż podoktorski (2012-2014), a w 2016 r. powróciłem jako pracownik naukowo-dydaktyczny.

W Monachium początkowo byłem stypendystą Fundacji Uniwersytetu TUM (2014-2015), a następnie zostałem zatrudniony jako pracownik naukowo-dydaktyczny (2015-2016). W pierwszym roku prowadziłem badania nad morfologią elektrolitów kopolimerowych do baterii litowo-polimerowych. Były one oparte na kopolimerach diblokowych polistyren-poli (tlenek etylenu) (PS-PEO) modyfikowanych nanocząstkami krzemionki. Na drugim roku studiów skupiłem się na polimerach termoczułych. W szczególności badałem zjawisko współrozpuszczalności poli-N-izopropyloakryloamidu (PNIPAM) w układach woda-metanol. Między innymi badałem dynamikę krótkiego zasięgu za pomocą Neutron Spin Echo i rozpraszania pod małymi kątami (zarówno rentgenowskiego, jak i neutronowego). Praca ta zaowocowała kilkoma publikacjami w recenzowanych czasopismach (3 na temat elektrolitów i 4 na temat polimerów termoczułych).

Podczas przygotowywania rozprawy doktorskiej w Grecji współpracowałem z Narodowym Centrum Badawczym w Kairze (Egipt) w zakresie hiperrozgałęzionych poliuretanów (1 wspólny artykuł) i nanokompozytami poliamidowymi (1 wspólny artykuł), Leibnitz Centre for Polymer Research w Dreźnie (Niemcy) w obszarze kompozytów PMMA (1 wspólny artykuł) oraz z Uniwersytetem Nauki i Technologii w Pradze (Czechy) w zakresie - nanostrukturalnych układów epoksydowych (1 wspólny artykuł). Uczestniczyłem również w międzynarodowej sieci szkoleniowo-badawczej NAPOLYNET obejmującej instytuty, takie jak Uniwersytet w Neapolu, DIN, Uniwersytet w Reading, Uniwersytet Techniczny w Bukareszcie i inne. Odbyłem staże badawcze w Narodowym Centrum Badawczym w Kairze (1 tydzień), Centrum Leibiz w Dreźnie (2 tygodnie), Uniwersytecie w Rostocku (1 miesiąc, szkolenie z analizy termicznej), Instytucie Chemii Powierzchni Ukraińskiej Akademii Nauk w Kijowie (2 miesiące, synteza powlekanych nanocząstek).

Podczas pierwszego zatrudnienia w Krakowie kontynuowałem współpracę z Narodowym Uniwersytetem Technicznym w Atenach (3 wspólne artykuły podczas tego zatrudnienia, w tym artykule A1 i A2 w tym autoreferacie) i nawiązałem nowe kontakty z Uniwersytetem Technicznym w Monachium (1 wspólny artykuł przed zatrudnieniem w TUM, A2 w tym autoreferacie) oraz Lawrence Livermore Laboratory w Livermore (USA) (1 wspólny artykuł, A2 w tym autoreferacie).

Podczas zatrudnienia w TUM (2014-2016) pracowałem jako naukowiec ds. instrumentów w laboratorium rentgenowskim Katedry i przez to miałem okazję współpracować z kolagami a zewnętrznych podmiotach: Narodowe Centrum Badań Grecji nad polimerami termoczułymi (1 wspólny artykuł), Wydział Chemii TUM (Niemcy) nad materiałami nanokompozytowymi (2 wspólne artykuły), Wydział Farmaceutyczny Uniwersytetu Ludwig Maximillian (Monachium, Niemcy) nad nośnikami szczepionek (1 wspólny artykuł). Udzielałem również porad i konsultacji Centrum Badawczemu Juelich (Garching, Niemcy) w zakresie nanokompozytowych poliuretanów z wtrąceniami magnetycznymi (2 wspólne artykuły). Wreszcie, w ramach swoich głównych tematów badawczych miałem okazję uczestniczyć w badaniach w synchrotronie (Elettra, Triest, Włochy) i reaktorach (Heinz Maier-Leibnitz Centre, Garching, Niemcy i Institut Laue-Langevin, Grenoble, Francja). Kontynuowano również współpracę z Politechniką Krakowską i Narodową Politechniką "Metsoveio", co zaowocowało m.in. artykułami A3 i A6 w niniejszym autoreferacie.

Podczas drugiego okresu zatrudnienia w Krakowie aktywnie współpracuję z Wydziałem Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego (1 wspólny artykuł) oraz Katedrą Materii Skondensowanej AGH w Krakowie (1 wspólny artykuł). Wciąż współpracuję z Narodowym Uniwersytetem Technicznym w Atenach i Uniwersytetem Technicznym w Monachium. Uczestniczyłem również w interdyscyplinarnym zespole ds. wytwarzania, przetwórstwa i analizy właściwości polimerów syntezowanych przez mikroorganizmy (polihydroksyalkaniany), w ramach programu badawczego TECHMATSTRATEG. Zespół ten składał się z naukowców z Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie, Akademii Górniczo-Hutniczej, Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego i Politechniki Krakowskiej.

VI. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

VI.a. Dydaktyczne

Dydaktyka:

- A. Narodowa Politechnika "Metsoveio"
 - a. 2005-2010 Laboratoria fizyki podstawowej
 - b. 2008-2011 Laboratorium Zaawansowany. Analiza Termiczna, Spektroskopia Dielektryczna
- B. Uniwersytet Techniczny w Monachium
 - a. 2015-2016 Wykłady Fizyki Polimerów (w języku angielskim)
- C. Politechnika Krakowska
 - a. 2016-obecznie: Angielska Terminologia Techniczna
 - b. 2018-2019 Materiałoznawstwo (w języku angielskim)
 - c. 2017-2019 Chemia fizyczna polimerów (w języku angielskim)
 - d. 2017-2019 Analiza danych (w języku angielskim)
 - e. 2020-obecznie Metody Badań Związków Chemicznych, Laboratorium. Analiza Termiczna, Dyfrakcja rentgenowska (w języku polskim)
 - f. 2016 i 2020 Sporządzania publikacji naukowych (dla doktorantów Wydziału Chemii, w języku angielskim)
 - g. 2020-obecnie mówiony dyskurs akademicki w języku angielskim (Szkoła doktorska)

Opieka naukowa - promotorstwo:

- A. Narodowa Politechnika "Metsoveio": Opiekun 6 prac magisterskich oraz inżynierskich.
- B. Uniwersytet Techniczny w Monachium: opiekun 1 pracy magisterskiej i 1 licencjackiej
- C. Poilitechnika Krakowska: Promotor 10 prac magisterskich oraz inżynierskich, opiekun 3 projektów badawczych w ramach wymiany Erasmus, oraz opiekun 1 studentki w kole naukowym wydziału (2022)

Uważam jako osiągniecia wysoki odsetek studentów kontynuujących studia na studiach doktoranckich po pracy pod moją opieką. Politechnika "Metsoveio": 3/6, TUMonachium: 1/2, Politechnika Krakowska: 2/10.

Szkolenia (jako wykładowca)

- a) Zastosowanie dynamicznej analizy mechanicznej i analizy termomechanicznej w badaniach materiałów, X Szkoła Analizy Termicznej SAT 2023, Zakopane, Polska, wrzesień 20-22, 2023.
- b) Short course on plotting and data analysis with Microcal Origin, Katedra Polimerów PK, Online, 21 i 28 kwietnia 2023.

- c) Glass Transition in POSS Containing Polymers, MDPI Molecules Webinar: "Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Synthesis, Functionalization, Applications", Online, 20 wrzesnia 2021
- d) Good laboratory practice in Dynamic Mechanical Analysis, Workshop "Good laboratory practice in thermal analysis and calorimetry" within the 17th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry conference, online/Kraków, 29 sierpień 3 wrzesień 2021
- e) Small Angle Scattering. Tutorial Talk. Greek-German Workshop "Structural investigation and molecular dynamics of nanostructured polymeric materials", Ateny, Grecja, 28 wrzesień – 1 pazdniernik 2015.
- f) Small Angle Neutron Scattering: first principles first impressions. Tutorial Talk. "Neutron Scattering Science and Methods at the MLZ", 2nd biennial science meeting of TUM, HZG and JCNS, Grainau, Niemcy, czerwiec 15-18, 2015.

VI.b. Organizacyjne

- 1. Konsultacje podczas tworzenia laboratorium wydziałowego (WIiTCh, PK) w zakresie doboru aparatury rentgenowskiej i skaningowej mikroskopii elektronowej (2022)
- 2. Członek komisji koła naukowego wydziału (2023)
- 3. Członek komitetu naukowego. 7th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC7), Brno, Czechy, sierpień 28-31, 2023
- 4. Członek komitetu programowego. X Szkoła Analizy Termicznej SAT 2023, Zakopane, wrzesień 20-22, 2023.
- 5. Członek komitetu organizacyjnego. 8th international seminar on modern polymeric materials for environmental applications, Kraków, Polska, maj 17-19, 2023

VI.c. Popularyzujących naukę

- 1. Opiekun mediów społecznościowych Katedry Polimerów PK
- 2. Wykład w webinarium "Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Synthesis, Functionalization, Applications", online wrzesień 20, 2021, organizowane przez MDPI
- 1. Wykład w warsztacje analizy termicznej "Good laboratory practice in thermal analysis and calorimetry", podczas konferencji 17th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry conference, online/Kraków, sierpień 29– wrzesień 3, 2021
- 3. Wykład w X Szkole Analizy Termicznej SAT 2023, Zakopane, Polska, wrzesień 20-22, 2023

VI.d. Nagrody

- 1. Nagroda im. Thomaidis za postępy w nauce. Politechnika "Metsowio" (2007/2008, 2008/2009, 2009/2010, 2010/2011).
- 2. Nagroda Zespołowa Rektora Politechniki Krakowskiej (2019).

VII. inne informacje, ważne z punktu widzenia wnioskodawcza, dotyczące jego kariery zawodowej

Życiorys naukowy

Okres przed uzyskaniem stopnia doktora

W 2003 roku ukończyłem czteroletnie studia licencjackie z zakresu fizyki na Uniwersytecie Narodowym im. Kapodistriasa w Atenach, ze specjalizacją "fizyka ciała stałego i materiałoznawstwo". Pracę dyplomową pod tytułem "Spektroskopia relaksacji dielektrycznej i właściwości hydratacji segmentowych poliuretanów" napisałem pod kierunkiem prof. Aglaii Vassilikou-Dova. Podczas prowadzenia tych badań po raz pierwszy zetknąłem się z poliuretanami i spektroskopią dielektryczną, a także z absorpcją wody przez polimery hydrofilowe. Wykorzystując spektroskopię dielektryczną badałem przewodnictwo elektryczne w poliuretanach jonomerowych w funkcji absorpcji wody.

Na studiach magisterskich zmieniłem dyscyplinę, dołączając do prestiżowego programu magisterskiego "Produkcja i zarządzanie energią" (wskaźnik przyjęć <10%) na Narodowej Politechnice "Metsowio" w Atenach. Zapoznałem się tam z technicznymi, finansowymi i prawnymi aspektami rynku energii. Skupiając się na aspektach technicznych, napisałem pracę magisterską na temat teorii i modelowania urządzeń elektrochemicznych, czyli baterii i ogniw paliwowych, pod kierunkiem prof. Nikolaosa Chatziargyriou. Studia magisterskie ukończyłem w 2005 roku.

Studia doktoranckie rozpocząłem w 2005 roku w grupie badawczej specjalizującej się w spektroskopii dielektrycznej, kierowanej przez prof. Polycarposa Pissisa, w Instytucie Fizyki Narodowej Politechniki "Metsoveio". Moje badania w tym laboratorium koncentrowały się na fundamentalnych właściwościach termicznego i dynamicznego przejścia szklistego w materiałach nanokompozytowych i obejmowały różne polimery oraz napełniacze w wielu kombinacjach. Jednak moim głównym obszarem zainteresowań były układy oparte na poliuretanach. W tym laboratorium doskonaliłem swoje umiejętności w zakresie spektroskopii dielektrycznej i analizy danych, a także poznałem metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej.

Podczas pracy nad doktoratem miałem okazję odbyć wizyty i staże badawcze w kilku uniwersytetach, jak opisano w sekcji V, i współpracować z naukowcami z różnych dyscyplin, takimi jak prof. Gamal Turky i prof. Mona Abdul-Rahim (Egipt), prof. Krzysztof Pielichowski (Polska), dr Doris Pospiech (Niemcy), prof. Christoph Schick (Niemcy) i prof. Volodymyr Gun'ko (Ukraina). W tym czasie miałem okazję poszerzyć swoje umiejętności. Co najważniejsze, na Uniwersytecie w Rostocku miałem okazję pracować nad kalorymetrią "flash" i chipową, nad prototypami przed komercjalizacją, dzięki czemu miałem kontakt ze szczegółami technicznymi tych urządzeń.

Po uzyskaniu stopnia doktora

Po ukończeniu studiów doktoranckich w 2011 roku, zostałem wcielony do armii greckiej. Przeszedłem szkolenie żołnierskie w korpusie pancernym, a następnie służyłem jako ekspert naukowy w biurze standaryzacji w sztabie generalnym armii greckiej (korpus uzbrojenia).

W 2012 roku dołączyłem do grupy badawczej prof. Krzysztofa Pielichowskiego na Politechnice Krakowskiej w ramach dwuletniego stażu podoktorskiego, gdzie doskonaliłem swoje umiejętności w zakresie analizy termicznej i kalorymetrii, a także uczyłem się technik mikroskopowych. Moje badania koncentrowały się wówczas w pełni na nanokompozytach poliuretan-POSS i w tym czasie powstały pierwsze prace należące do cyklu habilitacyjnego.

Po zakończeniu stażu na Politechnice Krakowskiej w 2014 roku, otrzymałem prestiżowe stypendium Fundacji Uniwersytetu Technicznego w Monachium (TUM) (wskaźnik przyjęć <5%) na prowadzenie projektu związanego z nanokompozytowymi elektrolitami kopolimerowymi do akumulatorów litowo-polimerowych. W ramach tego projektu przez rok pracowałem w Zakładzie Fizyki Miękkiej Materii na (TUM), kierowanej przez prof. Christine Papadakis, jak opisano w sekcji V. Tam przeszedłem szkolenie w zakresie metod rozpraszania pod małymi kątami (ang. Small Angle Scattering), w konfiguracji wewnętrznej a także w synchrotronach (SAXS) i w źródłach neutronowych (SANS). Przez następny rok byłem zatrudniony w TUM jako pracownik naukowodydaktyczny, a nową dziedziną moich badań zostały polimery termoczułe (ang. thermoresponsive). Badałem zjawisko współ-nie-rozpuszczalności (ang. co-non-solvency) poli-Nizopropyloakryloamidu (PNIPAM) w roztworach woda-metanol w odniesieniu do dynamiki segmentowej układu polimerowego. Dynamika ta badana była za pomocą dynamicznego rozpraszania światła (dynamic light scattering, DLS) i echa spinowego neutronów (neutron spin echo, NSE). Podczas dwóch lat pracy w TUM byłem odpowiedzialny za wewnętrzną konfigurację SAXS i pełniłem rolę wydziałowego eksperta w sprawach analizy danych otrzymywanych metodą niskokątowego rozpraszania. Obejmowało to pomiary dla współpracowników wewnętrznych i zewnętrznych, dzięki czemu miałem kontakt z różnymi nowymi materiałami polimerowymi oraz farmaceutykami, jak opisano w sekcji V.

W 2016 roku zostałem ponownie zatrudniony na Politechnice Krakowskiej jako adiunkt naukowy, a w 2018 roku, po osiągnięciu odpowiedniego poziomu znajomości języka polskiego, jako adiunkt naukowo-dydaktyczny. Od tego czasu kontynuowałem badania poświęcone przejściu szklistemu układów poliuretan/POSS.

Obecnie moje zainteresowania badawcze skupiają się na oddziaływaniach polimer-woda, w tym na termoczułych poliuretanach opartych na kopolimerowych poliolach blokowych PEO-PPO-PEO (poloksamerach). W grupie zajmującej się głównie technologią chemiczną polimerów jestem osobą odpowiedzialną za badania fizyczne materiałów wytwarzanych przez moich współpracowników. Aktywnie uczestniczę w projektach realizowanych w Katedrze. Moje obowiązki obejmują konsultacje w zakresie analizy termicznej i kalorymetrii, a zwłaszcza przejścia szklistego.

VI Bibliografia (Z wyłączeniem artykułów w cyklu habilitacyjnym)

- [1] R.B. Seymour, G.B. Kauffman, Polyurethanes: A class of modern versatile materials, J. Chem. Educ. 69 (1992) 909.
- [2] R. Gómez-Rojo, L. Alameda, Á. Rodríguez, V. Calderón, S. Gutiérrez-González, Characterization of Polyurethane Foam Waste for Reuse in Eco-Efficient Building Materials, Polymers (Basel). 11 (2019) 359. doi:10.3390/polym11020359.
- [3] V. Calderoń, S. Gutieŕrez-Gonzaĺez, J. Gadea, Á. Rodríguez, C. Junco, Construction Applications of Polyurethane Foam Wastes, in: Recycl. Polyurethane Foam., Elsevier, 2018: pp. 115–125. doi:10.1016/b978-0-323-51133-9.00010-3.
- [4] M. Kurańska, J. Banaś, K. Polaczek, M. Banaś, A. Prociak, J. Kuc, K. Uram, T. Lubera, Evaluation of application potential of used cooking oils in the synthesis of polyol compounds, J. Environ. Chem. Eng. 7 (2019) 103506. doi:10.1016/j.jece.2019.103506.
- [5] M. Boffito, S. Sartori, C. Mattu, G. Ciardelli, Polyurethanes for Cardiac Applications, in: S. Cooper, J. Guan (Eds.), Adv. Polyurethane Biomater., Elsevier, Woodhead Publishing, 2016: pp. 387–416. doi:10.1016/B978-0-08-100614-6.00013-5.
- [6] A. Basu, S. Farah, K.R. Kunduru, S. Doppalapudi, W. Khan, A.J. Domb, Polyurethanes for controlled drug delivery, in: S. Cooper, J. Guan (Eds.), Adv. Polyurethane Biomater., Elsevier, Woodhead Publishing, 2016: pp. 217–246. doi:10.1016/B978-0-08-100614-6.00008-1.
- [7] M. Boffito, E. Gioffredi, V. Chiono, S. Calzone, E. Ranzato, S. Martinotti, G. Ciardelli, Novel polyurethane-based thermosensitive hydrogels as drug release and tissue engineering platforms: Design and in vitro characterization, Polym. Int. 65 (2016) 756–769. doi:10.1002/pi.5080.
- [8] C. Prisacariu, Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects, Springer Vienna, 2011.
- [9] A. Das, P. Mahanwar, A brief discussion on advances in polyurethane applications, Adv. Ind. Eng. Polym. Res. 3 (2020) 93–101. doi:10.1016/J.AIEPR.2020.07.002.
- [10] D. Bello, S.R. Woskie, R.P. Streicher, Y. Liu, M.H. Stowe, E.A. Eisen, M.J. Ellenbecker, J. Sparer, F. Youngs, M.R. Cullen, C.A. Redlich, Polyisocyanates in occupational environments: A critical review of exposure limits and metrics, Am. J. Ind. Med. 46 (2004) 480–491. doi:10.1002/ajim.20076.
- [11] Y. Liu, M.H. Stowe, D. Bello, S.R. Woskie, J. Sparer, R. Gore, F. Youngs, M.R. Cullen, C.A. Redlich, Respiratory Protection from Isocyanate Exposure in the Autobody Repair and Refinishing Industry, J. Occup. Environ. Hyg. 3 (2006) 234–249. doi:10.1080/15459620600628704.

- [12] V.K. Vijayan, Methyl isocyanate (MIC) exposure and its consequences on human health at Bhopal, Int. J. Environ. Stud. 67 (2010) 637–653. doi:10.1080/00207233.2010.515435.
- [13] A. Cornille, R. Auvergne, O. Figovsky, B. Boutevin, S. Caillol, A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes, Eur. Polym. J. 87 (2017) 535–552. doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.11.027.
- [14] H. Sardon, A. Pascual, D. Mecerreyes, D. Taton, H. Cramail, J.L. Hedrick, Synthesis of Polyurethanes Using Organocatalysis: A Perspective, Macromolecules. 48 (2015) 3153– 3165. doi:10.1021/acs.macromol.5b00384.
- [15] B.X. Cheng, W.C. Gao, X.M. Ren, X.Y. Ouyang, Y. Zhao, H. Zhao, W. Wu, C.X. Huang, Y. Liu, X.Y. Liu, H.N. Li, R.K.Y. Li, A review of microphase separation of polyurethane: Characterization and applications, Polym. Test. 107 (2022) 107489. doi:10.1016/J.POLYMERTESTING.2022.107489.
- [16] P. Sikdar, T.M. Dip, A.K. Dhar, M. Bhattacharjee, M.S. Hoque, S. Bin Ali, Polyurethane (PU) based multifunctional materials: Emerging paradigm for functional textiles, smart, and biomedical applications, J. Appl. Polym. Sci. 139 (2022) e52832. doi:10.1002/APP.52832.
- [17] D.S. Kaikade, A.S. Sabnis, Polyurethane foams from vegetable oil-based polyols: a review, Polym. Bull. 80 (2023) 2239–2261. doi:10.1007/S00289-022-04155-9/TABLES/4.
- [18] S. Fathi-Karkan, B. Banimohamad-Shotorbani, S. Saghati, R. Rahbarghazi, S. Davaran, A critical review of fibrous polyurethane-based vascular tissue engineering scaffolds, J. Biol. Eng. 2022 161. 16 (2022) 1–18. doi:10.1186/S13036-022-00286-9.
- B.G. Zanetti-Ramos, E. Lemos-Senna, V. Soldi, R. Borsali, E. Cloutet, H. Cramail, Polyurethane nanoparticles from a natural polyol via miniemulsion technique, Polymer. 47 (2006) 8080–8087. doi:10.1016/J.POLYMER.2006.09.057.
- [20] R. Iyer, T. Nguyen, D. Padanilam, C. Xu, D. Saha, K.T. Nguyen, Y. Hong, Glutathioneresponsive biodegradable polyurethane nanoparticles for lung cancer treatment, J. Control. Release. 321 (2020) 363–371. doi:10.1016/J.JCONREL.2020.02.021.
- [21] X. Zhang, K. Wu, G. Zhao, H. Deng, Q. Fu, The preparation of high performance Multifunctional porous sponge through a biomimic coating strategy based on polyurethane dendritic colloids, Chem. Eng. J. 438 (2022) 135659. doi:10.1016/J.CEJ.2022.135659.
- [22] E. Omanović-Mikličanin, A. Badnjević, A. Kazlagić, M. Hajlovac, Nanocomposites: a brief review, Health Technol. (Berl). 10 (2020) 51–59. doi:10.1007/S12553-019-00380-X/FIGURES/3.
- [23] D. Gnanasekaran, K. Madhavan, B. Reddy, Developments of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), POSS nanocomposites and their applications: A review, J. Sci. Ind. Res. 68 (2009) 437–464.
- [24] J.J. Schwab, J.D. Lichtenhan, Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-based polymers, Appl. Organomet. Chem. 12 (1998) 707–713. doi:10.1002/(SICI)1099-

0739(199810/11)12:10/11<707::AID-AOC776>3.0.CO;2-1.

- [25] I. Blanco, L. Abate, F.A. Bottino, Mono substituted octaphenyl POSSs: The effects of substituents on thermal properties and solubility, Thermochim. Acta. 655 (2017) 117– 123. doi:10.1016/j.tca.2017.06.019.
- [26] K. Zhang, B. Li, Y. Zhao, H. Li, X. Yuan, Functional POSS-containing polymers and their applications, Prog. Chem. 26 (2014) 394–402. doi:10.7536/PC130759.
- [27] D. Zhang, Y. Shi, Y. Liu, G. Huang, Influences of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSSs) containing different functional groups on crystallization and melting behaviors of POSS/polydimethylsiloxane rubber composites, RSC Adv. 40 (2014) 41364–41370. doi:10.1039/c4ra07242a.
- [28] K. Pielichowski, J. Njuguna, B. Janowski, J. Pielichowski, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) - Containing Nanohybrid Polymers, Adv. Polym. Sci. 201 (2006) 225–296. doi:10.1007/12_077.
- [29] E. Ayandele, B. Sarkar, P. Alexandridis, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Containing Polymer Nanocomposites, Nanomaterials. 2 (2012) 445–475. doi:10.3390/nano2040445.
- [30] E.-J. Donth, The glass transition: relaxation dynamics in liquids and disordered materials, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2001.
- [31] S. Havriliak, S. Negami, A complex plane analysis of α-dispersions in some polymer systems, J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp. 14 (1966) 99–117. doi:10.1002/polc.5070140111.
- [32] S. Havriliak, S. Negami, A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers, Polymer. 8 (1967) 161–210. doi:10.1016/0032-3861(67)90021-3.
- [33] H. Vogel, Das Temperaturabh{ä}ngigkeitsgesetz der Viskosit{ä}t von Fl{ü}ssigkeiten, Phys.
 Z. 22 (1921) 645–646.
- [34] G.S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses, J. Am. Ceram. Soc. 8 (1925) 339–355.
- [35] G. Tammann, W. Hesse, Temperature dependence of viscosity of melted supercooled liquids, Z. Anorg. Allgem. Chem. 156 (1926) 245–247.
- [36] C.A. Angell, Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals-strong/fragile patterns and problems, J. Non. Cryst. Solids. 131 (1991) 13–31. doi:10.1016/0022-3093(91)90266-9.
- [37] H. Tanaka, Relation between Thermodynamics and Kinetics of Glass-Forming Liquids, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 4. doi:10.1103/PhysRevLett.90.055701.
- [38] F. Kremer, A. Schönhals, eds., Broadband dielectric spectroscopy, Springer, Berlin Heidelberg, 2003.

- [39] C.A. Angell, Perspective on the glass transition, J. Phys. Chem. Solids. 49 (1988) 863–871. doi:10.1016/0022-3697(88)90002-9.
- [40] P. Klonos, A. Kyritsis, P. Pissis, Interfacial and confined dynamics of PDMS adsorbed at the interfaces and in the pores of silicaegel: Effects of surface modification and thermal annealing, Polymer. 84 (2016) 38–51. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.07.038.
- [41] P. Pissis, P. Klonos, a. Kyritsis, Interfacial effects in polymer nanocomposites studied by dielectric and thermal techniques, 2011 - 14th Int. Symp. Electrets. (2011) 67–68. doi:10.1109/ISE.2011.6084985.
- [42] D. Fragiadakis, P. Pissis, L. Bokobza, Glass transition and molecular dynamics in poly (dimethylsiloxane)/silica nanocomposites, Polymer. 46 (2005) 6001–6008. doi:10.1016/j.polymer.2005.05.080.
- [43] A. Sargsyan, A. Tonoyan, S. Davtyan, C. Schick, The amount of immobilized polymer in PMMA SiO2 nanocomposites determined from calorimetric data, Eur. Polym. J. 43 (2007) 3113–3127. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.05.011.
- [44] B.J. Ash, R.W. Siegel, L.S. Schadler, Mechanical Behavior of Alumina/Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites, Macromolecules. 37 (2004) 1358–1369. doi:10.1021/ma0354400.
- [45] T.K. Kwei, Phase separation in segmented polyurethanes, J. Appl. Polym. Sci. 27 (1982) 2891–2899. doi:10.1002/app.1982.070270815.
- [46] M. Gholami, V. Haddadi-Asl, I.S. Jouibari, A review on microphase separation measurement techniques for polyurethanes, J. Plast. Film Sheeting. 38 (2022) 502–541. doi:10.1177/87560879221088939.
- [47] W.-P. Chen, D.J. Kenney, K.C. Frisch, S.-W. Wong, R. Moore, Study of phase separation in polyurethane using paramagnetic labels. Effect of soft segment molecular weight, structure, and thermal history, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 29 (1991) 1513–1524. doi:10.1002/polb.1991.090291208.
- [48] Y. Li, B. Chu, W. Kang, J.O. Stoffer, Effect of Hard-Segment Flexibility on Phase Separation of Segmented Polyurethanes, Macromolecules. 27 (1994) 612–614. doi:10.1021/ma00080a043.
- [49] T. Choi, J. Weksler, A. Padsalgikar, J. Runt, Microstructural organization of polydimethylsiloxane soft segment polyurethanes derived from a single macrodiol, Polymer. 51 (2010) 4375–4382. doi:10.1016/j.polymer.2010.07.030.
- [50] M.A. Vallance, J.L. Castles, S.L. Cooper, Microstructure of as-polymerized thermoplastic polyurethane elastomers, Polymer. 25 (1984) 1734–1746.
- [51] M. Vallance, A.S. Yeung, S.L. Cooper, A dielectric study of the glass transition region in segmented polyether-urethane copolymers, Colloid Polym. Sci. Polym. Sci. 261 (1983) 541–554. doi:10.1007/BF01526619.

- [52] K.N. Raftopoulos, B. Janowski, L. Apekis, K. Pielichowski, P. Pissis, Molecular mobility and crystallinity in polytetramethylene ether glycol in the bulk and as soft component in polyurethanes, Eur. Polym. J. 47 (2011) 2120–2133. doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.07.020.
- [53] D.J. Martin, G.F. Meijs, P.A. Gunatillake, S. McCarthy, G.M. Renwick, The Effect of Average Soft Segment Length on Morphology and Properties of a Series of Polyurethane Elastomers. II. SAXS-DSC Annealing Study, J. Appl. Polym. Sci. 62 (1997) 803–817.
- [54] Z.S. Petrović, Y.J. Cho, I. Javni, S. Magonov, N. Yerina, D.W. Schaefer, J. Ilavský, A.
 Waddon, Effect of silica nanoparticles on morphology of segmented polyurethanes, Polymer. 45 (2004) 4285–4295. doi:10.1016/j.polymer.2004.04.009.
- [55] Z.S. Petrović, I. Javni, The effect of soft-segment length and concentration on phase separation in segmented polyurethanes, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 27 (1989) 545– 560. doi:10.1002/POLB.1989.090270305.
- [56] A.M. Castagna, D. Fragiadakis, H. Lee, T. Choi, J. Runt, The Role of Hard Segment Content on the Molecular Dynamics of Poly(tetramethylene oxide)-Based Polyurethane Copolymers, Macromolecules. 44 (2011) 7831–7836. doi:10.1021/ma2017138.
- [57] J.T. Koberstein, A.F. Galambos, L.M. Leung, Compression-Molded Polyurethane Block Copolymers. 1. Microdomain Morphology and Thermomechanical Properties, Macromolecules. 25 (1992) 6195–6204. doi:10.1021/ma00049a017.
- [58] J.T. Koberstein, L.M. Leung, Compression-Molded Polyurethane Block Copolymers.
 2.Evaluation of Microphase Compositions, Macromolecules. 25 (1992) 6205–6213.
 doi:10.1021/ma00049a018.
- [59] Y. Li, T. Gao, J. Liu, K. Linliu, C.R. Desper, B. Chu, Multiphase structure of a segmented polyurethane: effects of temperature and annealing, Macromolecules. 25 (1992) 7365– 7372. doi:10.1021/ma00052a045.
- [60] Y. Li, Z. Ren, M. Zhao, H. Yang, B. Chu, Multiphase structure of segmented polyurethanes: effects of hard-segment flexibility, Macromolecules. 26 (1993) 612–622. doi:10.1021/ma00056a010.
- [61] C. Prisacariu, E. Scortanu, B. Agapie, V.A. Prisacariu, S. Coseri, Inelastic response of copolyurethane elastomers with varying soft segment molecular weights and preparation procedure, Polym. Int. 62 (2013) 1600–1607. doi:10.1002/pi.4524.
- [62] J.T. Koberstein, T.P. Russell, Simultaneous SAXS-DSC Study of Multiple Endothermic Behavior in Polyether-Based Polyurethane Block Copolymers, Macromolecules. 19 (1986) 714–720.
- [63] T. Fox, Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123–132.
- [64] W. Brostow, R. Chiu, I.M. Kalogeras, A. Vassilikou-Dova, Prediction of glass transition

temperatures: Binary blends and copolymers, Mater. Lett. 62 (2008) 3152–3155. doi:10.1016/j.matlet.2008.02.008.

- [65] M. Gordon, J.S. Taylor, Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers, J. Appl. Chem. 2 (1952) 493–500. doi:10.1002/jctb.5010020901.
- [66] T.K. Chen, J.Y. Chui, T.S. Shieh, Glass Transition Behaviors of a Polyurethane Hard Segment based on 4, 4-Diisocyanatodiphenylmethane and 1, 4-Butanediol and the Calculation of Microdomain Composition, Macromolecules. 30 (1997) 5068–5074. doi:10.1021/ma9618639.
- [67] Y. Camberlin, J.P. Pascault, Quantitative DSC evaluation of phase segregation rate in linear segmented polyurethanes and polyurethaneureas, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 21 (1983) 415–423. doi:10.1002/pol.1983.170210211.
- [68] B. Fernandez-D'Arlas, A. Eceiza, Structure-property relationship in high urethane density polyurethanes, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 54 (2016) 739–746. doi:10.1002/polb.23969.
- [69] B. Fernández-D'Arlas, A. Alonso-Varona, T. Palomares, M.A. Corcuera, A. Eceiza, Studies on the morphology, properties and biocompatibility of aliphatic diisocyanatepolycarbonate polyurethanes, Polym. Degrad. Stab. 122 (2015) 153–160. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.10.023.
- [70] M. Rubinstein, R. Colby, Polymer physics, Oxford University Press, 2003.
- [71] T.K. Kwei, The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 22 (1984) 307–313. doi:10.1002/pol.1984.130220603.
- [72] K.N. Raftopoulos, B. Janowski, L. Apekis, P. Pissis, K. Pielichowski, Direct and indirect effects of POSS on the molecular mobility of Polyurethanes with varying segment Mw, Polymer. 54 (2013) 2745–2754. doi:10.1016/j.polymer.2013.03.036.
- [73] K.N. Raftopoulos, C. Pandis, L. Apekis, P. Pissis, B. Janowski, K. Pielichowski, J. Jaczewska, Polyurethane–POSS hybrids: Molecular dynamics studies, Polymer. 51 (2010) 709–718. doi:10.1016/j.polymer.2009.11.067.
- [74] D. Fragiadakis, J. Runt, Molecular Dynamics of Segmented Polyurethane Copolymers: In fl uence of Soft Segment Composition, Macromolecules. 46 (2013) 4184–4190. doi:10.1021/ma4006395.
- [75] D. Fragiadakis, S. Dou, R.H. Colby, J. Runt, Molecular mobility, ion mobility, and mobile ion concentration in poly (ethylene oxide)-based polyurethane ionomers, Macromolecules. 41 (2008) 5723–5728.
- [76] G. Farrow, Crystallinity, "crystallite size" and melting point of polypropylene, Polymer. 4 (1963) 191–197. doi:10.1016/0032-3861(63)90025-9.

- [77] M. Wübbenhorst, J. van Turnhout, Analysis of complex dielectric spectra. I. Onedimensional derivative techniques and three-dimensional modelling, J. Non. Cryst. Solids. 305 (2002) 40–49. doi:10.1016/S0022-3093(02)01086-4.
- [78] L.M. Leung, J.T. Koberstein, DSC Annealing Study of Microphase Separation and Multiple Endothermic Behavior in Polyether-Based Polyurethane Block Copolymers, Macromolecules. 19 (1986) 706–713. doi:10.1021/ma00157a038.
- [79] A. Gomez-Lopez, B. Grignard, I. Calvo, C. Detrembleur, H. Sardon, Monocomponent Nonisocyanate Polyurethane Adhesives Based on a Sol–Gel Process, ACS Appl. Polym. Mater. 2 (2020) 1839–1847. doi:10.1021/acsapm.0c00062.
- [80] M.S. Kathalewar, P.B. Joshi, A.S. Sabnis, V.C. Malshe, Non-isocyanate polyurethanes: From chemistry to applications, RSC Adv. 3 (2013) 4110–4129. doi:10.1039/c2ra21938g.
- [81] I. Combarro-Palacios, C. Olsson, C.S. Kamma-Lorger, J. Swenson, S. Cerveny, Motions of water and solutes - Slaving versus plasticization phenomena, J. Chem. Phys. 150 (2019) 124902. doi:10.1063/1.5030064.
- [82] S. Kosma, K. Raftopoulos, P. Pissis, A. Strachota, L. Matějka, F. Ribot, J. Nedbal, Molecular Mobility of Stannoxane modified epoxy resins, J. Nanostructured Polym. Nanocomposites. 3/4 (2007) 144–156.
- [83] A. Kyritsis, K. Raftopoulos, M. Abdel Rehim, S. Said Shabaan, A. Ghoneim, G. Turky, Structure and molecular dynamics of hyperbranched polymeric systems with urethane and urea linkages, Polymer. 50 (2009) 4039–4047. doi:10.1016/j.polymer.2009.06.037.
- [84] D. Fragiadakis, P. Pissis, Glass transition and segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites studied by various techniques, J. Non. Cryst. Solids. 353 (2007) 4344–4352. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.183.
- [85] L. Greenspan, Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions, J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem. 81A (1977) 89–96. doi:10.6028/jres.081A.011.
- [86] J. Blahovec, S. Yanniotis, Gab generalized equation for sorption phenomena, Food Bioprocess Technol. 1 (2008) 82–90. doi:10.1007/s11947-007-0012-3.
- [87] E. Hebda, J. Ozimek, K.N. Raftopoulos, S. Michałowski, J. Pielichowski, M. Jancia, K. Pielichowski, Synthesis and morphology of rigid polyurethane foams with POSS as pendant groups or chemical crosslinks, Polym. Adv. Technol. 26 (2015). doi:10.1002/pat.3504.
- [88] A. Bukowczan, E. Hebda, M. Czajkowski, K. Pielichowski, The synthesis and properties of liquid crystalline polyurethanes, chemically modified by polyhedral oligomericsilsesquioxanes, Molecules. 24 (2019). doi:10.3390/MOLECULES24224013.

Konstantinos N. Raftopoulos

Podpis wnioskodawczy