



INŻYNIERIA MATERIAŁOWA

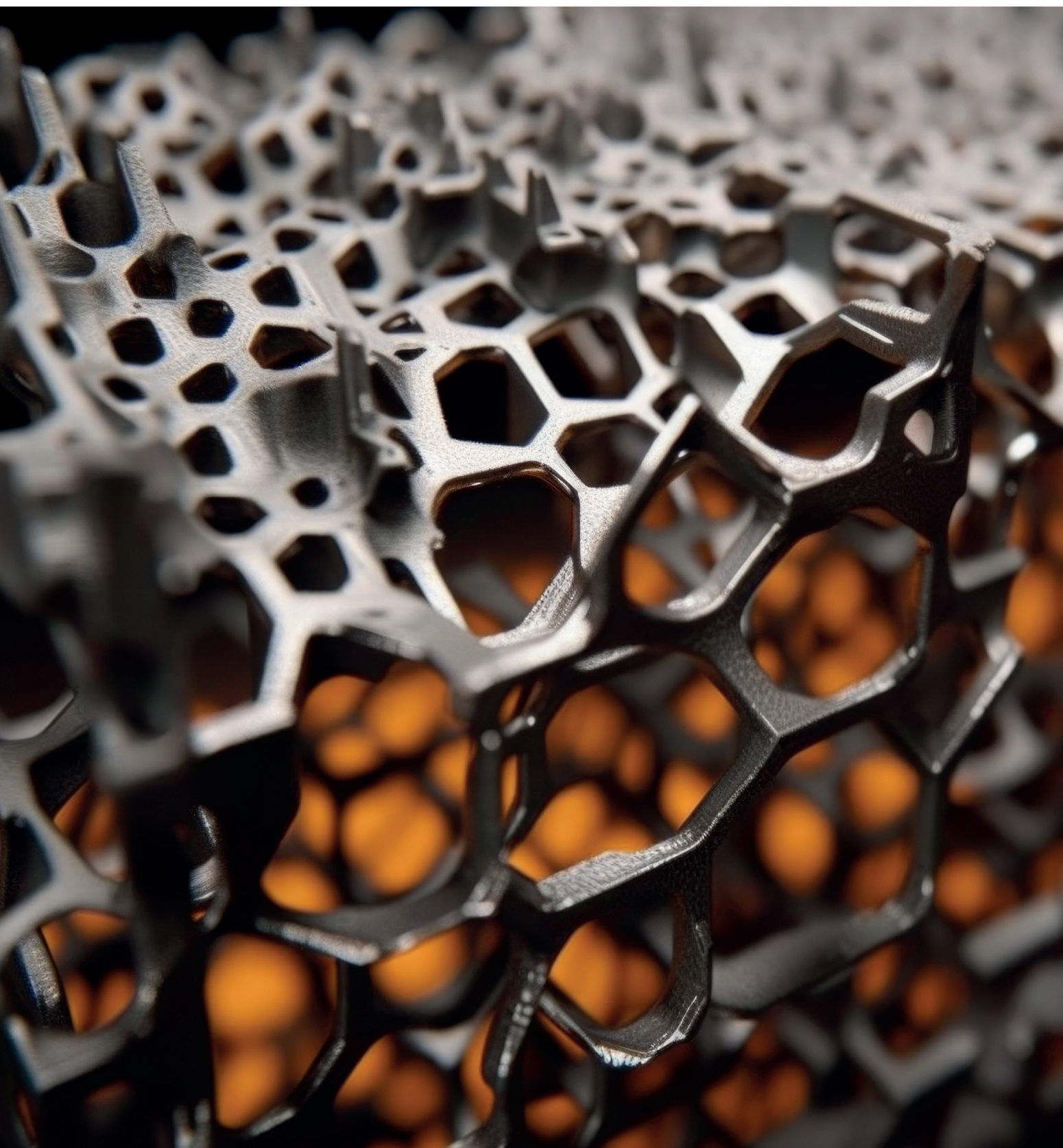
4

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

PL ISSN 0208-6247 e-ISSN 2449-9889

Indeks 36156

cena 85,00 zł (w tym 8% VAT)



XXVI SYMPOZJUM

pronovum[®]
RESEARCH & TECHNOLOGICAL SERVICES
Centrum Badawczo - Rozwojowe
— od 1987 r. —

9-11.X.2024

Bystra

DIAGNOSTYKA URZĄDZEŃ ENERGETYCZNYCH I INSTALACJI PRZEMYSŁOWYCH

Diagnostyka wspierająca elastyczną pracę elektrowni

TEMATYKA SYMPOZJUM:

- Tryby pracy bloków energetycznych – regulacyjna czy elastyczna praca bloku?
- Wyczerpanie trwałości w warunkach pracy elastycznej.
- Identyfikacja skutków pracy elastycznej.
- Przegląd metod badań nieniszczących i niszczących.
- Modernizacje, remonty oraz serwis LTSA w okresie transformacji polskiej energetyki.



www.symposium.pronovum.pl



symposium@symposium.pl

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

WYDAWNICTWO
SIGMA-NOT

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

Adres redakcji:

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

Prenumerata:

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

Dział Reklamy i Marketingu:

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

Skład i druk:

STUDIO DTP SIGMA-NOT
Drukarnia Wydawnictwa SIGMA-NOT Sp z o.o.

nakład do 100 egz. (w tym wersja cyfrowa)
cena 85,00 zł (w tym 8% VAT)

PL ISSN 0208-6247, e-ISSN 2449-9889, INDEKS 36156

Redakcja nie ponosi odpowiedzialności za treść reklam i ogłoszeń.

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

Redaktor Naczelny:

prof. dr hab. inż. Agnieszka SOBCZAK-KUPIEC

Sekretarz Redakcji:

mgr Anna SKURZEWSKA

RADA NAUKOWA:

Dr inż. KRZYSZTOF BIERNAT, prof. PIMOT (Przewodniczący)

Dr hab. inż. JAN BARWICKI

Dr inż. BOGDAN BOGDAŃSKI

Prof. MICHAEL BRATYCHAK

Dr inż. MICHAŁ CHMIELAREK

Prof. dr hab. inż. ALEKSANDRA CZYRSKA-FILEMONOWICZ

Prof. dr hab. inż. ANNA FRACZKIEWICZ, Francja

Prof. Dr.-Ing. Habit. MAIK GUDE, Niemcy

Dr hab. inż. JOLANTA JANCZAK-RUSCH, Szwajcaria

Prof. Dr. RUDOLF KAWALLA, Niemcy

Dr ANNETTE KIPKA, Szwajcaria

Dr JACEK KOMENDA, Szwecja

Prof. Dr. JANOS L. LABAR DSc., Węgry

Dr hab. inż. WACŁAW MUZYKIEWICZ, prof. AGH

Doc. Ph.D. Eng. EDWARD PLESHAKOV, Ukraina

Dr JULIAN PLEWA DSc., Niemcy

Dr JAN A. PUSZYŃSKI, USA

Dr inż. ADAM RYLSKI

Prof. Dr. Ing. JAROSLAV SOJKA, Czechy

Dr TOM TROCZYŃSKI, Kanada

Prof. ATHENA TSETSEKOU, Grecja

Wersja papierowa czasopisma

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

Dwumiesięcznik indeksowany parametrycznie
w bazach: BazTech, Index Copernicus, ERIHPlus

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

Zdjęcie na okładce: www.freepik.com



INŻYNIERIA MATERIAŁOWA 4

MATERIALS ENGINEERING
• MATERIAŁY I TECHNOLOGIE •

PL ISSN 0208-6247 e-ISSN 2449-9889
Indeks 36156
cena 85,00 zł (w tym 8% VAT)

Czasopismo naukowo-techniczne redagowane przy współudziale
POLSKIEGO TOWARZYSTWA MATERIAŁOWIAWCZEGO

CONTENTS • SPIS TREŚCI

OD REDAKCJI 2

MADE IN POLAND

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

Adrian K. Antosik, Edyta Kucharska, Robert Pelech, Marcin Bartkowiak

Study of applying chalcidonite for silicone pressure-sensitive adhesives

Badania zastosowania chalcidonitu w silikonowych klejach
samoprzylepnych 5

Emilia Śmiechowicz

Lyocell type modified and functional cellulose fibers

Modyfikowane i funkcjonalne włókna celulozowe typu Lyocell 13

**Assia Boutemedjet, Tourkia Tahri, Ibtissem Zeriri, Zohir Mekt, Wahida
Kherfane, Elfahem Sakher, Mehmet Sabri Celik, Nacer Bezzi, Abdellali
Bouzenzana, Aissa Benselhoub**

*Wet grinding effect on the release of phosphate grains and gangue mineral
grains of phosphate ores from the Djebel Onk deposit*

Wpływ mielenia na mokro na uwalnianie ziaren fosforanów i ziaren
minerałów płonnych rud fosforanowych ze złoża Djebel Onk 18

CO PISZĄ INNI

Przegląd krajowych i zagranicznych czasopism naukowych
i naukowo-technicznych 25

ZGŁOSZENIA PATENTOWE

Wybrane zgłoszenia patentowe z dziedziny inżynierii materiałowej
wg *Biuletynu Urzędu Patentowego* nr 25–32 z 2024 r. 28

Autor za publikację artykułu w czasopiśmie naukowym

„Inżynieria Materiałowa” („Materials Engineering”)

otrzymuje 40 punktów

zgodnie z komunikatem Ministra Edukacji i Nauki

z dnia 17 lipca 2023 r. w sprawie wykazu czasopism naukowych
i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych.

Szanowni Czytelnicy,

jak podaje *MM Magazyn Przemysłowy Online*, naukowcy z RMIT University w Melbourne (Australia) jako pierwsi na świecie wykorzystali fusy z kawy do produkcji betonu, który jest o mocniejszy niż tradycyjny beton. Badacze odkryli, że zastąpienie do 15% piasku, który jest zwykle stosowany w betonie, fusami z kawy sprawiło, że stał się on o 30% mocniejszy. Tym samym można upiec dwie pieczenie na jednym ogniu, bowiem nowatorska metoda produkcji nie tylko zmniejszyłaby zależność od piasku, który jest nieodnawialnym zasobem, lecz także ograniczyłaby ilość odpadów organicznych trafiających na wysypiska śmieci, zmniejszając tym samym ich udział w emisji gazów cieplarnianych. Ponieważ odpady organiczne nie mogą być dodawane bezpośrednio do betonu, gdyż rozkładają się z czasem, osłabiając materiał, naukowcy opracowali niskoenergetyczny proces, w którym fusy z kawy są podgrzewane w temp. 350°C bez tlenu w celu wytworzenia biowęgla. Uczelnia nawiązała współpracę z lokalną radą hrabstwa (Macedon Ranges Shire Council) i w ramach pierwszej na świecie próby ułożono betonowe chodniki wzmocnione odpadami organicznymi. Obok standardowego betonu ułożono dwa rodzaje betonu z dodatkiem: biowęgla kawowego i wiórów drzewnych, co pozwoli dokonać porównania. Tym samym tropem idzie Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, które poinformowało ostatnio, że naukowcy pod kierownictwem dr Bogny Sztorch realizują badania w ramach międzynarodowego projektu M-ERA NET *Poly lactide-based multifunctional materials* (PolyBioMat). Celem projektu jest danie kawowym fusom drugiego życia i opracowanie przyjaznych materiałów kompozytowych, które mogą zastąpić plastik produkowany z ropy i będą w pełni oparte na surowcach roślinnych. – *W trosce o środowisko, o naszą planetę podejmujemy działania, które mają ograniczyć negatywny wpływ uprzemysłowienia oraz konsumpcyjnego stylu życia. Jednym z takich kierunków jest uczynienie tego, co używamy na co dzień użytecznym również po spełnieniu swojej funkcji, tak aby nie stało się odpadem obciążającym środowisko* – powiedział prof. Robert Przekop z Centrum Zaawansowanych Technologii UAM w Poznaniu. Dodał także, że *Wytworzenie każdego materiału, z którego zbudowana jest nasza cywilizacja wiąże się ze zużyciem energii, a więc z emisją dwutlenku węgla. Nadając odpadom materiałowym nowe życie, ograniczamy emisję.* Chętni pracownicy UAM pomagają w badaniach, zbierając fusy z wypitych kaw do białych pojemników. Minimum raz w tygodniu pojemniki są odbierane. Uczelnia podkreśla, że w ten sposób pracownicy nie tylko angażują się w prowadzone badania, lecz także wdrażają ekologiczne rozwiązania w miejscu pracy.

W czwartym tegorocznym wydaniu naszego dwumiesięcznika, oprócz stałych działów, w których piszemy o najnowszych osiągnięciach w dziedzinie inżynierii materiałowej, prezentujemy Państwu m.in. artykuł pt. „Badania zastosowania chalcedonitu w silikonowych klejach samoprzylepnych”, którego autorzy badali właściwości silikonowych klejów samoprzylepnych modyfikowanych napełniaczem. W tym celu wytworzono nowe taśmy samoprzylepne na bazie żywicy silikonowych modyfikowanych dodatkiem chalcedonitu, które wykazały zwiększoną odporność termiczną przy zachowaniu dobrych właściwości samoprzylepnych. W celu zwiększenia zakresu badań i kompatybilności napełniacza z żywicą silikonową, chalcedonit modyfikowano tiaminą (witaminą B1) i sprawdzano wpływ jego ilości na właściwości otrzymanych kompozycji samoprzylepnych. Wpływ mielenia na mokro na uwalnianie ziaren fosforanów i ziaren minerałów płonnych rud fosforanowych ze złoża Djebel Onk był przedmiotem badań zespołu z Algierii. Skuteczność procesu mielenia autorzy ocenili dzięki przeprowadzeniu badań określających parametry chemiczne, mineralogiczne i granulometryczne próbek przed i po mieleniu (m.in. analiz XRD, badań optycznych i procesu przesiewania). W artykule pt. „Modyfikowane i funkcjonalne włókna celulozowe typu Lyocell” autorka dokonała przeglądu literatury dotyczącej otrzymywania specjalnych sztucznych włókien celulozowych typu Lyocell, które ze względu na biodegradowalny charakter, unikalne właściwości i cechy strukturalne cieszą się ogromnym zainteresowaniem zarówno ze strony naukowców, jak i konsumentów.

Życzymy Państwu przyjemnej lektury.

Anna Skurzevska
Sekretarz Redakcji

MADE IN POLAND

Poszukiwanie sposobu na oczyszczenie Bałtyku z broni chemicznej

Dawid Kramski, doktorant z Politechniki Wrocławskiej, szuka sposobu na usunięcie arsenu zalegającego na dnie Morza Bałtyckiego za pomocą polimerów stosowanych w druku 3D. Likwidacja składów broni chemicznej z czasów II wojny światowej to spore wyzwanie, bowiem szacuje się, że w Bałtyku znajduje się jej ok. 40 tys. t (*Przem. Chem.* 2024, **103**, nr 8, 862). Młody naukowiec otrzymał grant w wysokości 30 tys. euro od Organizacji ds. Zakazu Broni Chemicznej OPCW (Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons) i w ramach prowadzonych badań chce sprawdzić, czy polimery znane z druku 3D mogą zostać wykorzystane do usuwania arsenu z dna Morza Bałtyckiego. – *Składowiska broni chemicznej z czasów II wojny światowej stanowią znaczące źródło arsenu w wodach i osadach dennych. Arsenik, pochodzący z rozkładającej się broni chemicznej, jest poważnym zagrożeniem dla ekosystemu morskiego i zdrowia ludzkiego* – powiedział D. Kramski.

D. Kramski na ten pomysł wpadł w trakcie pisania pracy doktorskiej na temat usuwania metali ciężkich na modyfikowanych strukturach drukowanych w technologii 3D z materiałów polimerowych. – *Odpowiednie właściwości materiału spowodują interwencyjne lub permanentne pochłanianie zanieczyszczenia wód morskich, co według mnie stanowi atrakcyjną alternatywę dla dotychczasowych stosowanych metod, polegających na wydobywaniu i niszczeniu zatopionej broni chemicznej* – tłumaczy D. Kramski.

Źródło: Serwis Nauka w Polsce – naukawpolsce.pl

Olga Malinkiewicz z wyróżnieniem European Inventor Award

Doktor Olga Malinkiewicz, współzałożycielka i dyrektorka technologiczna firmy Saule Technologies, wraz z zespołem otrzymała prestiżowe wyróżnienie European Inventor Award w kategorii „małe i średnie przedsiębiorstwa”, przyznawane przez Europejski Urząd Patentowy oraz nagrodę publiczności tego konkursu. Pokonała konkurentów z Finlandii i Francji, jak napisano w uzasadnieniu, za sprawą „technologii energii słonecznej wykorzystującej opłacalne i przyjazne dla środowiska perowskitowe ogniwa słoneczne”.

Na stronie firmy Saule Technologies można przeczytać, że ogniwa perowskitowe drukowane na elastycznych foliach są lekkie, ultracienkie, półprzezroczyste i bardzo wydajne, nawet w sztucznym świetle, dzięki czemu zakres ich zastosowań jest

wiekszy niż w przypadku tradycyjnych ogniw krzemowych. – *Myślmy, że potrzeba jest matką wynalazku, a wszyscy potrzebujemy czystej energii. Udostępnianie moich badań ludziom zawsze było istotą mojej pracy jako naukowczyni* – podkreśliła twórczyni tej technologii na gali European Inventor Award w Śródziemnomorskim Centrum Konferencyjnym (Mediterranean Conference Centre) w Valletcie (Malta). Odbierając statuetkę, O. Malinkiewicz zaprezentowała wydrukowane w jej firmie ogniwo perowskitowe i powiedziała, że *Chociaż nie mamy tu bezpośredniego światła słonecznego, ogniwo zaczęło produkować energię elektryczną. Wyobraźcie sobie, jak może działać na zewnątrz. Wyobraźcie sobie, że takimi ogniwami można pokryć każdą powierzchnię: ściany, dachy, podłogi. To energia dostępna dla każdego*. Dodała też, że dostęp do energii za pomocą tej technologii ułatwia jeszcze metoda produkcji ogniw perowskitowych, czyli ich drukowanie.

Źródło: Serwis Nauka w Polsce – naukawpolsce.pl

Nowa metoda powlekania materiałów

Na Uniwersytecie Jagiellońskim zespół prof. dr. hab. Jakuba Rysza z Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej opracował nową metodę powlekania materiałów cienkimi warstwami w sposób przypominający drukowanie, która wymaga minimum materiałów chemicznych i może przyspieszyć rozwój organicznych ogniw solarnych III generacji. Jak poinformowała uczelnia, technologia umożliwia stosowanie elektrolizy bez konieczności zanurzania powlekanych obiektów w roztworach. W ten sposób można powlekać wiele materiałów różnorodnymi substancjami. Metoda pozwala zarządzać pracą elektrod w taki sposób, że pokrywanie powierzchni przypomina drukowanie. Możliwe jest tworzenie określonych obrazów, wzorów czy linii, jak również precyzyjne ustalanie grubości powłoki pokrywającej dany materiał (grubość warstw jest liczona w nanometrach). Obecnie stosowane metody osadzania elektrolitycznego wymagają dużej ilości zasobów, co powoduje, że są kosztowne i nieekologiczne. Zespół naukowców z UJ opracował metodę wymagającą tak małej ilości elektrolitów, że można je niemal pominąć w rachunku ekonomicznym. – *W powszechnie przyjętych metodach galwanizacji powlekane materiały trzeba w całości zanurzyć w elektrolicie, a to bardzo podnosi koszty. Nasza metoda całkowicie z tym zrywa. Dowiedliśmy, że elektroosadzanie można wykonać niemal na sucho przy znikomej ilości elektrolitu, a więc bez zanurzania obiektów w roztworach. Potrzebujemy jedynie utworzyć menisk elektrolitu, który wypełnienia przestrzeni między powlekanym podłożem – a przypominającą walec mobilną głowicą z elektrodami. Stosu-*

jąc tę metodę można równie skutecznie powlekać materiały bez potrzeby zużywania tak dużych ilości zasobów – wyjaśnia prof. J. Rysz. Jak tłumaczy naukowiec, między powlekaną powierzchnią a głowicą umieszczoną nad nią w odległości mniejszej niż 1 mm nanosi się niewielką ilość elektrolitu, który tworzy menisk o szerokości nie większej niż kilka milimetrów. Ciecz wypełnia przestrzeń między głowicą z elektrodami i podłożem. W procesie elektroosadzania menisk wraz z głowicą można przemieszczać po powlekanej powierzchni, a jego sterowanie wspomaga prosty system dozowników i odsysaczy elektrolitu, które pracują w obrębie głowicy. Dzięki temu zużywana jest minimalna ilość roztworu, ponieważ pozostaje on jedynie w strefie pracy głowicy na stosunkowo niewielkiej powierzchni. Elektrolit w trakcie pracy elektrod można uzupełniać lub wymieniać, a to oznacza, że całą operację można przeprowadzać na większych powierzchniach.

Wynalazek jest objęty ochroną patentową na terenie Polski i zagranicą, a więc może być na niego udzielana licencja. Zespół naukowy również służy pomocą na etapie wdrażania technologii w skali przemysłowej. Badania dwóch prototypów systemu głowic potwierdzają, że nową technologię da się stosować zarówno na powierzchniach małych, jak i materiałach wielkopowierzchniowych.

Źródło: Uniwersytet Jagielloński,
https://fais.uj.edu.pl/wydzial/ogloszenia/-/journal_content/56_INSTANCE_8AflQeBmM1sp/41628/156374325

Smary biowęglowe

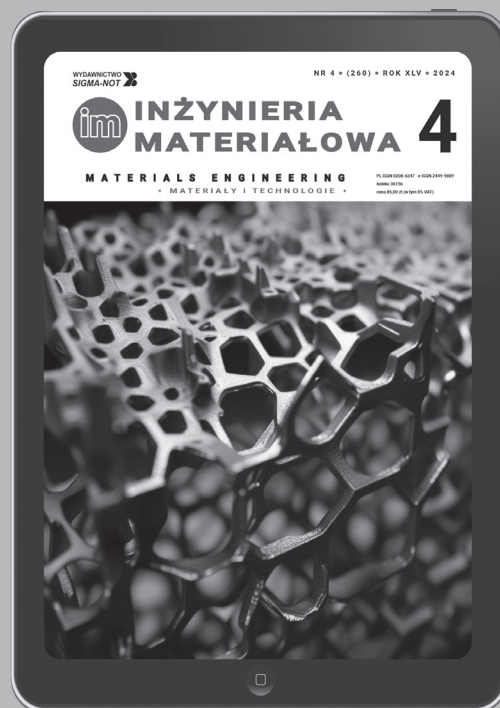
Naukowcy z Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytutu Technologii Eksploatacji wraz ze spółką Fuchs Oil opracowują smary biowęglowe, w których nieodnawialne surowce kopalne zastąpione będą odpadami (biomasą). Zamierzają oni osiągać parametry porównywalne z komercyjnymi smarami grafitowymi stosowanymi przede wszystkim w sektorze motoryzacyjnym. Projekt pt. „Wykorzystanie karbonizatu z odpadowej biomasy lignocelulozowej jako substytutu surowców nieodnawialnych do wytwarzania innowacyjnych smarów biowęglowych”, przygotowany przez dr. hab. inż. Jarosława Molendę i dr inż. Monikę Makowską, znalazł się na liście zakwalifikowanych wniosków Proof of Concept FENG. Projekt ten otrzymał także finansowanie z Fundacji na rzecz Nauki Polskiej. Badacze z Centrum Biogospodarki i Ekoinnowacji Łukasiewicz – ITeE opracują receptury i zasady komponowania nowego smaru w formule tzw. skutecznej współpracy z przedsiębiorcą. Oznacza to wzajemną wymianę wiedzy lub technologii i prowadzi do osiągnięcia wspólnego celu przy podziale pracy i ryzyka. Po uzyskaniu pozytywnych wyników rozwiązanie zostanie wdrożone. Jak tłumaczy cytowany na stronie ITeE dr hab. inż. Jarosław Molenda, wyzwaniem technologicznym w dziedzinie smarów jest zastąpienie grafitu innymi produktami o podobnej mikrostrukturze, ale otrzymywanymi z odpadowej biomasy roślinnej. Do tej pory nikt nie wykorzystywał karbonizatów z odpadów

lignocelulozowych jako substytutu grafitu kopalnego stosowanego jako komponent smarów plastycznych. Tematyka przetwarzania różnego rodzaju biomasy, w tym m.in. glonów i odpadów z przetwarzania roślin, na ekologiczne materiały węglowe jest rozwijana w Instytucie od kilku lat.

Źródło: Łukasiewicz ITeE,
<https://lukasiewicz.gov.pl/lukasiewicz-itee-i-fuchs-opracowuja-innowacyjne-smary>

Przygotowała mgr Anna Skurzewska

PAMIĘTAJ O PRENUMERACIE INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ!



e-mail: prenumerata@sigma-not.pl
tel.: +48 22 840 30 86

Study of applying chalcedonite for silicone pressure-sensitive adhesives

Badania zastosowania chalcedonitu w silikonowych klejach samoprzylepnych

ADRIAN K. ANTOSIK *
EDYTA KUCHARSKA
ROBERT PEŁECH
MARCIN BARTKOWIAK

ORCID: 0000-0002-3954-6612
ORCID: 0000-0002-6380-5848
ORCID: 0000-0002-8461-7707
ORCID: 0000-0002-4764-5485

West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Faculty of Chemical Technology and Engineering,
Department of Chemical Organic Technology and Polymeric Materials, Piastów Ave. 42, 71-065 Szczecin, Poland;
*e-mail: adriankrzysztofantosik@gmail.com

Silicones adhesives (including pressure-sensitive adhesives) are commonly used when high-performance materials are required due to harsh environmental conditions such as high temperatures, humidity, etc. To ensure high resistance to environmental conditions, including high temperatures, modifications to silicone adhesives are made using fillers. This work focuses on the properties of a silicone-based pressure-sensitive adhesive with filler modification. New self-adhesive tapes based on chalcedonite-modified silicone resins have been obtained. The new self-adhesive materials showed increased thermal resistance while maintaining excellent self-adhesive properties. In order to obtain a greater research spectrum and better compatibility with silicone resin, chalcedonite was modified using thiamine (vitamin B1, VitB1), and its effect on self-adhesive compositions was checked.

Keywords: chalcedonite, vitamin B1, modification, surface properties, silicone pressure-sensitive adhesives

Kleje silikonowe (w tym samoprzylepne) są powszechnie stosowane wszędzie tam, gdzie wymagane są materiały o wysokich parametrach użytkowych ze względu na trudne warunki eksploatacji (m.in. wysoka temperatura, wilgotność). Aby uzyskać wysoką odporność na warunki środowiskowe, w tym na wysoką temperaturę, dokonuje się modyfikacji klejów silikonowych za pomocą napełniaczy. W pracy zbadano właściwości silikonowych klejów samoprzylepnych modyfikowanych napełniaczem. Wytworzono nowe taśmy samoprzylepne na bazie żywic silikonowych modyfikowanych dodatkiem chalcedonitu. Wykazały one zwiększoną odporność termiczną przy zachowaniu dobrych właściwości samoprzylepnych. W celu zwiększenia zakresu badań i kompatybilności napełniacza z żywicą silikonową, chalcedonit modyfikowano tiaminą (witaminą B1) i sprawdzano wpływ jego ilości na właściwości otrzymanych kompozycji samoprzylepnych.

Słowa kluczowe: chalcedonit, witamina B1, modyfikacje, właściwości powierzchniowe, silikonowe kleje samoprzylepne

1. INTRODUCTION

Pressure-sensitive adhesives constitute a wide group of materials used both in industry and in households. Their application is very wide: from in medicine in the treatment of wounds, as soft and viscoelastic and at the same time solid (to adapt to human skin), to applications in heavy industry, where high adhesion, cohesion, and resistance to weather conditions are essential [1].

Pressure-sensitive adhesives (PSAs) are polymeric materials that are permanently sticky at room temperature and adhere to surfaces under low pressure using non-covalent forces [2]. PSAs differ from other types of adhesives in that they stick when solid (they are not liquid when applied, do not solidify when chemically reacted, and are not hot melt adhesives that are sticky when melted and harden when cooled to room temperature) [2]. Pressure-sensitive adhesives are complex materials, that should exhibit various properties: high intermolecular mobility,

cohesive strength, long relaxation time, and resistance to ageing [3]. Currently, the most commonly used monomers are: acrylic copolymers, styrene-isoprene-styrene block copolymers (SBCs), styrene-butadiene-SBCs, styrene-butadiene rubbers, polyesters, natural rubbers, and polysiloxanes [4]. Pressure-sensitive adhesives made from the above-mentioned chemical families already have an established position in the self-adhesive materials market. Recently, there have also been reports of adhesives made from renewable raw materials, derived from biological sources, as an alternative to adhesives made from petrochemical raw materials [4, 5].

One of the most commonly used groups of pressure-sensitive adhesives is silicone. Silicone pressure-sensitive adhesives are non-stoichiometric silicone elastomers with a low degree of cross-linking (they remain close to their gelling threshold). Currently, they are the preferred adhesive system for special applications due to their adhesive properties (e.g., to the skin) and high cohesion. They are also characterised by a low surface

tension, which facilitates the mobility of the polymer chains on the surface, thus creating a large contact area on an uneven surface. In addition, silicone adhesives, when removed, do not leave any traces on the surface, they can be easily removed [6, 7].

Chalcedonite is a silicate sedimentary rock whose physical and chemical properties create perspectives for wide application, among others as a substrate for gardening, as a sorbent for removing oil spills or as a filtration filler at the last level of sewage treatment, as a raw material for the production of cement, and as a silicate filler for the production of paints and varnishes. The "Teofilów" chalcedonite deposit in Inowłódz is the only documented location of such a mine in Poland. The processing of the output consists of multiple breakages and sifting, which ends in drying. It enables preparing the moisture-free material with particular fractions. The end product is chalcedonite meal and gravel, which have a Hygienic Certificate PZH [8–16].

The chemical functionalization of natural materials (e.g., sepiolite, montmorillonite, attapulgite, or bentonite) using coupling agents (organosilanes) is one of the methods used to enhance the interfacial adhesion between the filler and the polymer matrix [17]. Hydrolysable alkoxy groups, like methoxy ($-\text{OCH}_3$), readily hydrolyze in aqueous solutions to form trisilanols. This group reacts readily with the hydroxyl groups present on the surface of natural materials. Therefore, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) was used as a silane coupling agent in silicone resin containing silicate filler chalcedonite meal. The surface modification of chalcedonite meal with MPTMS leads to the creation of a chemically active material [8, 18–24].

Thiamine, commonly known as vitamin B1 (VB1), is a water-soluble substance with a structure consisting of a methylene bridge linking a pyrimidine ring and a thiazole ring [25, 26]. Chalcedonite's hydroxyl groups can bind to VitB1's hydroxyl ($-\text{OH}$) and amine ($-\text{NH}_2$) groups. Various foods and plants, including meat, fish, eggs, rice, liver, fruits, oil seeds, and nuts, contain VitB1 [27, 28].

In this study, novel films consisting of chalcedonite-VitB1 were fabricated. To achieve homogeneous distribution of the VitB1 into the silicone pressure-sensitive adhesives, surface treatment of the silicone pressure-sensitive adhesives was performed using thiamine. VitB1 is nontoxic, bio-safe, and biocompatible. In addition, we chose ultrasonic irradiation as a green and simple method of modification. The results of the modifications were characterised using UV-Vis spectroscopy and TOC procedures.

The aim of this paper was modification using VitB1 the surface of the chalcedonite meal and use of modified material to obtained silicone pressure-sensitive adhesives as a filler increasing thermal resistance with better compatibility with silicone resin than raw chalcedonite meal. The use of modified chalcedonite meal fillers as additives for silicone pressure-sensitive adhesives has not been previously described. We found that the introduction of modified chalcedonite fillers increases the maximum operating temperature of the adhesive, making them a potential candidate for use as adhesives for specialised applications wherever high temperatures are present. The obtained minerals found wide

application in many branches of industry and environmental engineering; however, they have not been analysed as materials for new self-adhesive tapes based on chalcedonite-modified silicone resins [8–16]. In connection with the above, we undertook studies on the possibility of their use in silicone pressure-sensitive adhesives.

2. EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALS

The materials used in this study include silicone resin – Dowsil Q2-7358 adhesives (Dow Corning, USA), and chalcedonite meal (Crusil, Inowłódz, Poland). Chalcedonite meal (Ch) with a grain size of $< 50 \mu\text{m}$ was used for the study. The chemical composition of chalcedonite is almost homogeneous because the content of silicon dioxide exceeds 97.2%. The specific surface area is relatively small and was estimated to be $10.34 \text{ m}^2/\text{g}$ (in the case of chalcedonite meal, Ch-10), $6.63 \text{ m}^2/\text{g}$ (in the case of chalcedonite meal, Ch-20), and $1.63 \text{ m}^2/\text{g}$ (in the case of chalcedonite meal, Ch-45). The specific density of the chalcedonite meal is comparable to that of quartz sand and is $2600 \text{ kg}/\text{m}^3$, and the bulk density for Ch-10 is $450 \text{ kg}/\text{m}^3$, for Ch-20 it is $580 \text{ kg}/\text{m}^3$, and for Ch-45 $720 \text{ kg}/\text{m}^3$.

2.2. CHEMICALS

3-Mercaptopropyl-trimethoxysilane (95%) was purchased from Chemat (Gdańsk, Poland); ethanol was from Chempur (Piekary Śląskie, Poland). All reagents were of analytical grade. Vitamin B1 – thiamine (VitB1, Mw: $300.81 \text{ g}/\text{mol}$) was provided by Alfa Aesar (Thermo Scientific Chemicals, Waltham, MA, USA).

2.3. METHODS OF CHALCEDONITE MODIFICATION

Modification of chalcedonite was carried out using an ultrasonic method with 10 g of a suitable filler Ch-10, Ch-20, and Ch-45, a modifying compound (Vitamin B1, thiamine) in the amount of 2.5% by mass in relation to the amount of filler. First, 50 mL of water containing an appropriate amount of the modifying compound Vitamin B1 was introduced into 10 g of a suitable filler. In the next stage of the research, the fillers were modified with the use of an ultrasound bath at a frequency of 40 kHz (for 1 h at room temperature), and then the reaction mixtures were subjected to filtration on a pressure funnel through a Whatman paper filter (codified EEA03) and drying in an oven (for 24 h at 80°C) [29].

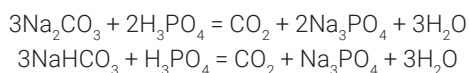
2.4. CHARACTERIZATION OF CHALCEDONITE

After modification, the obtained chalcedonite samples were characterised by the following methods: UV-Vis spectroscopy and TOC.

A total organic carbon (TOC) analyzer, TOC-LCSH/CSN, from Shimadzu Corporation, was used to determine the total organic carbon (TOC) content of the analysed samples. Two types of

carbon are present in water: organic carbon (TOC) and inorganic carbon (IC). Collectively, these two forms of carbon are referred to as total carbon (TC), and the relationship between them is as follows: $TOC = TC - IC$. The total carbon (TC) contained in the test sample is first burned, forming carbon dioxide, whose peak area is proportional to the concentration of TC in the test sample. Calculation of the TC concentration in the test sample is possible thanks to a calibration curve that expresses the relationship between the concentration (C) of total carbon and the area (y).

The test sample contains carbonates (Na_2CO_3) and acidic carbonates ($NaHCO_3$) that have been acidified with orthophosphoric acid (H_3PO_4) to achieve a pH of 2-3. Na_2CO_3 and $NaHCO_3$ acidified with H_3PO_4 are converted to CO_2 . First, sodium bicarbonate ($NaHCO_3$) and sodium carbonate (Na_2CO_3) calibration curves were created. In order to achieve this, 4.415 g of Na_2CO_3 (which had been dried for two hours at 285°C in a muffle furnace) and 3.500 g of $NaHCO_3$ (which had been dried for two hours over silica gel) were added to a 1000 mL flask. The flask was then filled with deionized water (previously boiled). From the starting solution thus prepared, dilutions of sodium carbonate and sodium dicarbonate were prepared in the concentration range of 0–100 mg/L inorganic carbon (IC), and a calibration curve was prepared. The volume of the dispensed sample was 50 μ L. Utilising the calibration curve ($y = 4.1187x + 7.1718$; $R^2 = 0.999$), the inorganic carbon (IC) content in the test specimens was determined.



The vitamin B1 content was determined by the spectrophotometric method. The analyses were performed on a Thermo Scientific Genesys 50 apparatus. First of all, 2.5% by mass water solutions of vitamin B1 were prepared. The contents of the flasks were made up to the mark with distilled water, the flasks were closed tightly with a stopper and incubated at room temperature for 10 min, after which the absorbance of the test solutions was measured using a spectrophotometer at a wavelength of $\lambda = 261$ nm. Blank samples without vitamin B1 were prepared in the same way. Three independent experiments were performed, and each sample was analysed three times.

2.5. PREPARATION OF PSA MODIFIED WITH CHALCEDONITE

The Q2-7358 silicone pressure-sensitive adhesive (Dow, USA) and a crosslinking agent (2,4-dichlorobenzoyl peroxide at 1.5% by mass based on polymer content) were blended together to create a homogeneous organic composition with 50% by mass polymer. Then chalcedonite was added and mixed until the composition was homogeneous. The filler content was varied at 0.1; 0.5; 1.0 and 3.0% by mass based on polymer content, ensuring that the viscosity limit for effective mixing was not exceeded. The composition thus obtained was coated on a 50 μ m polyester

film at a speed of 5 cm/s, with an approximate coating weight of 45 g/m². The coated films were then dried for 10 min at 110°C in a drying canal. The cross-linked adhesive film was secured with a 36 μ m thick polyester foil.

2.6. CHARACTERIZATION OF OBTAINED PSA

Cohesion refers to the internal strength and consistency of the pressure-sensitive adhesive layer. It is also defined as shear strength and depends preliminarily on temperature, the crosslinking agent content, and the thickness of the adhesive film. Shear strength was determined according to the standard FINAT FTM 8, entitled *Resistance to Shear from a Standard surface*. This method measures the ability of the PSA layer to withstand static forces applied parallelly to the sample surface. The measurements were conducted at room temperature (23°C) and additionally at elevated temperature (70°C). The method due to the standard is that a strip of PSA-coated material (25 × 175 mm) is applied to the test steel plate on the length of 25 mm, so the contact area between substrate and adhesive is 25 × 25 mm. The steel plate with the sample strip is held in the rack and the free end of the strip is loaded with 1kg hanging weight. The rack with the required number of samples is hung in the thermostatic chamber. The time elapsed for each sample to separate from the test plate is measured by an automatic system (sensors, interface, computer, and software).

Tack is a very important property of pressure-sensitive adhesives, sometimes called “initial grab” or initial stickiness. Tack refers to the ability of an adhesive to bond with another surface without additional pressure. It can also be defined as the force needed to separate the surfaces after a short contact time. It was determined using the technical standard FINAT FTM 9, entitled *Loop tack measurement*. The standard requires a tensile testing machine and a properly prepared sample. A strip of PSA-coated material with dimensions of 25 mm in width and 175 mm in length is folded to form the loop with the adhesive facing outwards, and then mounted in the upper grip of a tensile tester. A plate made of glass or steel with dimensions of 25 × 30 mm is mounted horizontally in the lower grip of the tester. Next, the machine is started to bring the loop into contact with the plate with an approximate testing contact area of 25 × 25 mm. Then, immediately, the direction of the grip movement is reversed, and the separation starts at a rate of 300 mm per minute, and the force is measured by the machine.

To determine the thermal resistance, the SAFT (*shear adhesion failure temperature*) test was performed. The measurement system is constructed in a similar way to cohesion measurements. However, the test does not use a constant temperature, but a programmed temperature increase. The samples were prepared according to the procedure described for as cohesion tests. The temperature rose 23–225°C at a heating rate of 1°C/min. As the result, the damage temperature was given along with the observed nature of the adhesive layer damage. Tests were carried out on 4 samples for each formulation to determine the mean thermal resistance.

The shrinkage test was carried out according to the industrial standard FINAT FTM 14, entitled Dimensional Stability. The method is as follows: The PVC foil (10 × 10 cm) with adhesive film is applied onto an aluminium plate using the standard roller and conditioned at 23°C for 72 h. After conditioning, the sample is trimmed to the dimensions of the plate and in the center of the film, vertical and horizontal 8 cm incisions are made to form a cross. Subsequently, the sample is conditioned again at 70°C for 7 days in the oven. The shrinkage is determined after 10 and 30 min, 1, 3, 8, and 24 h, and after 2, 3, 4, 5, 6, and 7 days (width of the slits formed by the cuts).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. UV-VIS

In Figure 1, the UV-Vis spectroscopy spectrum of the unmodified chalcodonite (pure chalcodonite, blue line) is characterised by the absence of absorption peaks originating from vitamin B1, while in the case of chalcodonite modified with vitamin B1 (Ch-10-VitB1 grey line, Ch-20-VitB1 orange line, Ch-45-VitB1 blue line), the presence of intense band at 261 nm was observed. During the modification of chalcodonite, changes are observed in the structure of these materials, giving characteristic signal at 261 nm, which are attributed to groupings derived from vitamin B1 [30].

Table 1. Total organic carbon (TOC) content of the samples tested
Tabela 1. Całkowita zawartość węgla organicznego (TOC) w badanych próbkach

Sample	TOC, mg/L	Vitamin B1 content, %
Ch-10	2.0	0.0
Ch-20	2.0	0.0
Ch-45	2.7	0.0
Ch-10-VitB1	232.7	2.2
Ch-20-VitB1	219.0	2.0
Ch-45-VitB1	216.0	2.0

Table 2. Influence on chalcodonite high content on Si-PSA
Tabela 2. Wpływ dużej zawartości chalcodonitu na Si-PSA

Sample	Viscosity, Pa·s				
	1 day	2 days	3 days	5 days	7 days
Ch-10	30.8	32.8	34.0	50.6	52.2
Ch-20	29.8	30.6	32.8	46.9	51.7
Ch-45	29.5	30.3	32.7	49.8	51.4
Ch-10-VitB1	35.5	37.9	39.0	42.5	59.6
Ch-20-VitB1	25.0	27.0	31.0	43.0	54.0
Ch-45-VitB1	35.0	36.0	40.5	43.3	62.1

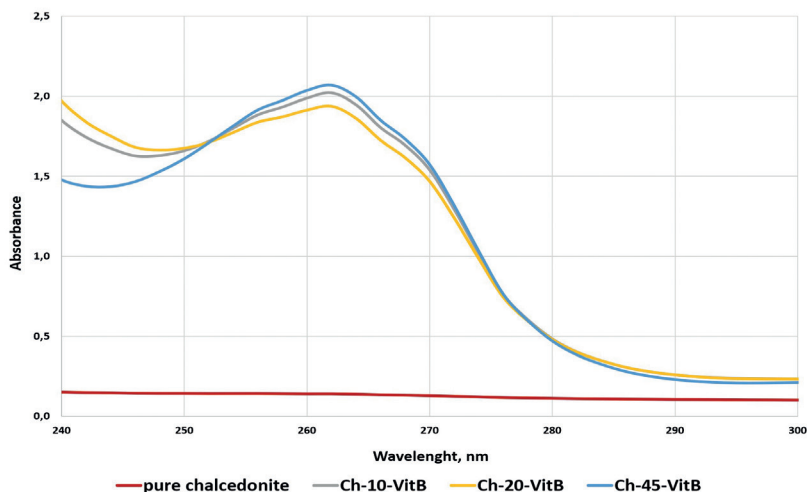


Figure. The UV-Vis spectrum of the chalcodonite with vitamin B1
Rysunek. Widma UV-Vis chalcodonitu z witaminą B1

3.2. TOC

Based on the values obtained, the content of vitamin B1 in the analysed samples was calculated. TOC analysis showed that the vitamin B content of the modified materials Ch-10-VitB1, Ch-20-VitB1, and Ch-45-VitB1 corresponds to the theoretical amount of VitB1 introduced during chalcodonite modification (Table 1).

3.3. APPLICATION PERFORMANCE OF PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVES

Table 2 shows the viscosity results of the obtained adhesive compositions after modification with chalcodonite at the highest filling level. The addition of fillers caused an increase in viscosity with storage time; all samples gelled after approximately 7 days from sample preparation. This process is typical and known from the literature for fillers, including silicon fillers, which are used to modify commercial silicone resins [13, 16]. There was no significant effect of vitamin B on the viscosity of the compositions or the pot-life of the systems modified with it.

Table 3. Adhesion and tack of prepared silicon pressure-sensitive adhesive compositions with different filler content
Tabela 3. Adhezja i kleistość przygotowanych kompozycji samoprzylepnych klejów silikonowych o różnej zawartości wypełniacza

Sample	Adhesion, N/25 mm				Tack, N			
	Filler content, % by mass							
	0.1	0.5	1.0	3.0	0.1	0.5	1.0	3.0
Ch-10	13.6	13.3	11.8	11.4	16.5	15.7	13.2	11.6
Ch-20	13.1	13.1	12.5	10.2	16.3	15.3	14.9	14.6
Ch-45	13.8	12.7	12.6	9.3	15.9	14.7	14.1	9.2
Ch-10-Vitb1	14.4	13.0	11.0	9.6	17.0	16.1	13.1	11.8
Ch-20-Vitb1	13.2	12.5	11.5	10.0	16.9	13.4	12.9	11.8
Ch-45-Vitb1	13.3	13.2	13.1	10.9	15.8	14.6	12.7	10.8

Table 4. Cohesion of prepared silicon pressure-sensitive adhesives composition with different filler content
Tabela 4. Kohezja przygotowanych kompozycji samoprzylepnych klejów silikonowych o różnej zawartości wypełniacza

Sample	Cohesion, h							
	20°C				70°C			
	Filler content, % by mass							
	0.1	0.5	1.0	3.0	0.1	0.5	1.0	3.0
Ch-10	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72
Ch-20	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72
Ch-45	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72
Ch-10-VitB1	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72
Ch-20-VitB1	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72
Ch-45-VitB1	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72	> 72

Table 5. Thermal resistance of prepared silicon pressure-sensitive adhesives composition with different filler content measurement SAFT test
Tabela 5. Odporność termiczna samoprzylepnych klejów silikonowych z różną zawartością wypełniacza badanych testem SAFT

Sample	SAFT, °C			
	Filler content, % by mass			
	0.1	0.5	1.0	3.0
Ch-10	> 255	> 255	> 255	> 255
Ch-20	> 255	> 255	> 255	> 255
Ch-45	> 255	> 255	> 255	> 255
Ch-10-VitB1	> 255	> 255	> 255	> 255
Ch-20-VitB1	> 255	> 255	> 255	> 255
Ch-45-VitB1	> 255	> 255	> 255	> 255

Table 3 summarises the results of adhesion and tray tests of the obtained silicone adhesive tapes modified with chalcodonite. The addition of fillers reduced the values of the tested properties in both cases. The existing situation may be caused by the tendency of fillers to agglomerate, which reduces the adhesion and tack properties, on the other hand, with such small decreases in values, it may be related to a shift in the adhesion-cohesion balance in the cohesion side. There was no effect of the addition of vitamin B on the compositions; the values obtained for both chalcodonite-modified tapes and chalcodonite with vitamin B addition were very similar.

Tables 4 and 5 summarize the results of cohesion tests at room and elevated temperatures, as well as the results of the SAFT test determining the thermal resistance of the tested compositions. In all tested tests, maximum values were obtained and did not deteriorate. This indicates good compatibility of the

filler with the modified and with the silicone resin - silicone filler systems described in previous articles [17].

Table 6 summarises the results of the effect of the addition of chalcedonite on the shrinkage of cross-linked adhesive compositions. Even a small addition of filler reduced the shrinkage value. Depending on the type of filler introduced, different amounts of shrinkage were obtained. The more filler introduced into the

composition, the lower the shrinkage value was achieved. There was no significant effect of modifying the filler with vitamin B on the shrinkage of the cross-linked silicone film. Taking into account these shrinkage results and the results of adhesion and viscosity tests, it can be concluded that the filler was evenly distributed in the matrix.

Table 6. Shrinkage of silicone pressure-sensitive adhesives with various chalcedonite content
Tabela 6. Skurcz klejów silikonowych samoprzylepnych o różnej zawartości chalcedonitu

Time Filler content, % by mass												
	10 min	30 min	1 h	3 h	8 h	24 h	2 days	3 days	4 days	5 days	6 days	7 days
Pure												
0.0	0.421	0.412	0.641	0.900	0.960	1.020	1.100	1.140	1.325	1.325	1.325	1.325
Ch-10												
0.1	0.200	0.270	0.300	0.350	0.400	0.430	0.480	0.520	0.570	0.600	0.650	0.650
0.5	0.293	0.310	0.370	0.396	0.430	0.491	0.512	0.603	0.613	0.705	0.705	0.705
1.0	0.222	0.250	0.273	0.311	0.390	0.411	0.496	0.55	0.610	0.647	0.647	0.647
3.0	0.077	0.080	0.084	0.090	0.095	0.096	0.100	0.105	0.112	0.134	0.156	0.156
Ch-20												
0.1	0.210	0.260	0.280	0.300	0.350	0.390	0.430	0.470	0.500	0.520	0.550	0.550
0.5	0.157	0.116	0.201	0.226	0.300	0.339	0.368	0.446	0.454	0.468	0.512	0.512
1.0	0.147	0.192	0.226	0.255	0.263	0.318	0.321	0.384	0.341	0.362	0.467	0.480
3.0	0.150	0.163	0.184	0.200	0.213	0.249	0.270	0.289	0.291	0.307	0.341	0.355
Ch-45												
0.1	0.160	0.180	0.210	0.270	0.310	0.380	0.420	0.470	0.510	0.540	0.550	0.550
0.5	0.170	0.260	0.310	0.350	0.380	0.400	0.420	0.440	0.470	0.490	0.500	0.500
1.0	0.100	0.200	0.260	0.280	0.300	0.340	0.380	0.410	0.440	0.450	0.470	0.470
3.0	0.090	0.140	0.180	0.200	0.240	0.280	0.320	0.380	0.400	0.410	0.410	0.410
Ch-10-VitB1												
0.1	0.200	0.280	0.370	0.420	0.470	0.510	0.520	0.540	0.550	0.580	0.600	0.600
0.5	0.011	0.012	0.029	0.312	0.412	0.504	0.512	0.521	0.536	0.547	0.558	0.588
1.0	0.024	0.054	0.063	0.690	0.710	0.084	0.12	0.187	0.187	0.187	0.187	0.187
3.0	0.040	0.0450	0.050	0.080	0.090	0.133	0.114	0.114	0.114	0.114	0.114	0.114

Ch-20-VitB1												
0.1	0.170	0.200	0.240	0.280	0.300	320	0.360	0.380	0.410	0.430	0.450	0.450
0.5	0.092	0.205	0.234	0.291	0.301	0.318	0.397	0.402	0.439	0.439	0.439	0.439
1.0	0.097	0.305	0.334	0.389	0.408	0.423	0.462	0.462	0.462	0.462	0.462	0.462
3.0	0.137	0.226	0.228	0.268	0.287	0.307	0.347	0.368	0.381	0.381	0.381	0.381
Ch-45-VitB1												
0.1	0.223	0.265	0.283	0.330	0.397	0.418	0.461	0.532	0.610	0.647	0.647	0.647
0.5	0.050	0.103	0.192	0.256	0.369	0.404	0.425	0.463	0.499	0.521	0.536	0.562
1.0	0.063	0.087	0.097	0.197	0.241	0.341	0.378	0.389	0.401	0.483	0.483	0.483
3.0	0.126	0.197	0.234	0.245	0.301	0.339	0.351	0.367	0.387	0.397	0.421	0.475

4. CONCLUSIONS

In this study, Ch-10-VitB1, Ch-20-VitB1, and Ch-45-VitB1 were provided through the extent of modified chalcedonite. Vitamin B1 (thiamine) was selected as a modifier agent by reason of its properties, for instance, biosafety, biocompatibility, and biodegradability. The grafting of the VB1 on the surface of the chalcedonite was proved via UV-Vis and TOC analyses. When chalcedonite is modified with vitamin B1, intense bands at 261 nm are observed. These signals are believed to be caused by groups that originate from vitamin B1 (Figure 1). The TOC analysis revealed that the vitamin B content of the changed materials matches the expected quantity of VitB1 added during the modification of chalcedonite: Ch-10-VitB1 (2.2%), Ch-20-VitB1 (2.0%), and Ch-45-VitB1 (2.0) (Table 1).

By modifying the selected adhesive composition with chalcedonite and its modified versions, new self-adhesive tapes based on silicone pressure-sensitive adhesives were obtained. New tape exhibits increased thermal resistance while at the same time maintaining the basic functional properties above those acceptable for self-adhesive tapes: adhesion 10 N/25 mm, 8 N tack, cohesion > 72 h, and shrinkage < 0.5%. The prepared tapes obtained very good functional properties where, while maintaining cohesion at room temperature and elevated temperature at the level of > 72h, adhesion and tack at the level of approximately 10 N/25 mm and 25 N, respectively, and stable shrinkage at the level of 0.4%, they exhibit a thermal resistance above 225°C.

The modification of chalcedonite has been successfully performed, however, this did not affect the properties of the chalcedonite-modified tape.

New self-adhesive products based on modified silicone pressure-sensitive adhesives can certainly be used in heavy industry, where they can be used as universal joints operating at elevated temperatures.

FUNDING

This research was funded by the National Center for Research and Development (NCBiR) as part of the LIDER initiative. Project number LIDER/9/0028/L-11/19/NCBR/2020.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to thank the company Taconic Polska Sp. z o.o. for its help in obtaining a prototype of adhesive tape on an industrial scale. In addition, thanks are also due to Dolpap Ltd. (Chojnów, Poland) for providing fluorosiliconized PET film used as a protective layer.

REFERENCES

- [1] Vendamme R., Schüwer N., Eevers W.: Recent synthetic approaches and emerging bio-inspired strategies for the development of sustainable pressure-sensitive adhesives derived from renewable building blocks. *J. Appl. Polym. Sci.* (2014), <https://doi.org/10.1002/app.40669>.
- [2] Creton C.: Pressure-sensitive adhesives. An introductory course. *MRS Bull* (28) (2003) 434–439, <https://doi.org/10.1557/mrs2003.124>
- [3] Feldstein M.M., Siegel R.A.: Molecular and nanoscale factors governing pressure-sensitive adhesion strength of viscoelastic polymers. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* (50) (2012) 739–772, <https://doi.org/10.1002/polb.23065>
- [4] Vineeth S.K., Gadhave R.V.: Sustainable raw materials in hot melt adhesives. A review. *Open J. Polym. Chem.* (10) (2020) 49–65, doi: 10.4236/ojpcem.2020.103003.
- [5] Dhawale P.V., Vineeth S.K., Gadhave R.V. et al.: Tannin as a renewable raw material for adhesive applications: a review. *Mater. Adv.* (3) (2020) 3365–3388, <https://doi.org/10.1039/D1MA00841B>.
- [6] Chiaula V., Mazurek P., Eiler J. et al.: Glycerol-silicone adhesives with excellent fluid handling and mechanical properties for

- advanced wound care applications. *Int. J. Adhes. Adhes.* (102) (2020) 102667, <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102667>.
- [7] Mazurek P., Vudayagiri S., Skov A.L.: How to tailor flexible silicone elastomers with mechanical integrity: a tutorial review. *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 448–1464, <https://doi.org/10.1039/C8CS00963E>.
- [8] Michel M.: A study of application of chalcedonite as a manganese dioxide carrier. *Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW Land Reclamation* 44 (1) (2012) 63–73, <https://doi.org/10.2478/v10060-011-0063-z>.
- [9] Kosk I.: Kompleksowe zagospodarowanie odpadowych surowców chalcedonitowych z osadników kopalni Inowłódz w ochronie środowiska oraz w przemyśle materiałów budowlanych. *Gosp. Surowcami Min.* 1 (26) (2010) 5–22.
- [10] Gawenda T., Surowiak A., Krawczykowska A. et al.: Analysis of the Aggregate production process with different geometric properties in the light fraction separator. *Materials* 12 (15) (2022) 4046, <https://doi.org/10.3390/ma15124046>.
- [11] Bartucca M.L., Cerri M., Del Buono D., Forni C.: Use of biostimulants as a new approach for the improvement of phytoremediation performance – a review. *Plants* 11 (2022) 1946, <https://doi.org/10.3390/plants11151946>.
- [12] Radziemska M., Bęś A., Gusiatiński Z.M. et al.: Successful outcome of phytostabilization in Cr(VI) Contaminated soils amended with alkalizing additives. *IJERPH* 17 (2020) 6073, <https://doi.org/10.3390/ijerph17176073>.
- [13] Radziemska M.: Study of applying naturally occurring mineral sorbents of Poland (dolomite halloysite, chalcedonite) for aided phytostabilization of soil polluted with heavy metals. *CATENA* 163 (2018) 123–129, <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.12.015>.
- [14] Naziemiec Z., Pichniarczyk P., Saramak D.: Current issues of processing and industrial utilization of chalcedonite 1 (18) (2017) 89–96.
- [15] Michel M.: A study of application of chalcedonite as a manganese dioxide carrier. *Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW Land Reclamation* 44 (2012) 63–73, <https://doi.org/10.2478/v10060-011-0063-z>.
- [16] Gawenda T., Krawczykowski D., Krawczykowska A. et al.: Application of dynamic analysis methods into assessment of geometric properties of chalcedonite aggregates obtained by means of gravitational upgrading operations. *Minerals* 10 (2020) 180, <https://doi.org/10.3390/min10020180>.
- [17] Antosik A.K., Makuch E., Gziut K.: Influence of modified attapulgite on silicone pressure-sensitive adhesives properties. *J. Polym. Res.* 29 (2020) 135, <https://doi.org/10.1007/s10965-022-02981-z>.
- [18] Jiokeng S.L.Z., Dongmo L.M., Ymélé E. et al.: Sensitive stripping voltammetry detection of Pb(II) at a glassy carbon electrode modified with an amino-functionalized attapulgite. *Sens. Actuators B Chem.* 242 (2017) 1027–1034. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.150>.
- [19] Magheer A., Etienne M., Tertiş M. et al.: Clay-mesoporous silica composite films generated by electro-assisted self-assembly. *Electrochimica Acta* 112 (2013) 333–341, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.119>.
- [20] Mahdavi R., Talesh S.S.A.: Effects of amine (APTES) and thiol (MPTMS) silanes-functionalized ZnO NPs on the structural, morphological and, selective sonophotocatalysis of mixed pollutants. Box-Behnken design (BBD). *J. Alloys Compd.* 896 (2022) 163121, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163121>.
- [21] Shirshahi V., Soltani M.: Solid silica nanoparticles. Applications in molecular imaging. *Solid silica NPs in molecular imaging. Contrast Media Mol. I.* 10 (2015) 1–17, <https://doi.org/10.1002/cmmi.1611>.
- [22] Ahangaran F., Navarchian A.H.: Recent advances in chemical surface modification of metal oxide nanoparticles with silane coupling agents. A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 286 (2020) 102298, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102298>.
- [23] Lee B., Kim Y., Lee H., Yi J.: Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents. *Micropor. Mesopor. Mater.* 50 (2001) 77–90, [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00437-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00437-1).
- [24] Mákóvá V., Holubová B., Krabicová I. et al.: Hybrid organosilane fibrous materials and their contribution to modern science. *Polymer* 228 (2021) 123862, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123862>.
- [25] Sawicka B., Ziarati P., Behemanesh M., Skiba D., Adom D.: Plants sources of vitamins against SARS-CoV-2. In *Drug Discovery Update*, vol. 2 (2022) 147–170, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95574-4.00011-1>.
- [26] Hoque M.: A review on different dietary sources of important vitamins and electrolytes. *Int. J. Res. Publ. Rev.* 4 (2023) 731–736, <https://doi.org/10.55248/gengpi.4.823.50408>.
- [27] Ghanshyam V.J., Hasmukh A.P., Bhavesh D.K., Hari C.B.: Montmorillonite intercalated with vitamin B1 as drug carrier. *Appl. Clay Sci.* 45 (2009) 248–253, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.06.001>.
- [28] Singh R., Ganaie S.A., Singh A.: Vitamin B1: A versatile organocatalyst for organic synthesis 4 (2017) 81–103, <https://doi.org/10.2174/2213337204666170824163521>.
- [29] Mallakpour S., Khani Z.: Fabrication of Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites Having Different Contents of Modified SiO₂ by Vitamin B1 as Biosafe and Novel Coupling Agent to Improve Mechanical and Thermal Properties. *Polymer Composites*. 39.S3 (2018): E1589-E1597, DOI 10.1002/pc.
- [30] Wang C., Song S., Yang Z. et al.: Hydrophobic modification of castor oil-based polyurethane coated fertilizer to improve the controlled release of nutrient with polysiloxane and halloysite. *Progress in Organic Coatings* 165 (2022) 106756, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106756>.

PAMIĘTAJ O PRENUMERACIE INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ!

on-line na www.sigma-not.pl lub prenumerata@sigma-not.pl, i materialowa@sigma-not.pl

*Lyocell type modified and functional cellulose fibers***Modyfikowane i funkcjonalne włókna celulozowe typu Lyocell****EMILIA ŚMIECHOWICZ****ORCID: 0000-0002-5716-6234**

Katedra Inżynierii Mechanicznej, Informatyki Technicznej i Chemii Materiałów Polimerowych,
Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów,
Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116 90-924 Łódź, tel.: +48 504-459-320
e-mail: emilia.smiechowicz@p.lodz.pl

The review, with 27 refs., of the preparation of special man-made cellulose fibers of the Lyocell type. The aim of the publication was to show the diversity of ways of giving cellulose fibers a functional character and the possibilities of using Lyocell fibers in various areas of human life, as well as to discuss examples of special Lyocell fibers.

Keywords: special cellulose fibers, functional cellulose fibers, Lyocell

Przegląd literaturowy dotyczący otrzymywania specjalnych sztucznych włókien celulozowych typu Lyocell. Celem publikacji było przedstawienie różnorodności w kierunku nadawania włóknom celulozowym funkcjonalnego charakteru i możliwości wykorzystania włókien Lyocell w różnych dziedzinach ludzkiego życia oraz omówienie przykładów specjalnych włókien Lyocell.

Słowa kluczowe: special cellulose fibers, functional cellulose fibers, Lyocell

1. WSTĘP

W ciągu ostatnich dekad wiedza i doświadczenie w zakresie produkcji włókien, szczególnie włókien regenerowanych, ogromnie się rozwinęły i nadal wzrastają w niezwykłym tempie. Pod koniec XXI w. wyprodukowano wiele różnych włókien i specjalnych materiałów włókienniczych, które mogą być wykorzystywane w wielu dziedzinach naszego życia. W świecie uprzemysłowionym zapotrzebowanie na nowoczesne i funkcjonalne materiały włókiennicze jest coraz większe. Włókna i materiały włókiennicze nie mają odpowiednika w innych materiałach pod względem masy, metod produkcji, efektywnego ich wykorzystania i ekonomii. W związku z tym cały czas zwiększa się zapotrzebowanie na rozwój, nowe pomysły i wiedzę w dziedzinie nauki o włóknach, szczególnie w tematyce włókien specjalnych i funkcjonalnych. Prowadzone są badania nad nowymi rozwiązaniami technologicznymi w obszarze nauki o włóknach, logicznym zrozumieniem i aktualnymi technikami i metodami produkcyjnymi włókien specjalnych. Aspiracje te zostały osiągnięte przez wielu naukowców i badaczy, dzięki którym wynaleziono różne innowacyjne funkcjonalne włókna. Przeglądając literaturę w zakresie tematyki włókien specjalnych/innowacyjnych, można powiedzieć, że nawet przyszłe prognozy zostały osiągnięte na poziomie laboratoryjnym i przemysłowym, głównie w odniesieniu do wysokowydajnych włókien w skali nano, co było wynikiem szybkiego rozwoju nanotechnologii. Niezwykle przydatna okazała się szeroko rozumiana

interdyscyplinarność, połączenie nauki o włóknach z inżynierią materiałową oraz chemiczną, a także wcześniej wspomnianą nanotechnologią. Ta ostatnia, z uwagi na wprowadzenie nanometrycznych wymiarów, umożliwiła uzyskiwanie większej powierzchni czynnej działania innowacyjnych materiałów włókienniczych. W ostatnich latach nanotechnologia odgrywa ważną rolę w projektowaniu inteligentnych tkanin. Nanomateriały zastosowano w celu uzyskiwania w tekstyliach i odzieży np. właściwości przeciwdrobnoustrojowych, odporności na promieniowanie ultrafioletowe, przewodnictwa elektrycznego, właściwości optycznych, hydrofobowych czy zmniejszających palność [1–4].

Obecnie obserwuje się rosnące zapotrzebowanie na tekstylia określane mianem inteligentnych. W rozwój tego typu tekstyliów zaangażowały się trzy pokolenia. Inteligentne tekstylia pierwszej generacji, czyli „pasywne”, to takie, które wyczuwają zmiany w otoczeniu, ale nie potrafią w odpowiedzi dostosować swoich właściwości; innymi słowy są to takie tekstylia, które tylko odczuwają bodźce zewnętrzne. Do grupy tekstyliów pasywnych zaliczamy np. tkaniny pokryte różnymi nanocząstkami tlenu metalu, ubrania odporne na podczerwień/UV czy tkaniny bawełniane impregnowane nanocząstkami srebra posiadające właściwości antybakteryjne. Inteligentne tekstylia drugiej generacji, czyli „aktywne”, obejmują tkaniny, które najpierw odbierają zmiany lub bodźce z otoczenia, a następnie odpowiednio na nie reagują. Przykładami są tekstylia termochromowe, które reagują na zmiany temperatury poprzez zmianę koloru, i tekstylia z pamięcią

kształtu (typu *shape memory materials*), które mogą reagować na odkształcenia mechaniczne. Aktywne tekstylia trzeciej generacji, zwane także „superinteligentnymi”, to takie, które odczuwają i reagują na bodźce zewnętrzne, a także adaptują się do środowiska zewnętrznego. Tekstylia superinteligentne są zintegrowane z miękką i inteligentną elektroniką, obejmującą czujniki, gadżety optyczne, nanogeneratory i urządzenia magazynujące energię (np. elektronika umieszczona na ciele może umożliwiać wykrywanie różnych substancji zanieczyszczających, chorób lub zagrożeń). Ponadto atrakcyjne urządzenia optyczne na inteligentnym materiale tekstylnym mogą być wspierane przez nanogeneratory i urządzenia magazynujące energię [4, 5].

Obecnie można zauważyć, że kluczową rolę zaczyna odgrywać nacisk na zrównoważony rozwój, który niesie za sobą brak negatywnego wpływu na człowieka i środowisko. Z tego względu nieustannie wzrasta zapotrzebowanie na włókna biodegradowalne. Jednym z takich włókien są włókna celulozowe typu Lyocell, które posiadają właściwości pod wieloma względami podobne do włókien wiskozowych, a jednocześnie wyróżniają się miękkością, zdolnością do układania czy trwałością wymiarową i trwałością koloru. Włókna Lyocell są włóknami zapewniającymi komfort fizjologiczny, skutecznie absorbują wilgoć i są niezwykle delikatne dla skóry, co stanowi dobrą alternatywę dla włókien wykorzystywanych do produkcji odzieży sportowej [6].

Niepodważalne zalety włókien celulozowych typu Lyocell sprawiają, że mogą być one wykorzystywane zarówno w mieszankach z innymi włóknami, jak i modyfikacji w kierunku nadawania im nowych, specjalnych właściwości.

Celem artykułu było przedstawienie kierunków nadawania włóknom celulozowym funkcjonalnego charakteru, a także pokazanie możliwości wykorzystania włókien typu Lyocell w różnych dziedzinach życia.

2. METODY MODYFIKACJI WŁÓKIEŃ CELULOZOWYCH TYPU LYOCCELL

Niekwestionowaną zaletą procesu otrzymywania włókien celulozowych w wyniku oczyszczania i rozpuszczania celulozy za pomocą *N*-tlenku *N*-metylomorfoliny (metoda NMMO) jest elastyczność tej metody, która stwarza możliwość funkcjonalizacji włókien i otrzymywania włókien specjalnych. Przykładami modyfikowanych włókien Lyocell są włókna otrzymywane jako sensory temperatury, światła, wskaźniki pH, a także włókna termochromowe, pochłaniające i rozpraszające promieniowanie UV czy włókna biologicznie czynne (antybakteryjne, antygrzybiczne oraz dezodorujące) [7].

Modyfikacja włókien celulozowych typu Lyocell może przebiegać wg trzech sposobów.

2.1. DOBÓR SUROWCA I ZMIANA PARAMETRÓW FORMOWANIA WŁÓKIEŃ

Włókna Lyocell są zwykle wykonane z surowców celulozowych różnego pochodzenia, takich jak np. pulpa celulozowa pozyskiwana z drewna eukaliptusa, świerkowego czy bambusa

[8]. Innym źródłem celulozy do wytwarzania włókien Lyocell są konopie, których uprawy są uważane za przyjazne dla środowiska, wymagają mniej wody, nawozów, pestycydów i herbicydów niż inne rośliny uprawne [9, 10]. W zależności od pochodzenia masy celulozowej otrzymane włókna Lyocell mogą różnić się np. podstawowymi parametrami mechanicznymi lub zwiększoną tendencją do fibrylizacji. Tworzenie się włókien zachodzi w procesie formowania metodą sucho-moką, przy czym oprócz właściwości płynu przędzalniczego (średni stopień polimeryzacji i stężenie celulozy, temperatura procesu rozpuszczania, zastosowane modyfikatory), również kilka czynników fizycznych procesu formowania włókien (np. wymiary dyszy i szczeliny powietrznej, stopień rozciągu, prędkość odbioru włókien) wpływają na proces kształtowania i końcowe właściwości włókien [11].

2.2. WPROWADZANIE MODYFIKATORA DO PŁYNU PRZĘDZALNICZEGO

Ten sposób modyfikacji włókien Lyocell polega na zamknięciu (okluzji) modyfikatora wewnątrz matrycy włókna celulozowego. Wprowadzenie substancji modyfikującej do wnętrza włókna utrudnia uwalnianie modyfikatora na zewnątrz włókien pod wpływem procesów użytkowania czy prania. Modyfikator może być wprowadzany do tworzywa włókna w dowolnej fazie procesu otrzymywania roztworu przędzalniczego [12].

2.3. OBRÓBKA WYKOŃCZALNICZA WŁÓKIEŃ

Obróbka powierzchniowa włókien polega na nadawaniu włóknom Lyocell właściwości specjalnych poprzez nanoszenie na nie powłok ze specjalnymi związkami chemicznymi, np. włókna Lyocell o obniżonej palności [13]. Obróbka wykończalnicza ma wiele zalet, takich jak m.in. prostota, elastyczność, niski koszt i wygoda. Jednak trwałość modyfikacji może stanowić problem. Nanoszenie na powierzchnię włókien modyfikatorów, głównie w postaci roztworów wodnych, zwiększa ryzyko niekontrolowanego usuwania środków funkcjonalnych z powierzchni włókien podczas procesu prania [14].

3. PRZYKŁADY WŁÓKIEŃ SPECJALNYCH I FUNKCYONALNYCH TYPU LYOCCELL

Przegląd literatury w tematyce włókien specjalnych, w tym także modyfikowanych włókien celulozowych typu Lyocell, pokazuje niezwykle zainteresowanie naukowców i przedsiębiorców tematyką celulozowych włókien funkcjonalnych, mających zwiększać standard życia w różnych jego aspektach. Obecnie wśród najczęściej otrzymywanych i badanych celulozowych włókien specjalnych można wymienić np. włókna bioaktywne, z obniżoną palnością, termoaktywne czy luminescencyjne.

Włókna celulozowe należą do jednych z najważniejszych prekursorów do otrzymywania włókien węglowych. Wynika to przede wszystkim z ich unikalnych właściwości, w tym głównie małej zawartości jonów metali, a także z nieskomplikowanego procesu

ich produkcji. Struktura krystaliczna włókien węglowych na bazie celulozy wpływa na niższy współczynnik przewodzenia ciepła i zapewnia wykonanym materiałom włókienniczym doskonałą izolację termiczną. Materiały włókiennicze wykonane z włókien węglowych na bazie celulozy mogą być stosowane w różnych dziedzinach, w tym m.in. w lotnictwie i kosmonautyce. Z uwagi na to, że włókna węglowe na bazie celulozy charakteryzują się dobrą biokompatybilnością, mogą być także stosowane w medycynie [15]. Peng i współpr. [16] w swoich badaniach zastosowali włókna Lyocell jako prekursor włókien węglowych. Autorzy zbadali i porównali właściwości mechaniczne i strukturę morfologiczną otrzymanych prekursorowych włókien Lyocell z prekursorowymi włóknami rayon, produkowanymi z celulozy regenerowanej. Przeprowadzone badania pokazały, że włókna Lyocell mają większą wytrzymałość na rozciąganie, większy moduł sprężystości, a także lepszą stabilność termiczną w porównaniu z włóknami rayon. Badania strukturalne włókien prekursorowych z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wykazały, że włókna Lyocell mają okrągły przekrój poprzeczny włókien oraz niewielką ilość defektów strukturalnych, podczas gdy włókna rayon charakteryzowały się owalnym przekrojem z wieloma defektami strukturalnymi. Szerokokątowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (WAXD) pozwoliła na porównanie krystaliczności włókien i wskazała, że prekursorowe włókna Lyocell mają wyższy stopień krystaliczności w porównaniu z prekursorowymi włóknami rayon. Lepsze właściwości mechaniczne i termiczne włókien węglowych na bazie prekursorowych włókien Lyocell pozwoliły stwierdzić, że włókna Lyocell są lepszymi prekursorami włókien węglowych niż włókna rayon.

Zhang i współpracownicy [17] podjęli próby wzmacniania włókna Lyocell poprzez silną interakcję między małymi cząstkami biomasy i polimerowymi sieciami łańcuchów celulozy. Cząsteczki naringiny z zielonej biomasy zawierające struktury hydroksylowe fenoli zostały wprowadzone do układu NMMO w celu produkcji włókna Lyocell, a racjonalne rozmieszczenie łańcuchów cząsteczkowych naringiny i celulozy było precyzyjnie kontrolowane poprzez proces formowania włókien metodą przędzenia na metodą sucho-mokrą z rozciąganiem włókna na mokro. Dzięki oddziaływaniu silnego wiązania wodorowego między cząsteczkami naringiny i celulozy, wytrzymałość, twardość i moduł Younga uzyskanych włókien kompozytowych osiągnęły wartości wyższe o odpowiednio 86,96; 44,86 i 48,97% w porównaniu ze standardowymi włóknami Lyocell. Naukowcy przyczynili się do produkcji włókien Lyocell o lepszych właściwościach mechanicznych, a także do zmniejszenia tendencji do fibrylacji włókien.

Liu i współpr. [13] przeprowadził reakcję kwasu fitynowego z mocznikiem i otrzymali nowatorski, odnawialny i ekologiczny środek zmniejszający palność włókien, który zawierał fosfor i pierwiastki azotowe (PAA). Autorzy zastosowali modyfikację włókien celulozowych w kierunku nadania im trwałych, trudnopalnych właściwości, stosując PAA jako środek nanoszony na powierzchnię włókien Lyocell. Wartość wskaźnika palności (LOI) włókien Lyocell wykończonych PAA wzrosła do 39,2% i wynosiła 29,7% po 30 cyklach prania. Wykończenie włókien związkiem

PAA zawierającym dużą zawartość pierwiastków fosforowych i azotowych stanowi nowy rodzaj trwałego, bezhalogenowego, bezformaldehadowego i ekologicznego systemu uzyskiwania trwałych ognioodpornych włókien Lyocell. Innym rodzajem nowatorskiego środka zmniejszającego palność włókien Lyocell był związek na bazie witaminy B6 pozyskanej z biomasy, który otrzymali Su i współpr. [18]. Środek ten uzyskano w wyniku syntezy soli amonowej estru kwasu fosforowego pirydoksyny (ASPPEA). LOI tkanin z udziałem włókien Lyocell modyfikowanych środkiem ASPPEA wzrósł do 48,3%, przy czym wartość LOI po 450 min prania utrzymała się na poziomie 30,8%. Przedstawione badania wykazały możliwość opracowania skutecznego wykończenia włókien Lyocell w kierunku nadania im ognioodporności.

Oprócz braku ognioodporności włókna celulozowe typu Lyocell charakteryzują się zwiększoną tendencją do fibrylacji, co ogranicza dalsze wykorzystywanie włókien. Su i współpr. [19] opracowali obróbkę skoagulowanych włókien podczas procesu ich formowania, która miała na celu nadanie włóknom zarówno właściwości zmniejszających palność, jak i zapobiegających fibrylacji. Modyfikację włókien przeprowadzono, stosując kwas butanotetrakarboksylowy (BTCA) jako środek sieciujący i *N*-hydroksymetylo-3-(dimetoksyfosforylo)propionamid (Provatex CP) jako środek zmniejszający palność. Zastosowana obróbka pozwoliła na efektywne przeprowadzenie procesu sieciowania pomiędzy związkiem funkcjonalnym a łańcuchem polimerowym podczas procesu formowania włókien i otrzymanie włókien Lyocell mających jednocześnie doskonałe właściwości ognioodporne i przeciwfibrylacyjne.

Nieustanna obserwacja natury, w tym włókien naturalnych i ich niekwestionowanych zalet, sprawiła, że naukowcy starają się naśladować naturę. W przypadku włókien naturalnych jedną z cech charakterystycznych jest ich indywidualny, przypisany danemu rodzajowi kształt przekroju poprzecznego, który jak się okazało odbiega od przekroju kołowego, typowego dla włókien syntetycznych i sztucznych. Kształt przekroju poprzecznego jest jedną z najważniejszych cech morfologicznych włókien [20]. Włókna o niekołowym przekroju wykazują właściwości inne niż właściwości włókien o okrągłym przekroju, w tym połysk, miękkość, współczynnik tarcia, odczucie komfortu fizjologicznego, właściwości barwiące, mechacenie się i masa liniowa włókien [10]. Obecnie wszystkie dostępne w handlu włókna Lyocell mają przekrój kołowy. Zhang i współpr. [21] otrzymali włókna Lyocell o różnym kształcie przekroju poprzecznego w celu poprawy ich funkcjonalności, otwierając tym samym szersze perspektywy w zakresie otrzymywania nowych tekstyliów i kompozytów we włókiennictwie. Autorzy zastosowali w tym celu dysze przędzalnice z otworami dyszowymi okrągłymi (O-Lyocell), w kształcie litery H (H-Lyocell) i w kształcie litery Y (Y-Lyocell). Obrazy SEM włókien wykazywały przekroje poprzeczne w kształcie trójkątnym (Y-Lyocell) oraz zbliżonym do „kości psa” (H-Lyocell). Przeprowadzone badania profilowanych włókien Lyocell wykazały podobne właściwości wytrzymałości na rozciąganie, a także delikatność w porównaniu z włóknami Lyocell o klasycznym sferycznym kształcie przekroju poprzecznego. Zaobserwowano jednak zalety

zmiany kształtu poprzecznego włókien pod względem połysku, właściwości barwiących i transportu wilgoci włókien Lyocell. Kształt poprzeczny włókien H-Lyocell spowodował wzrost szybkości sorpcji i szybkości wchłaniania barwnika do włókna (najwyższy stopień wybarwienia włókien (wyczerpania barwnika)) oraz utrwalania barwnika. Natomiast kształt poprzeczny włókien Y-Lyocell przyczynił się do zwiększenia połysku włókien oraz stopnia pochłaniania wilgoci.

Z uwagi na stale rosnącą potrzebę zabezpieczania dokumentów, odzieży i opakowań przed fałszowaniem naukowcy opracowują włókna i materiały włókiennicze, które zapobiegałyby podrobieniu wysokiej klasy produktów na różnych rynkach światowych. Grupa naukowców po kierunku Szczeszak [22] opracowała nowatorskie dwuzakresowe luminescencyjne włókna celulozowe typu Lyocell zapobiegające podrobieniu. Włókna celulozowe wytworzono poprzez wprowadzenie do matrycy celulozowej nanocząstek domieszkowanych lantanowcami typu skórka-rdzeń $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}@\beta\text{-NaYF}_4$. Włókna wykazywały jasnozieloną lub żółtawą emisję konwersji w górę po wzbudzeniu dwuzakresowym promieniowaniem lasera NIR o długości fali 975 nm lub 1532 nm. Włókna wprowadzono do masy papierniczej tworzącej papier luminescencyjny jako dowód koncepcji wielomodalnej ochrony dokumentów. Otrzymane włókna luminescencyjne mają znaczny potencjał zastosowania jako materiały kompozytowe zapobiegające podrobieniu o doskonałych parametrach, które są bardzo trudne do naśladowania lub skopiowania, zapewniając bardzo wysoki poziom bezpieczeństwa.

W dobie narastającego zagrożenia epidemicznego spowodowanego bardzo szybką ewolucją zagrożeń patogenami chorobotwórczymi istnieje duży popyt na tekstylia bioaktywne. Z tego względu opracowywanie wysokiej jakości bioaktywnych ochronnych materiałów włókienniczych stanowi istotny kierunek w rozwoju specjalnych włókien i tekstyliów. Z uwagi na to, że włókna celulozowe typu Lyocell same w sobie nie wykazują właściwości antybakteryjnych, ich zastosowanie w obszarze ochrony zdrowia i medycyny jest ograniczone. Wiele zalet włókien Lyocell, w tym biodegradowalność oraz podobieństwo do włókien naturalnych, predysponuje je do wykorzystywania do celów higienicznych i medycznych. Modyfikację bioaktywną włókien celulozowych można przeprowadzić poprzez zastosowanie: (i) obróbki fizycznej (wprowadzając związki biologicznie czynne do roztworu przedzalniczego), (ii) obróbki chemicznej (poprzez reakcję grup funkcyjnych związków z tworzywem włókna, prowadząc procesy szczepienia lub sieciowania), oraz (iii) obróbki końcowej (stosując związki antybakteryjne i osadzając je na powierzchni włókien poprzez procesy fizycznego powlekania czy impregnacji). Jednym z obecnie najczęściej stosowanych środków antybakteryjnych są nanocząstki srebra. Duże zainteresowanie nanocząstkami srebra wynika przede wszystkim z ich zdolności do dezaktywacji szerokiego spektrum bakterii oraz stosunkowo bezpiecznego charakteru w kontakcie ze skórą człowieka [14, 23]. Śmiechowicz i wsp. [24] otrzymali nanokompozytowe antybakteryjne włókna Lyocell modyfikowane nanocząstkami srebra i nanokrzemionką, które zostały zamknięte w matrycy celulozowej włókien. Nanocząst-

ki srebra zostały wygenerowane poprzez chemiczną redukcję azotanu srebra (AgNO_3) w 50-proc. wodnym roztworze NMMO, który zastosowano jednocześnie jako bezpośredni rozpuszczalnik masy celulozowej stosowanej do produkcji włókien Lyocell. Z uwagi na potencjalne zastosowania medyczne otrzymanych włókien głównym celem przeprowadzonych badań było uzyskanie włókien biologicznie czynnych, które będą całkowicie bezpieczne w kontakcie z tkankami ludzkimi. Autorzy, oprócz szczegółowej analizy podstawowych parametrów fizycznych nanocząstek oraz podstawowych właściwości włókien, przeprowadzili, istotne z punktu widzenia potencjalnych zastosowań medycznych, testy aktywności antybakteryjnej oraz cytotoksyczności nanocząstek srebra zamkniętych we włóknach. Przeprowadzone badania potwierdziły, że włókna wykazują działanie antybakteryjne oraz nie wykazują działania cytotoksycznego wobec komórek ludzkich i nadają się do celów medycznych. Grupa naukowców pod kierunkiem Śmiechowicz [25] otrzymała również antybakteryjne włókna Lyocell z nanokrzemionką z immobilizowanymi nanocząstkami srebra. Z wytypowanych włókien wykazujących właściwości antybakteryjne otrzymano struktury dziane z przeznaczeniem na potencjalne bioaktywne rękawice ochronne. Zbadano parametry strukturalne i fizyczne wytworzonych dzianin. Badania podstawowych parametrów strukturalnych i fizycznych dzianin nie wykazały, aby nanomodyfikator zastosowany we włóknach wpływał znacząco na ich właściwości fizyczne. Ponadto wyniki badań przepuszczalności pary wodnej, odporności na przecięcie oraz pH w odniesieniu do interesujących autorów właściwości funkcjonalnych i ochronnych oraz komfortu użytkownika wykazały, że otrzymane dzianiny mogą znaleźć zastosowanie w produkcji bioaktywnych rękawic ochronnych [26]. W ostatnim czasie Wang i wsp. [27] również zmodyfikowali włókna celulozowe typu Lyocell, dodając do włókien nanotlenek cynku w trakcie procesu ich formowania metodą sucho-mokrą. Z otrzymanej z włókien przedży autorzy wytworzyli dzianinę o działaniu antybakteryjnym. Wyniki badań właściwości fizyczno-mechanicznych modyfikowanej dzianiny wykazały, że charakteryzuje się ona lepszą odpornością na zużycie, większym stopniem bieli, a jej wytrzymałość na rozerwanie spada o ok. 20% w porównaniu z dzianiną bez modyfikacji. Struktura dziana z przedży z włókien Lyocell modyfikowanych ZnO wykazuje dobre i długotrwałe działanie bioaktywne, a skuteczność antybakteryjna wobec *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli* może osiągnąć 97%. Autorzy przeprowadzili także eksperyment z barwieniem dzianin i wykazali, że stopień barwienia dzianin z przedży Lyocell z nanotlenkiem cynku jest mniejszy niż w przypadku dzianin odniesienia z niemodyfikowanej przedży Lyocell. Z tego względu autorzy podkreślili, że w produkcji przemysłowej dzianin modyfikowanych ilość barwnika należy odpowiednio zwiększyć, aby uzyskać zadowalającą głębię barwy.

4. PODSUMOWANIE

Naturalne pochodzenie włókien celulozowych typu Lyocell, a co za tym idzie właściwości zbliżone do włókien naturalnych, szczególnie włókien bawełny, przyczyniają się do zapewnienia

użytkownikowi niezwykle cennego komfortu naturalnego [6]. Z tego względu włókna Lyocell cieszą się coraz większym zainteresowaniem i popularnością. Wartość dodaną stanowi możliwość funkcjonalizacji włókien Lyocell już na etapie ich produkcji, na co pozwala zastosowanie metody NMMO otrzymywania włókien i zamknięcie modyfikatora w matrycy włókien, a także naniesienie go na powierzchnię włókien w czasie ich obróbki wykończalniczej.

Na podstawie zaprezentowanego w artykule przeglądu literatury można stwierdzić spełnienie wyznaczonego celu niniejszej publikacji, który zakładał przedstawienie różnokierunkowego zakresu funkcjonalizacji włókien celulozowych typu Lyocell, a tym samym możliwości wykorzystywania włókien w różnych obszarach życia. W publikacji pokazano przykłady innowacyjnych metod uszlachetniania i funkcjonalizacji włókien, które z pewnością przyczyniają się do poprawy jakości życia, np. w ochronie indywidualnej przed niebezpiecznymi dla zdrowia patogenami chorobotwórczymi, czy zabezpieczeniu wysokiej klasy produktów przed fałszerstwem. Przedstawione wybrane przykłady specjalnych i zarazem funkcjonalnych włókien celulozowych pokazują niezwykle szeroką skalę zapotrzebowania na interaktywne wyroby włókiennicze, które podnoszą standard życia w XXI w.

LITERATURA

- [1] Baye B., Tesfaye T.: The new generation fibers: A review of high performance and specialty fibers. *Polym. Bull.* 79 (2022) 9221–9235.
- [2] Sunanda M., Charan Rath Ch., Das A.P.: Marine microfiber pollution: A review on present status and future challenges. *Mar. Pollut. Bull.* 140 (2019) 188–197.
- [3] Yanagisawa H., Wagenseil J.: Elastic fibers and biomechanics of the aorta: Insights from mouse studies. *Matrix Biol.* 85 (2020) 160–172.
- [4] Shah M.A., Pirzada B.M., Price G., Shiburu A.L., Qurashi A.: Applications of nanotechnology in smart textile industry: A critical review. *J. Adv. Res.* 38 (2022) 55–75.
- [5] Yetisen A.K., Qu H., Manbachi A., Butt H., Dokmeci M.R., Hinestroza J.P., Skorobogatyi M., Khademhosseini A., Yun S.H.: Nanotechnology in textiles. *ACS Nano* 10.3 (2016) 3042–3068.
- [6] Śmiechowicz E.: Włókna celulozowe typu Lyocell. *Przegląd Włókienniczy. Włókno Odzież Skóra* 2 (2023) 28–31.
- [7] Łaskiewicz B., Koszewska M., Malinowska-Olszowy M.: Rynek włókien celulozowych o właściwościach specjalnych w Polsce i na świecie. *Analiza marketingowa*. Wyd. Politechniki Łódzkiej. Łódź (2008).
- [8] Yang G., Zhang Y., Shao H., Hu X.: A comparative study of bamboo Lyocell fiber and other regenerated cellulose fibers 2nd ICC 2007. Tokyo, Japan, October 25–29, 2007. *Holzforchung* 1 (63) (2009) 18–22.
- [9] Paulitz J., Sigmund I., Kosan B., Meister F.: Lyocell fibers for textile processing derived from organically grown hemp. *Procedia Eng.* 200 (2017) 260–268.
- [10] Degenstein L.M., King D., Lawson L., Chute W., Dolez P. I.: Novel Lyocell fibre from Alberta-grown hemp. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 1266 (1) (2023) 012018.
- [11] Fink H.P., Weigel P., Purz H.J., Ganster J.: Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions. *Prog. Polym. Sci.* 26 (9) (2001) 1473–1524.
- [12] Kulpiński P.: Nowe generacje włókien celulozowych. *Zeszyty Naukowe. Rozprawy Naukowe/Politechnika Łódzka* 355 (2007) 3–154.
- [13] Liu X.-H., Zhang Q.-Y., Cheng B.-W., Ren Y.-L., Zhang Y.-G., Ding C.: Durable flame retardant cellulosic fibers modified with novel, facile and efficient phytic acid-based finishing agent. *Cellulose* 25 (2018) 799–811.
- [14] Edgar K.J., Zhang H.: Antibacterial modification of Lyocell fiber: A review. *Carbohydr. Polym.* 250 (2020) 116932.
- [15] Donnet J.B., Bansal R.C. (red.): *Carbon fibers*, 2nd edition. Marcel Dekker. New York (1990).
- [16] Peng S., Huili S., Xuechao H.: Lyocell fibers as the precursor of carbon fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 90.7 (2003) 1941–1947.
- [17] Zhang S., He H., Jiang Y.: A strategy for introducing biomass naringin molecules into regenerated cellulose fibers: Construction of both low fibrillation tendency and high strength lyocell fibers. *Ind. Crops Prod.* 218 (2024) 118989.
- [18] Su X., Cheng C., Zheng Y., Liu X., Ren Y., He J., Lin S., Cheng B.: A novel biomass vitamin B6-based flame retardant for lyocell fibers. *Cellulose* 28 (2021) 3201–3214.
- [19] Su H., Wang T., Zhang Y., Zhang Y., Wang H.: Flame-retardant anti-fibrillation Lyocell fibers prepared by online-treatment of coagulated filament. *Cellulose* 31 (2) (2024) 1279–1293.
- [20] Karaca E., Ozcelik F.: Influence of the Cross-sectional Shape on the Structure and Properties of Polyester Fibers. *Journal of Applied Polymer Science* 103.4 (2007) 2615–2621.
- [21] Zhang H., Shen Y., Edgar K.J., Yang G., S. Huili: Influence of cross-section shape on structure and properties of Lyocell fibers. *Cellulose* 28 (2021) 1191–1201.
- [22] Szczeszak A., Skwierczyńska M., Przybylska D., Runowski M., Śmiechowicz E., Erdman A., Ivashchenko O., Grzyb T., Kulpiński P., Olejnik K.: Functionalization of cellulose fibers and paper with lanthanide-based luminescent core/shell nanoparticles providing 3-level protection for advanced anti-counterfeiting purposes. *Mater. Des.* 218 (2022) 110684.
- [23] Marin S., Vlasceanu G.M., Tiplea R.E., Bucur I.R., Lemnaru M., Marin M.M., Grumezescu A.M.: Applications and toxicity of silver nanoparticles: A recent review. *Curr. Top. Med. Chem.* 15(16) (2015) 1596–1604.
- [24] Śmiechowicz E., Niekraszewicz B., Kulpinski P., Dzitko K.: Antibacterial composite cellulose fibers modified with silver nanoparticles and nanosilica. *Cellulose* 25 (2018) 3499–3517.
- [25] Śmiechowicz E., Niekraszewicz B., Strzelinska M., Zielecka M.: Antibacterial fibers containing nanosilica with immobilized silver nanoparticles. *Autex Res. J.* 20 (4) (2020) 441–448.
- [26] Śmiechowicz E., Niekraszewicz B., Klonowska M., Strzelinska M., Irzmańska E., Litwicka N.: Knitted structures made of antibacterial fibers intended for protective gloves. *materials* 16(23) (2023) 7276. *Materials* 16 (23) (2023) 7276.
- [27] Wang X., Wang S., Li Y., Jin X., Dong C.: Preparation and properties of low fibrillated antibacterial Lyocell fiber. *Arab. J. Chem.* 17 (4) (2024) 105658.

Wet grinding effect on the release of phosphate grains and gangue mineral grains of phosphate ores from the Djebel Onk deposit

Wpływ mielenia na mokro na uwalnianie ziaren fosforanów i ziaren minerałów płonnych rud fosforanowych ze złoża Djebel Onk

ASSIA BOUTEMEDJET¹**IBTISSEM ZERIRI³****WAHIDA KHERFANE⁴****MEHMET SABRI CELIK⁶****ABDELLALI BOUZENZANA⁷**

ORCID: 0009-0007-4644-3914

ORCID: 0009-0006-5247-8841

ORCID: 0009-0000-3483-7800

ORCID: 0000-0002-0157-7018

ORCID: 0000-0003-0440-9471

TOURKIA TAHRI²**ZOHIR MEKTI¹****ELFAHEM SAKHER^{3,5}****NACER BEZZI²****AISSA BENSELHOUB^{3,*}**

ORCID: 0000-0002-3953-9914

ORCID: 0000-0002-6153-7026

ORCID: 0000-0002-0235-2873

ORCID: 0000-0002-5343-5089

ORCID: 0000-0001-5891-2860

¹Laboratory of Mining Resources Valorization and Environment (LAVAMINE), Badji Mokhtar University, Annaba, Algeria;²Laboratory of Materials Technology and Process Engineering (LTMGP), Abderahmane Mira University, Bejaia, Algeria;³Environmental Research Center (C.R.E); Annaba, Algeria;⁴Laboratory of Soil and Hydraulic, Department of Hydraulic, Badji Mokhtar University, Annaba, Algeria;⁵Energy Environment and Information System (LEEIS), Department of Material Science, Faculty of Science and Technology,

African University Ahmed Draia, Adrar, Algeria;

⁶Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey;⁷Mining Laboratory, Department of Mining and Geotechnics, Mining Institute, Larbi Tebessi University, Tebessa, Algeria

*e-mail: benselhoub@yahoo.fr

The influence of grinding on the chemical and mineralogical characteristics of the ore of phosphate from the Djebel Onk deposit, Algeria, was presented. The aim was to carry out preliminary attrition tests to release the phosphate grains, eliminate the clay and siliceous coatings of the phosphate grains, and estimate the potential for enrichment of the ore by purely physical separation processes. Carrying out this study requires using three main processes (mechanical: by grinding and wet sieving, mineralogical: analysis by XRD, and binocular and granulochemical) to assess the chemical and mineralogical characteristics before and after grinding. Attrition operations have significantly separated carbonates and phosphate elements from Bled El Hadba phosphate ore. They allowed an increase in P_2O_5 from 24.75 to 28.39 % for the top layer, from 27.90 to 30.46% for the main layer, and from 22.89 to 27.42% for the basal layer with a decrease in the weight yields from 76.10 to 64% for the layer top, from 88.80 to 75% for the main layer, and from 84 to 66% for the basal layer; for the two slices 53–315 μm and 53–100 μm . The comparison of the obtained micrographs for the studied ores showed a big difference between the raw ore (crushed) and the crushed ore. They showed grains of different shapes and sizes cemented after wet grinding and wet sieving in particular grains of spherical, ovoid, and rectangular shapes, attributed respectively to perfectly clean oolites, nodules, and coprolites. This reflects the importance of desliming where removing fine particles rich in silica and dolomite is fundamental before processing the ore.

Keywords: phosphate, grinder, screening, release, physical treatment

W artykule przedstawiono wpływ procesu mielenia na właściwości chemiczne i mineralogiczne rudy fosforanowej ze złoża Djebel Onk w Algierii. Celem wstępnego mielenia było uwolnienie ziaren fosforanów, wyeliminowanie powłok ilastych i krzemionkowych z ziaren fosforanów oraz oszacowanie możliwości wzbogacenia rudy w wyniku czysto fizycznych procesów separacji. Ocenę skuteczności procesu mielenia przeprowadzono, określając parametry chemiczne, mineralogiczne i granulometryczne próbek przed i po mieleniu, za pomocą m.in. analizy XRD, badań optycznych i procesu przesiewania. Operacje ścierania znacznie oddzieliły węglany i pierwiastki fosforanowe z rudy fosforanowej Bled El Hadba. Pozwoliły one na zwiększenie zawartości P_2O_5 z 24,75 do 28,39 % dla warstwy wierzchniej, z 27,90 do 30,46% dla warstwy głównej i z 22,89 do 27,42 % dla warstwy podstawowej, przy spadku uzysku masy z 76,10 do 64% dla warstwy wierzchniej, 88,80 do 75% dla warstwy głównej i z 84 do 66% dla warstwy podstawowej; dla dwóch warstw 53–315 μm i 53–100 μm . Porównanie uzyskanych mikrofotografii dla badanych rud wykazało dużą różnicę pomiędzy rudą surową (nierozdrobnioną) a rudą rozdrobnioną, o różnych kształtach i rozmiarach, w tym ziarna silnie zaglomerowane (zacementowane) po rozdrobnieniu na mokro i przesianiu na mokro, w szczególności ziarna o kształcie kulistym, eliptycznym i prostokątnym, przypisane odpowiednio idealnie czystem oolitom, guzkom i koprolitom. Zaobserwowana tendencja do „cementowania” się drobnych ziaren wskazuje na celowość prowadzenia procesu odszlamiania.

Słowa kluczowe: fosforan, mielenie, przesiewanie, uwalnianie, obróbka fizyczna

1. INTRODUCTION

Several research studies deal with the different methods of phosphate recovery and enrichment. For example, Eskanolou et

al. [1] investigated phosphorus recovery and rare earth element (REE) enrichment from clay waste using hydrocyclone and froth flotation techniques. Zhang et al. [2] constructed an alternating aerobic/anaerobic biofilm and fluidized bed crystallization system

to enrich phosphorus and obtain large-sized vivianite crystals. Another study conducted by Klein et al. [3] developed a micro-fluidic model to study enhanced biological phosphorus removal in aerobic granular sludge, which could potentially be applied to wastewater treatment systems [4]. Also, a study proposed the combination of batch adsorption enrichment and struvite crystallization for phosphorus recovery in water [5].

Non-renewable resources must be recovered in a cost-effective manner that benefits the population. Geological constraints have been recognized as a promising way to explain empirically accepted stylized facts in the economics of non-renewable resources [6].

Applying green solvents, such as Deep Eutectic Solvents (DES), to historic industrial sites for resource recovery purposes can alleviate pressure on existing raw material extraction processes and generate more immediate stocks of critical metals with relatively negligible environmental impacts depend not only on the contemporary local price but also on prices at all other times and locations, with an increase in price leading to a decrease in supply at all other points [7]. By adopting the use of certified solvents and recovering imported metals, improve the security of the supply of critical metals and implement a circular economy [8]. In addition, innovative technologies have been developed to release and separate critical metals from mining and processing waste, contributing to a sustainable circular mining system. Overall, the adoption of new technologies in ore processing has played an important role in the development of the mining industry. In the field of battery recycling, hydrometallurgy-based approaches have been widely used to recover cathode materials, but the presence of phosphate impurities has been shown to degrade the electrochemical properties of recycled materials, highlighting the need for exclude phosphate impurities from the recycling process [9]. Phosphate recovery from wastewater streams using redox flow de-ionization cells has also been studied, demonstrating the potential of this technology for efficient nutrient removal and recovery [10].

Algeria, with the Djebel Onk deposits, has significant reserves of phosphates. As part of our study, we were interested in the characterization and upgrading of phosphate ore from Bled-El Hadba. Bled El Hadba deposit, located near the Algerian-Tunisian border, is particularly characterized by a phosphate bundle of about 30 m thick, comprising the superposition of three layers of phosphates differentiated by their content of phosphate elements and gangue elements, in

particular dolomite, considered as the main impurity as well as trace elements [11–15]. These are the top, main, and basal layers. Mineralogical examinations and preliminary chemical analyses allowed us to determine the nature, the granularity of the minerals, and their association with the phosphate particles.

The objective of this work is to carry out preliminary attrition tests to release the phosphate grains, to eliminate the clay and siliceous coatings of the phosphate grains, as well as an estimate of the potential for enrichment of the ore by purely physical separation processes.

2. EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALS AND METHODS

2.1.1. Deposit characterization

The mining industry is an important branch of the national economy, which must use all reserves to increase production and contribute to the achievement of scientific tasks on the rational use of ore enrichment devices and their yields. Phosphate dust is used in: the manufacture of simple superphosphate, the manufacture of phosphoric acid, and in agriculture as corrective fertilizer. Treatment rejects titrate (18–20% of P_2O_5) are rich in calcium, and can be used in agriculture. The ore extracted from the deposit is not marketed directly, but it must undergo certain transformations consisting of eliminating the waste and increasing the content of useful components, using a combination of mechanical, physical, and chemical methods (Fig. 1).

The natural phosphate of Djebel Onk, Algeria, is particularly characterized by a phosphate ore (apatite OH, F, and Cl) and a highly carbonated dolomitic gangue with other elements such as

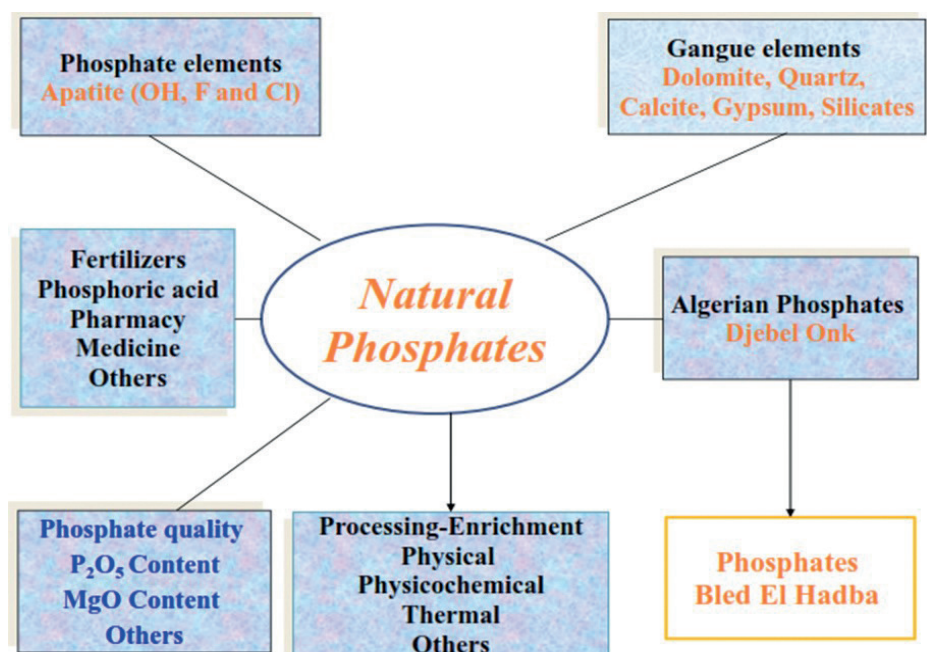


Fig. 1. Natural phosphates of Djebel Onk
Rys. 1. Naturalne fosforany występujące Djebel Onk

calcite, quartz, gypsum, and silicates. As a result, it must undergo extensive enrichment to eliminate these carbonates, the presence of which in significant quantities in the concentrates would lead to an increase in the consumption of sulfuric acid during their chemical transformation [15].

In all the deposits in the Djebel Onk area, the productive phosphate layer is mounted by a layer of phosphate dolomites. Phosphate ore has two types of gangues which are endogangue and exogangue. Endogangue represents approximately 5.3% and is made up of opal, quartz, illite, water, organic matter, accessory elements, it contains contents of Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 , and $NaCl$. Exogangue is formed of three gangues, one carbonated, the second sulfated, and the third siliceous.

The used ores processing methods are: dry and wet way (granulometry, washing, calcination).

2.1.2. Mechanical preparation and chemical analyze of samples

Carrying out this study required the use of several physico-chemical analysis methods: the particle size (dimensional classification) by sieving, and the mineralogical composition by X-ray diffraction (XRD).

The studied samples were taken by trenches and divided into three main layers depending on the structure of the deposit (top, main, and basal). The raw material is subjected to crushing to 1 mm, homogenization, and a series of quartering until a representative sample is obtained [16]. The first milling was conducted by a WEDAG (manufactured in Germany) articulated hammer mill,

Table 1. Particle size distribution by wet sieving of the three phosphate ores layers (top, main, and basal) after the first grinding

Tabela 1. Rozkład wielkości cząstek uzyskanych metodą przesiewania na mokro trzech warstw rud fosforanowych (górnej, głównej i bazowej) po pierwszym mieleniu

Particle size, μm	Weight proportions, %		
	Top layer	Main layer	Basal layer
< 53	23.9	11.2	16
53–315	76.1	88.8	84

dry, and then sifted until the granulometric tranche (53–315 μm) was obtained. The second grinding was performed by a ceramic ball grinder using a wet 35% solid and 65% liquid then a sieve to obtain the granulometric tranche (53–100 μm). The coarse fractions (> 1.00 mm) are sent to the wet ceramic grinder for 5 min, followed by wet sieving > 100 μm and regrinding [17], and the fine fractions (< 0.053 mm) are richer in siliceous and dolomitic materials (Fig. 2). They are then considered as rejects [15].

Attrition tests were carried out to remove the clayey and siliceous coatings from the phosphate grains and reduce the dolomite particles' MgO content [18].

In Table 1 the weight percentages for the three studied phosphate sub-layers, main, top, and basal, was illustrated. It appears from these results that the majority of the overall mass of the studied samples (76.1, 88.8, and 84%) are represented by particle size slices with dimensions

53–315 μm . They thus constitute the optimal release mesh for separating phosphate elements. However, the fine particle size slices (< 53 μm) represent 23.9, 11.2 and 16% by mass of run-of-mine recorded significant weight proportions for the three sub-layers, top, main, and basal respectively.

In Tables 2–4 the results of chemical analysis after the first grinding was presented. The P_2O_5 contents of the particle size range of 53–315 μm varied from 22.89 to 27.90%, the CO_2 contents varied from 8 to 12.49%, and the MgO contents varied from 1.91 to 3.73%. The contents did not exceed 30% in P_2O_5 to phosphoric acid manufacture by the dihydrate process or to feed a treatment plant, for example. In this case, a second grinding has been done to free the phosphate grains, the

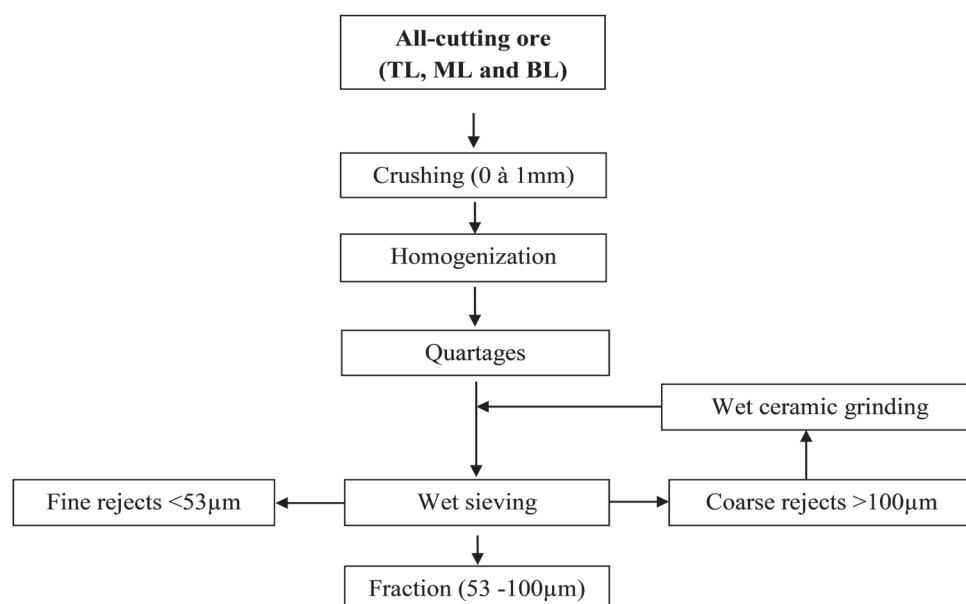


Fig. 2. Diagram of the wet milling process
Rys. 2. Schemat procesu mielenia na mokro

Table 2. Chemical analyses in P_2O_5 (%) by particle size classes of the three phosphate ores layers (top, main, and basal) after the first grinding
Tabela 2. Zawartość procentowa P_2O_5 dla poszczególnych klas ziarnowych w trzech warstwach rud fosforanowych (górnej, głównej i bazowej) po pierwszym mieleniu

Particle size, μm	P_2O_5 , %		
	Top layer	Main layer	Basal layer
< 53	9.58	10.61	6.67
53–315	24.75	27.90	22.89
Global	21.68	26.25	20.08

Table 3. Chemical analyses in CO_2 (%) by particle size classes of the three phosphate ores layers (top, main, and basal) after the first grinding
Tabela 3. Zawartość procentowa CO_2 dla poszczególnych klas ziarnowych w trzech warstwach rud fosforanowych (górnej, głównej i bazowej) po pierwszym mieleniu

Particle size, μm	CO_2 , %		
	Top layer	Main layer	Basal layer
< 53	24.33	21	27.62
53–315	10.19	8	12.49
Global	13.6	9	16.11

Table 4. Chemical analyses in MgO (%) by particle size classes of the three phosphate ores layers (top, main, and basal) after the first grinding
Tabela 4. Zawartość procentowa MgO dla poszczególnych klas ziarnowych w trzech warstwach rud fosforanowych (górnej, głównej i bazowej) po pierwszym mieleniu

Particle size, μm	MgO , %		
	Top layer	Main layer	Basal layer
< 53	5.26	5	5.97
53–315	2.69	1.91	3.73
Global	4.51	2.02	3.4

Table 5. Particle size distribution by wet sieving of the three phosphate ores layers (top, main, and basal) after the second grinding
Tabela 5. Rozkład wielkości cząstek uzyskanych metodą przesiewania na mokro trzech warstw rud fosforanowych (górnej, głównej i bazowej) po drugim mieleniu

Particle size (μm)	Weight proportions, %		
	Top layer	Main layer	Basal layer
< 53	36	25	34
53–100	64	75	66
Global	100	100	100

Table 6. Chemical analyses in P_2O_5 (%) by particle size classes of the three phosphate ores layers (top, main and basal) after the second grinding
Tabela 6. Zawartość procentowa P_2O_5 dla poszczególnych klas ziarnowych w trzech warstwach rud fosforanowych (górnej, głównej i bazowej) po drugim mieleniu

Particle size, μm	P_2O_5 , %		
	Top layer	Main layer	Basal layer
< 53	9.58	10.61	6.67
53 – 100	28.39	30.46	27.42
Global	21.68	26.25	20.08

Table 7. Chemical analyses in CO_2 (%) by particle size classes of the three phosphate ores layers (top, main, and basal) after the second grinding
Tabela 7. Zawartość procentowa CO_2 dla poszczególnych klas ziarnowych w trzech warstwach rud fosforanowych (górnej, głównej i bazowej) po drugim mieleniu

Particle size, μm	CO_2 , %		
	Top layer	Main layer	Basal layer
< 53	24.33	21	27.62
53–100	9.3	6.68	10.3
Global	13.6	9	16.11

Table 8. Chemical analyses in MgO (%) by particle size classes of the three phosphate ores layers (top, main, and basal) after the second grinding
Tabela 8. Zawartość procentowa MgO dla poszczególnych klas ziarnowych w trzech warstwach rud fosforanowych (górnej, głównej i bazowej) po drugim mieleniu

Particle size, μm	MgO , %		
	Top layer	Main layer	Basal layer
< 53	5.26	5	5.97
53–100	1.81	1.2	2.2
Global	4.51	2.02	3.4

coarse fractions (> 1.00 mm) are fed to the wet ceramic grinder for 5 min, followed by wet sieving > 100 μm and grinding and the fine fractions (< 0.053 mm) are richer in siliceous and dolomitic matter. They are then considered as mining residues rejects [15].

Attrition tests were carried out beforehand to release the phosphate grains, remove the clay and siliceous coatings from the phosphate grains, and reduce the MgO content of the dolomite particles.

The results of the particle size distribution (by wet sieving) and the chemical analyses of P_2O_5 , CO_2 , and MgO obtained for the three types of studied ores (layers: top, main, and basal), were carried out. In Tables 5–8 the particle size distribution by wet sieving and chemical analyses of P_2O_5 , CO_2 , and MgO of the

three phosphate layers (top, main, and basal) after the second grinding was presented.

2.2. RESULTS AND DISCUSSION

According to the results indicated in Fig. 3–6 and Tables 5–8, it can be seen that the P_2O_5 contents increased after the second grinding. Apart from a difference recorded between the first wet grinding (53–315 μm) and the second wet grinding (53–100 μm),

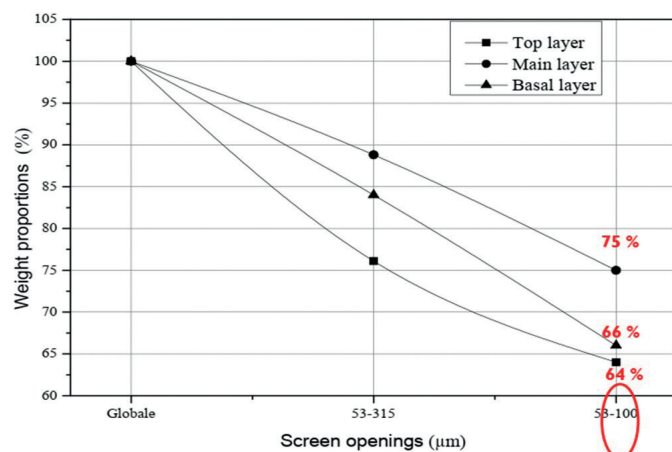


Fig. 3. Weight yields as a function of the grain size classes of the Bled El Hadba ore (top, main and, basal layers)
Rys. 3. Uzysk masowy w funkcji klas ziarnowych rudy Bled El Hadba (warstwy wierzchnia, główna i bazowa)

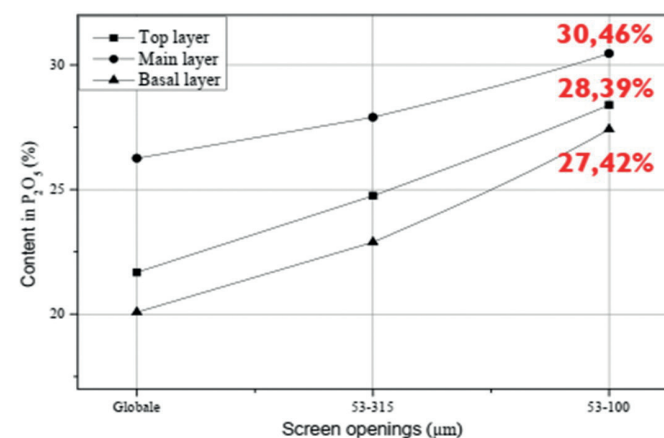


Fig. 4. P_2O_5 content of the granulometric classes of Bled El Hadba ore (top, main, and basal layers), %
Rys. 4. Zawartość P_2O_5 w klasach ziarnowych rudy Bled El Hadba (warstwy wierzchnia, główna i bazowa), %

2.2.1. X-ray diffraction analysis (XRD)

The analysis was carried out on the crude and ground phosphate samples and de-sliming < 53 μm by wet sieving, previously ground.

the P_2O_5 contents varied from 24.75 to 28.39% for the top layer, from 27.90 to 30.46% for the main layer, and from 22.89 to 27.42% for the basal layer. On the other hand, there was a decrease in the weight yields (ranging from 76.1 to 64%, 88.8 to 75%, and 84 to 66%), the CO_2 contents (ranging from 10.19 to 9.3%, 8 to 6.68%, and 12.49 to 10.3%), and the MgO contents (ranging from 2.69 to 1.81%, 1.91 to 1.2%, and 3.73 to 2.2%) for the three types of minerals (top, main, and basal).

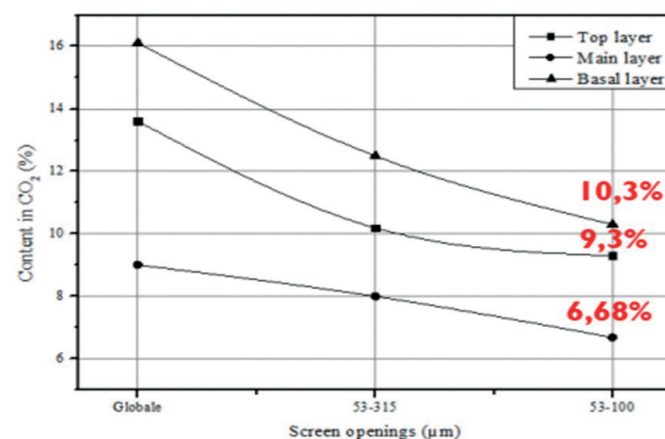


Fig. 5. CO_2 content of the granulometric classes of Bled El Hadba ore (top, main, and basal layers), %
Rys. 5. Zawartość CO_2 w klasach ziarnowych rudy Bled El Hadba (warstwy wierzchnia, główna i bazowa), %

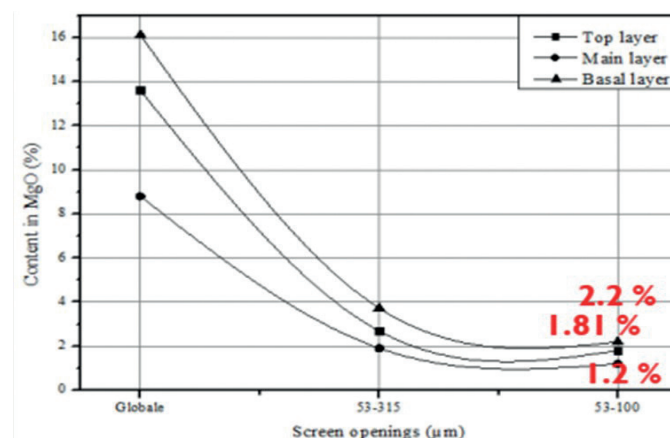


Fig. 6. MgO content of the granulometric classes of Bled El Hadba ore (top, main, and basal layers), %
Rys. 6. Zawartość MgO w klasach ziarnowych rudy Bled El Hadba (warstwy wierzchnia, główna i bazowa), %

The obtained X-ray diffractograms (Fig. 7–9) showed appreciable differences between the raw phosphates and the concentrates (wet grinding), in fact, the qualitative and quantitative variation of the mineralogical species, in particular the calcite, the quartz, dolomite, and apatite. A clear decrease in the intensity of

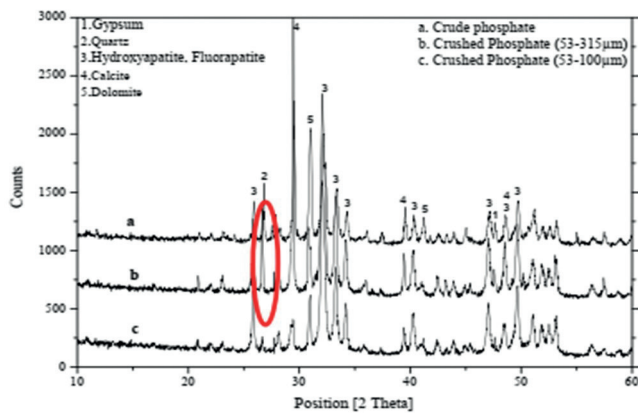


Fig. 7. X-ray diffractograms of crude and crushed phosphate of the top layer
Rys. 7. Dyfraktogramy rentgenowskie surowego i rozdrobnionego fosforanu warstwy wierzchniej

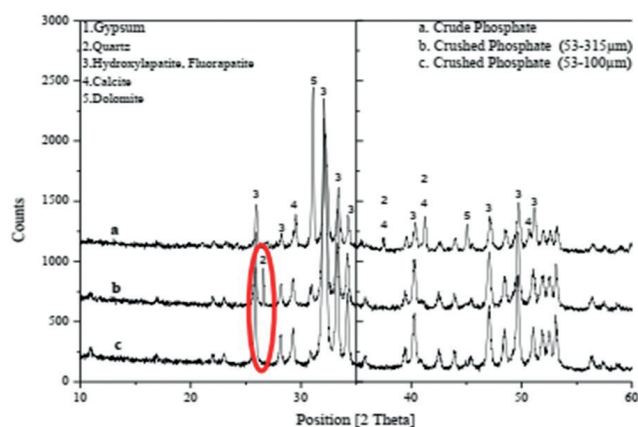


Fig. 8. X-ray diffractograms of raw and crushed phosphate of the main layer
Rys. 8. Dyfraktogramy rentgenowskie surowego i rozdrobnionego fosforanu warstwy głównej

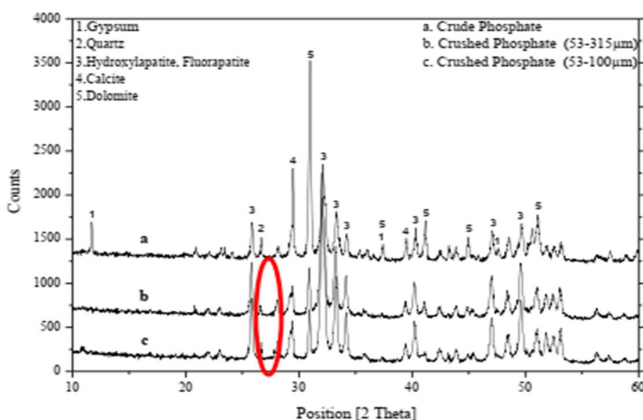


Fig. 9. X-ray diffractograms of crude and crushed phosphate of the basal layer
Rys. 9. Dyfraktogramy rentgenowskie surowego i rozdrobnionego fosforanu warstwy bazowej

the characteristic lines of carbonates and quartz in the phosphate concentrates, obtained from second milling, and its importance in the crudes and the first milling concentrate, however, a relatively large phosphate phase in the concentrates.

2.2.2. Microscopic observations

Djebel Onk ores are grained sandy phosphates, on a petrographic basis. They are classified as phospharenite, the phosphatic facies are homogeneous, fine-grained (200–300 µm), rarely heterogeneous in fine-grained and coarse-grained (up to 3 mm). Phosphate particles include pellets, coprolites, and bioclasts (bones, fish teeth, and cellular bone fragments). The phosphorite particles are cemented by an argillaceous (soft phosphorites) or carbonaceous (hard phosphorites) matrix [19].

The microscopic observations on the raw and crushed phosphate from Bled El Hadba, previously prepared, were performed using a binocular. The results were shown in Fig. 10 and 11. These results generally confirm the predominance of the elements phosphates, dolomite, quartz, and sometimes gypsum.

The efficiency of the grinding, namely the release of the phosphate grains, was achieved by obtaining the required fraction of the product.

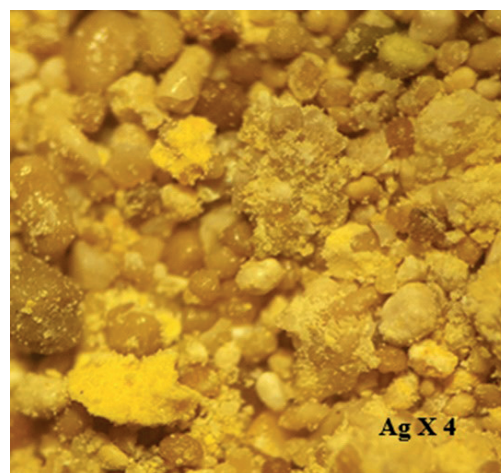


Fig. 10. Crushed crude phosphate ore of Bled El Hadba on the binocular magnifier
Rys. 10. Skruszona surowa ruda fosforanowa Bled El Hadba na lupie lornetkowej



Fig. 11. Crushed and washed products on a binocular magnifier with the particle size fractions 0.53–0.100 mm of Bled El Hadba phosphate
Rys. 11. Produkty rozdrobnione i umyte na lupie binokularnej o klasie ziarnowej 0,53–0,100 mm fosforanu Bled El Hadba

3. CONCLUSIONS

Previous attrition operations have significantly separated carbonates and phosphate elements from Bled El Hadba phosphate ore. They allowed an increase in P_2O_5 from 24.75 to 28.39% for the top layer, 27.90 to 30.46% for the main layer, and 22.89 to 27.42% for the basal layer with a decrease in the weight yields from 76.10 to 64% for the layer top, 88.80 to 75% for the main layer and 84 to 66% for the basal layer, for the two slices 53–315 μm and 53–100 μm .

The loss in mass results in the elimination of clay and siliceous coatings from the phosphate grains. The comparison of the obtained micrographs for the studied ores showed a big difference between the raw ore (crushed) and the crushed ore. They showed grains of different shapes and sizes cemented after wet grinding and wet sieving in particular grains of spherical, ovoid, and rectangular shapes, attributed respectively to perfectly clean oolites, nodules, and coprolites. This reflects the importance of desliming where removing fine particles rich in silica and dolomite is fundamental before processing the ore.

ACKNOWLEDGMENT

We would like to express our gratitude to all colleagues contributed to perform this research work.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare that they have no conflict of interest concerning this research, whether financial, personal, authorship or otherwise, that could affect the study and its results presented in this paper.

FINANCING

The study was performed without financial support.

REFERENCES

- [1] Eskinlou A., Huang Q., Zhang P.: De-sliming followed by froth flotation for the recovery of phosphorus and enrichment of rare earth elements from Florida waste clay. *Resour. Conserv. Recy.* 178 (2022) 106049, doi: 10.1016/J.RESCONREC.2021.106049.
- [2] Zhang H., Zhang W., Zhu L., Li Y.P., Pan Y., Ma W.C., Zong Z.: Recovering phosphorus as vivianite using an alternating aerobic/anaerobic biofilm and fluidized bed crystallization coupled system. *J. Water Proc. Eng.* 50 (2022), 103258. doi: 10.1016/j.jwpe.2022.103258.
- [3] Klein E., Weiler J., Wagner M., Čelikić M., Niemeyer C.M., Horn H., Gescher J.: Enrichment of phosphate-accumulating organisms (PAOs) in a microfluidic model biofilm system by mimicking a typical aerobic granular sludge feast/famine regime. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 106 (3) (2022) 1313, doi: 10.1007/s00253-022-11759-8.
- [4] Bah A., Shen Z., Yan J., Li F.: Coupling the batch adsorption enrichment using ternary LDHs with struvite crystallization in a fluidized bed reactor for high-efficiency phosphorus recovery from wastewater. *ChemRxiv* (2022).
- [5] Babel S., Chauhan R.S., Ali N., Yadav V.: Preparation of phosphate mine tailings and low grade rock phosphate enriched bio-fertilizer. *J. Sci. Ind. Res.* 75 (2016) 120.
- [6] Csida C.: Non-renewable resource. In Haddat B.M., Solomon B.D. (eds.): *Dictionary of ecological economy. Terms for the New Millenium.* Edward Elgar Publishing Ltd., Inc. (2023), doi: 10.4337/9781788974912.n.43.
- [7] Huntington V.E., Coulon F., Wagland S.T.: Innovative resource recovery from industrial sites: a critical review. *Sustainability* 15 (1) (2022) 489, doi: 10.3390/su15010489.
- [8] Daubanes J., Lasserre P.: The supply of non-renewable resources. *Can. J. Econ.* 3 (52) (2019) 1084, doi: 10.1111/CAJE.12394.
- [9] Zheng Y., Azhari L., Meng Z., Gao G., Han Y., Yang Z., Wang Y.: The effects of phosphate impurity on recovered $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material via a hydrometallurgy method. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14 (43) (2022) 48627.
- [10] Snyder N.A., Morales-Guio C.G.: Perspective on the electrochemical recovery of phosphate from wastewater streams. *Electrochem. Sci. Adv.* 4 (1) (2024) e2200010, doi: 10.1002/elsa.202200010.
- [11] Prian G.P., Cortiel P.: Etude de développement du gisement de phosphate de Djebel Onk (Algérie). *Rapport d'expertise géologique*, BRGM France (1993) 288.
- [12] Mezghache H., Toubal A., Bouima T.: Typology of phosphate ores in deposits of the Djebel Onk mining basin (eastern Algeria). *Phosphorus Res. Bull.* 15 (2004) 5.
- [13] Mezghache H., Hani A.: Typologie chimique des phosphates du gisement de Djemi-Djema-bassin de Djebel Onk (Algérie orientale). *Geol. Mediterr.* 27 (1) (2000) 95.
- [14] Tahri T., Bouzenzana A., Bezzi N.: Characterization and homogenization of bled El-Hadba phosphate ore, case of Djebel Onk (Algeria). *Nauk. Visn. Nat. Hirn. Univ.* 2 (2019) 28.
- [15] Bezzi N., Merabet D., Benabdeslam N., Pivan J.Y.: Enrichissement du minerai de phosphate à gangue carbonatée du gisement de Bled El Hadba-Algérie. *Tech. Ind. Miner.* 23 (2004) 85.
- [16] Liu X., Zhang Y., Liu T., Cai Z., Chen T., Sun K.: Beneficiation of a sedimentary phosphate ore by a combination of spiral gravity and direct-reverse flotation. *Minerals* 6 (2) (2016) 38, <https://doi.org/10.3390/min6020038>.
- [17] Tomach P.: The influence of the grinding media diameter on grinding efficiency in a vibratory ball mill. *Materials* 17 (12) (2024) 2924, <https://doi.org/10.3390/ma17122924>.
- [18] Beziat J.C., Smani S.M.: Valorisation par flottation des fractions pauvres des minerais sédimentaires. *Tech. Ind. Miner.* (1984).
- [19] Dass Amieur M., Mezghache H., Elouadi B.: The use of three physico-chemical methods in the study of the organic matter associated with the sedimentary phosphorites in Djebel Onk Basin, Algeria. *Arab. J. Geosci.* 6 (2013) 309.



Effects of thermoforming parameters on woven carbon fiber thermoplastic composites

S.-F. Hwang, Ch.-Y. Yang, S.-H. Huang

Materials 2024, **17**, nr 16, 3932, <https://doi.org/10.3390/ma17163932>

The quality of woven carbon fiber fabric/polycarbonate thermoplastic composites after thermoforming and demolding was investigated using finite element simulation and the Taguchi orthogonal array. The simulation utilized a discrete approach with a micro-mechanical model to describe the deformation of woven carbon fabric, combined with a resin model. This simulation was validated with bias extension tests at five temperatures. The thermoforming process parameters considered were blank temperature, mold temperature, and blank holding pressure, with three levels for each factor. Optimal values for the fiber-enclosed angle, spring-back angle, mold shape fitness, and the strain of the U-shaped workpiece were desired. The results indicated that the comparison of the stress-displacement curve of bias extension tests verified the application of the discrete finite element method. Results from the Taguchi array indicated that blank holding pressure was the dominant parameter, with the optimal value being 1.18 kPa. Blank temperature was the second most significant factor, effective in the range of 160–230°C, while mold temperature had a minor effect. Furthermore, the four quality values are dependent and have a similar trend. The best combination was identified as a blank holding pressure of 1.18 kPa, a blank temperature of 230°C, and a mold temperature of 190°C.

Experimental characterization of anisotropic mechanical behaviour and failure mechanisms of hardened printed concrete

T. Glotz, Y. Petryna

Materials 2024, **17**, nr 16, 3931, <https://doi.org/10.3390/ma17163931>

Extrusion-based printing of cementitious materials represents an innovative technology in civil engineering. The additive manufacturing process significantly influences the material properties in the hardened state, leading to anisotropic behaviour in terms of stiffness and strength compared to conventionally cast concrete. This experimental study aims to deepen the understanding of the mechanical behaviour of hardened printed concrete. Beam-like specimens with varying

printing patterns, loading orientations and lengths are investigated within three-point bending tests (3PBT) and uniaxial compression tests (UCT). Homogenized material parameters such as Young's modulus, compressive and flexural tensile strength and density are statistically evaluated using optically measured displacement and strain fields on the specimen surface. The qualitative and quantitative results demonstrate a strong dependency of material properties and failure mechanisms on the printing pattern. The interfilamental and interlayer areas with weak adhesion are identified as the main reason for anisotropy.

Effect of graphene oxide on the electrothermal and pressure-sensitive properties of carbon fiber cementitious composites

J. He, X. Wang, L. Han, S. Wang, M. Xin

Materials 2024, **17**, nr 16, 3928, <https://doi.org/10.3390/ma17163928>

The application of carbon fiber in cement matrix has some disadvantages, such as poor dispersion and poor interfacial adhesion. In order to improve the interaction between carbon fiber and cement matrix and improve the properties of cement-based composites, carbon fiber was modified by electrophoretic deposition of nano-graphene oxide (GO). In this paper, the effects of doping CF into the cement matrix before and after GO modification are studied comparatively in terms of electrical conductivity, electrothermal warming effect, and pressure-sensitive properties of the cement matrix. It was found that the GO-modified CF reduces both the electrical resistivity of cementitious composites and the required level of fiber incorporation compared to CF. The percolation threshold is 0.7% by mass for CF and 0.5% by mass for GO-CF. The GO-modified CF is more effective than CF as a conductive filler to enhance the electrothermal warming performance of the cement matrix. When the GO-CF doping rate is 0.5%, the specimen temperature increases most rapidly, and the temperature rise value reaches a maximum of up to 30.45°C, which is twice that of the CF group. When the fiber content is 0.7%, the pressure sensitivity of the sample was the best. When the fiber content is 0.5%, GO-CF can improve the pressure sensitivity of cement mortar specimens, and increase the resistance change rate of the cement mortar specimens by 5.7%.

Ultrahigh temperature ablation resistant HfB_2 -SiC composites. From liquid SiHfCB precursor synthesis to light weight bulk preparation and characterization

Y. Lyu, J. Hao, Y. Cheng, W. Wang, Z. Han, G. Zhao, R. Ni, P. Liu et al.

J. Mater. Sci. Technol. 2025, **212**, 1, doi: 10.1016/j.jmst.2024.04.080

The current generation of ultrahigh temperature ceramic precursors typically encounters obstacles in achieving high ceramic yields (< 40% by mass) due to the challenges in significant amounts of boron, which hampers their conversion into boride-based ultrahigh temperature ceramics. To tackle these challenges, a series of pioneering liquid multi-component hafnium-containing ceramic SiHfCB precursors (with different Hf/Si ratios) have been developed. These novel precursors are featured with stable molecular structure and high ceramic yield which were successfully created through a novel one-pot polymerization process. They present in liquid form and their structure is characterized by C–C bonds forming its main chain with branched chains of O–Si–O, Si–O–Hf, Si–O–B, and B–O–Hf which have untapped advantages including uniform component dispersion, and excellent fluidity. The ceramic yield of SiHfCB precursor with Hf/Si of 0.2 is remarkably up to 68.6% by mass at 1500°C, and their Hf content exceeded 50% by mass. Of particular interest, the pyrolyzed product HfB_2 -SiC nanopowders derived from the SiHfCB precursor with Hf/Si of 0.2, consist of nanopowders in the 40–60 nm range with a density of 5.23 g cm⁻³. Remarkably, this material demonstrates exceptional performance in ultrahigh temperature oxygen-containing environments at 2500°C, showing near-zero ablation with a linear ablation rate of just 2.5·10⁻⁴ mm s⁻¹. Post-ablation analysis of the microstructure reveals that the formation of a lava-like HfO_2 and HfO_2 -SiO₂ oxide layer effectively blocks oxygen penetration and provides excellent oxidation resistance. The innovative SiHfCB hafnium-containing ceramic precursor offers a groundbreaking solution for the preparation of lightweight ultrahigh-temperature ceramics. This development is poised to provide robust technical support for the use of ultrahigh temperature ceramics in non-ablative thermal protective systems, particularly in the construction of hypersonic vehicles, where ultrahigh temperature resilience is crucial.

A highly sensitive electrochemical sensor based on poly(3-aminobenzoic acid)/graphene oxide-gold nanoparticles modified screen printed carbon electrode for paraquat detection

D. Pimalai, T. Putnin, S. Bamrungsap

J. Environ. Sci. China 2025, **148**, 139, doi: 10.1016/j.jes.2023.10.006

Herein, a modified screen printed carbon electrode (SPCE) based on a composite material, graphene oxide-gold nanoparticles (GO-AuNPs), and poly(3-aminobenzoic acid)(P3ABA) for the detection of paraquat (PQ) is introduced. The modified electrode was fabricated by drop casting of the GO-AuNPs, followed by electropolymerization of 3-aminobenzoic acid to achieve SPCE/GO-AuNPs/P3ABA. The morphology and microstructural characteristics of the modified electrodes were revealed by scanning electron microscopy (SEM) for each step of modification. The composite GO-AuNPs can provide high surface area and enhance electroconductivity of the electrode. In

addition, the presence of negatively charged P3ABA notably improved PQ adsorption and electron transfer rate, which stimulate redox reaction on the modified electrode, thus improving the sensitivity of PQ analysis. The SPCE/GO-AuNPs/P3ABA offered a wide linear range of PQ determination (10⁻⁹–10⁻⁴ mol/L) and low limit of detection (LOD) of 0.45·10⁻⁹ mol/L or 0.116 µg/L, which is far below international safety regulations. The modified electrode showed minimum interference effect with percent recovery ranging 96.5–116.1% after addition of other herbicides, pesticides, metal ions, and additives. The stability of the SPCE/GO-AuNPs/P3ABA was evaluated, and the results indicated negligible changes in the detection signal over 9 weeks. Moreover, this modified electrode was successfully implemented for PQ analysis in both natural and tapped water with high accuracy.

Investigation of the physico-chemical and mechanical properties of expanded ceramsite granules made on the basis of coal mining waste

Y. Kocherov, A. Kolesnikov, G. Makulbekova, A. Mamitova, L. Ramatullaeva, B. Medeshev, O. Kolesnikova

J. Compos. Sci. 2024, **8**, nr 8, 306, <https://doi.org/10.3390/jcs8080306>

In this article, one of the main scientific directions was the search for ways of recycling coal mining waste to produce expanded clay granules. There are a number of scientific studies devoted to the use of various industrial wastes in the production of thermal insulation and fireproof expanded clay granules. The authors consider the production of granular porous aggregates based on pulverized fractions of igneous rocks—basalt, granite, and synertite, as well as man-made materials of various origins, to be promising. According to the results of the conducted studies, it was found that the optimal interval of the amount of waste in expanded clay was 4.0–6.0%, and the optimal firing temperature was 1150°C with the production of samples with a bulk density of 0.337–0.348 t/m³ and with a compressive strength of 1.37–1.51 MPa under these conditions.

Influence of additives on flame-retardant, thermal, and mechanical properties of a sulfur-triglyceride polymer composite

P.Y. Saucedo-Oloño, B.G.S. Guinati, A.D. Smith, R.C. Smith

J. Compos. Sci. 2024, **8**, nr 8, 304, <https://doi.org/10.3390/jcs8080304>

Plastics and composites for consumer goods often require flame retardants (FRs) to mitigate flammability risks. Finding FRs that are effective in new sustainable materials is important for bringing them to the market. This study evaluated various FRs in SunBG90 (a composite made from triglycerides and sulfur) – a high sulfur-content material (HSM) promising for use in Li–S batteries, where flame resistance is critical. SunBG90 was blended with FRs from several classes (inorganic, phosphorus-based, brominated, and nitrogen-containing) to assess compliance with UL94 Burning Test standards. Inorganic FRs showed poor flame retardancy and lower mechanical strength, while organic additives significantly improved fire resistance. The addition of 20% by mass tetrabromobisphenol A enabled SunBG90 to achieve the highest flame retardancy rating (94V-0), while also enhancing wear resistance (52 IW, ASTM C1353) and bonding strength

(26 psi, ASTM C482). Selected organic FRs also enhance compressive strength compared to the FR-free SunBG90. This research highlights the potential of HSMs with traditional FRs to meet stringent fire safety standards while preserving or enhancing the mechanical integrity of HSM composites.

In-situ growth of 3D amorphous Ni-Co-Mn phosphate on 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanocomposite for commercial-level hybrid energy storage application

P.K. Katkar, Z.A. Sheikh, V.D. Chavan, S.-W. Lee

J. Mater. Sci. Technol. 2025, **206**, 282, doi: 10.1016/j.jmst.2024.03.044

To overcome the limited electronic conductivity and capacity of single and binary transition metal phosphates (TMPs), highly electrochemical active materials and rational structural design of ternary TMPs composite are urgently required. In this study, we successfully synthesized an amorphous 3D Ni-Co-Mn phosphate@2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) nanocomposite (NCMP series) through the electrodeposition method. The amorphous Ni-Co-Mn phosphate effectively restricts the self-accumulation of MXene nanosheets, resulting in the development of a porous nanostructure. This structure exposes more active sites, expands the ion transport path, and enhances the conductivity of the Ni-Co-Mn phosphate@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ material. Owing to the synergistic effect offered by Ni-Co-Mn phosphate and MXene nanocomposite, the anchored Ni-Co-Mn phosphate@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (NCMP-5) electrode delivers an elevated capacity of 342 mAh/g (1230 C/g) at 5.0 A/g, surpassing the pristine Ni-Co-Mn phosphate (NCMP⁴, 260 mAh/g) and MXene (33.3 mAh/g). Moreover, a hybrid solid-state supercapacitor (HSSC) device is assembled with NCMP⁵ as a cathode and reduced graphene oxide (rGO) as an anode within a polymer gel (PVA-KOH) electrolyte. Notably, the fabricated HSSC device displays a supreme specific capacity of 27.5 mAh/g (99 C/g) and a high (volumetric) energy density of 22 Wh/kg (3.6 Wh/cm³) at a power density of 0.80 kW/kg (0.13 kW/cm³) for 1.0 A/g. Moreover, the HSSC device retains 95.4% of its initial capacity even after 10,000 cycles. Importantly, the operational potential window of two serially connected HSSC devices approaches +3.2 V, enabling different colored commercial light-emitting diodes (LEDs) to be efficiently illuminated. Eventually, the remarkable supercapacitive characteristics of the 3D@2D amorphous Ni-Co-Mn phosphate@MXene nanocomposite make it an attractive choice for advanced electroactive materials in upcoming hybrid energy storage technologies.

Concrete compressive strength prediction using combined non-destructive methods. A calibration procedure using preexisting conversion models based on Gaussian process regression

G. Angiulli, S. Calcagno, F. La Foresta, M. Versaci

J. Compos. Sci. 2024, **8**, nr 8, 300, <https://doi.org/10.3390/jcs8080300>

Non-destructive testing (NDT) techniques are crucial in making informed decisions about reconstructing or repairing building structures. The SonReb method, a combination of the rebound hammer (RH) and the ultrasonic pulse velocity (UPV) tests, is widely used for this purpose.

To evaluate the compressive strength, CS, of the concrete under investigation, the ultrasonic pulse velocity V_p and the rebound index R must be mapped to the compressive strength CS using a suitable conversion model, the identification of which requires supplementing the NDT measurements with destructive-type measurements (DT) on a relatively large number of concrete cores. An approach notably indicated in all cases where the minimization of the number of cores is essential is to employ a pre-existing conversion model, i.e., a model derived from previous studies conducted in the literature, which must be appropriately calibrated. In this paper, we investigate the performance of Gaussian process regression (GPR) in calibrating the pre-existing SonReb conversion models, exploiting their ability to handle nonlinearity and uncertainties. The numerical results obtained using experimental data collected from the literature show that GPR calibration is very effective, outperforming, in most cases, the standard multiplicative and additive techniques used to calibrate the SonReb models.

Synthesis and characterisation of an iron oxide mesoporous silica nano-composite and its application in removal of methylene blue dye

W.M. Saod, I.W. Oliver, A. Contini, V. Zholobenko

J. Mol. Struct. 2025, **13195**, 139390, doi: 10.1016/j.mol-struc.2024.139390

Globally, effluents from textile industries and other waste streams have the potential to release vast amounts of chemical dyes and related substances into the environment. Treatment of water and waste-water to remove such pollutants is a pressing need and one promising option is the use of matrix-stabilised nanomaterials for pollutant removal via adsorption. Matrix-stabilised nanomaterials are composite substances in which the nanomaterials are embedded in a stable matrix that renders them less susceptible to the flocculation and agglomeration processes that can limit the success of water treatment via conventional nanomaterials. In this study, mesoporous silica (mSiO_2) and nano-iron loaded mesoporous silica (FeO-mSiO_2) were successfully synthesized and characterised alongside commercially obtained Fe nanoparticles (Fe-NP) using UV-Visible spectral analysis, FTIR, XRD, TGA/TDA and SEM analyses. The surface area of the composite material was typically 29 m²/g, with average pore volume 0.042 cm³/g, indicating scope for further refining. All test materials were evaluated for their capacity to remove methylene blue, a dye widely used in textile and chemical industries, from water and optimal conditions for removal were determined considering pH, solid: solution ratio, and contact time. Removal by FeO-mSiO_2 equalled or exceeded that of the other substances under most conditions tested, with maximum removal achieved at pH 6–9, contact time 60–120 min, and a sorbent: liquid ratio 1:1000.

Przygotowała prof. dr hab. inż. Agnieszka Sobczak-Kupiec

WYBRANE ZGŁOSZENIA PATENTOWE z dziedziny inżynierii materiałowej wg BIULETYNU URZĘDU PATENTOWEGO nr 25–32 z 2024 r.

Zgł. nr 443154; B01J 13/14

**CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY – PAŃSTWOWY
INSTYTUT BADAWCZY, Warszawa; POLITECHNIKA ŁÓDZKA,
Łódź; LMG SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ
SPÓŁKA KOMANDYTOWA, Grudziądz**

**Adamus-Włodarczyk A., Irzmańska E., Strąkowska A.,
Członka S., Rezmer S.**

Mikrokapsułki polimerowe o właściwościach samonaprawiających

Przedmiotem zgłoszenia są mikrokapsułki polimerowe o właściwościach samonaprawiających, które wytwarza się w 3-etapowym procesie. W pierwszym etapie do 3,6-dioksy-1,8-oktanoditiolu w ilości 10,8–11,5 cz. mas. dodaje się powoli diizocyjanian heksametylenu w ilości 19,8–21,2 cz. mas. w temp. 50–80°C, mieszaninę reakcyjną miesza się przez 15–60 min, a następnie zwiększa się temp. do 120°C i miesza jeszcze przez 1 h, po tym czasie wyłącza się grzanie i miesza reagenty przez kolejne 2 h, otrzymując roztwór środka samonaprawczego, prepolimeru tiouretanowego, zakończonego grupami izocyjanianowymi. W drugim etapie przygotowuje się środek powłokotwórczy, czyli prepolimer zakończony grupami izocyjanianowymi, przez dodanie do diizocyjanianu toluenu w ilości 36,2–37,4 cz. mas., 2-etylo-2-hydroksy-metylo-1,3-propanodiolu w ilości 9,7–11,2 cz. mas. rozpuszczonego w chlorobenzenie z prędkością 5 mL/min, reakcję prowadzi się w temp. 40–70°C, mieszając, a po całkowitym wkropleniu roztworu dodaje się 1 kroplę dilaurynianu dibutylocyny, a następnie temperaturę reakcji podwyższa się do temp. 70–90°C i reakcję prowadzi się przez 3–5 h. W trzecim etapie miesza się gumę arabską w ilości 30–50 cz. mas. z wodą demineralizowaną w ilości 300–400 mL w temperaturze otoczenia do uzyskania stabilnej piany, a następnie dodaje się kroplami mieszaninę roztworu przygotowanego środka samonaprawczego w ilości 28,6–32 cz. mas. i przygotowanego środka powłokotwórczego w ilości 2,4–3 cz. mas., następnie dodaje się 1,4-butandiol w ilości 1,5–2 cz. mas. w temp. 70±3°C i całość miesza się, a powstałe mikrokapsułki obecne w górnej części roztworu odseparowuje się od reszty mieszaniny reakcyjnej, przemywa wodą destylowaną i pozostawia do wyschnięcia.

(3 zastrzeżenia)

Zgł. nr 443156; C09D 7/40

**NANOSCI SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,
Warszawa**

Kądziała A., Zaleska-Medynska A., Mazierski P., Sroka B.

Pasta fotokatalityczna, materiał porowaty wysoce aktywny i stabilny o właściwościach fotokatalitycznych do oczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych, związków nieorganicznych i mikroorganizmów oraz sposób ich wytwarzania

Zgłoszenie dotyczy pasty o właściwościach fotokatalitycznych do oczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych (LZO), związków nieorganicznych (ZN) i mikroorganizmów, zwłaszcza toluenu, formaldehydu, NO_x, SO₂ oraz bakterii *Pseudomonas aeruginosa*, z powietrza oraz porowatych materiałów z warstwą pasty fotokatalitycznej i sposobu ich otrzymywania. Zgłoszenie znajduje zastosowanie w usuwaniu LZO, ZN i mikroorganizmów patogennych zawieszonych w powietrzu, takich jak bakterie, grzyby, spory grzybów i wirusy. Zgłoszenie znajduje zastosowanie zwłaszcza w urządzeniach do dezodoryzacji i oczyszczania strumieni powietrza do fotokatalitycznego usuwania mikroorganizmów i LZO, stacjonarnych i przenośnych urządzeniach do oczyszczania i dezodoryzacji powietrza w pomieszczeniach zamkniętych (domy, biura, hale sportowe, obiekty medyczne), w urządzeniach okiennych czy urządzeniach wbudowanych w systemy klimatyzacji. Zgłoszenie znajduje zastosowanie do oczyszczania powietrza z LZO, ZN, takich jak toluen, formaldehyd, NO_x oraz SO₂, NH₃, oraz mikroorganizmów (bakterie, grzyby, spory grzybów, wirusy).

(8 zastrzeżeń)

Zgł. nr. 443178; B01J 21/06

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź

Samadi P., IR, Witońska I.

Sposób wytwarzania bimetalicznych katalizatorów Pd-Zn/TiO₂/Ti niskoobciążonych metalami

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania bimetalicznych katalizatorów Pd-Zn/TiO₂/Ti niskoobciążonych metalami, stanowiących przemysłowe katalizatory utleniania, który polega na tym, że nośnik katalizatora w postaci elementu tytanowego pokrytego

warstwą tlenku tytanu, otrzymany metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego materiału tytanowego, suszy się do stałej masy i następnie umieszcza w mieszaninie wodnego roztworu chloru lub azotanu palladu i wodnego roztworu chlorku lub azotanu cynku na czas 2 h lub kolejno w każdym z tych roztworów przy zachowaniu takiego samego stosunku molowego jonów palladu w roztworze soli palladu do jonów cynku w roztworze soli cynku na czas 2 h w każdym z roztworów, poddając prekursor katalizatora odpowiednio po usunięciu z mieszaniny roztworów soli palladu i soli cynku lub po usunięciu z każdego z tych roztworów, przemyciu wodą dejonizowaną, suszeniu w powietrzu do stałej masy i w końcu prekursor katalizatora, po współadsorpcji lub po adsorpcji następczej w roztworach soli palladu i soli cynku, poddaje się redukcji gazowym wodorem w temp. 100–700°C w czasie do 2 h.

(2 zastrzeżenia)

Zgł. nr 443125; B07B 13/00

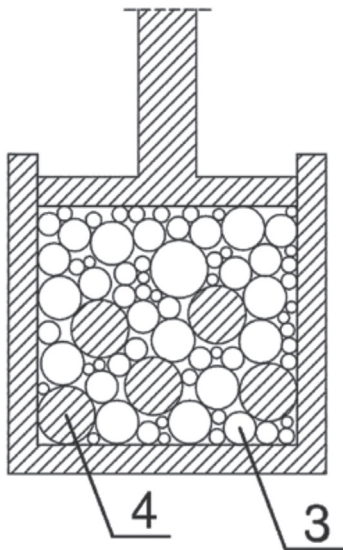
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa

Brzeziński K., Ciężkowski P., Bąk S.

Sposób regulacji składu ziarnowego materiału rozdrabnianego oraz sposób rozdrabniania materiału ziarnowego

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób rozdrabniania materiału oraz sposób regulacji składu ziarnowego materiału rozdrabnianego. Sposób regulacji składu ziarnowego materiału rozdrabnianego charakteryzujący się tym, że objętość materiału niekruszalnego (4) w materiale ziarnowym odpowiada objętości usuniętego z materiału ziarnowego, materiału kruszonego (3), przy czym, gdy V stanowi objętość usuniętego materiału kruszonego (3), to objętość materiału niekruszalnego (4) wynosi 0,5–2,0 V .

(5 zastrzeżeń)



Zgł. nr 443206; C04B 14/36

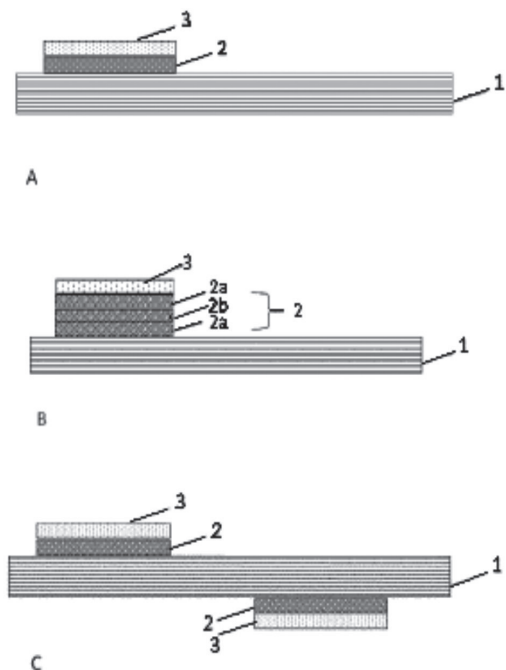
INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK, Warszawa

Giersig M., Wilczewski S., Pokorska-Służalec I., Osiał M.

Nanowypełniacz do zaczynów cementowych i betonu na bazie wielowymiarowych nanostruktur węglowych, sposób jego wytwarzania, nanokompozyt, konstrukcja, kompozycja zaczynu zawierająca nanowypełniacz oraz sposoby ich wytwarzania i ich zastosowania

Przedmiotem zgłoszenia jest nanowypełniacz do zaczynów cementowych i betonu na bazie wielowymiarowych nanostruktur węglowych co najmniej częściowo trójwarstwowych modyfikowanych powierzchniowo materiałów węglowych, w których rdzeń węglowy stanowią nieutlenione i/lub utlenione powierzchniowo grafen, nanorurki węglowe lub ich mieszaniny, tworząc warstwę pierwszą (1) nanostruktury, przy czym rdzeń pokryty jest co najmniej częściowo co najmniej jedną warstwą polielektrolitu kationowego lub anionowego, lub kilkoma naprzemiennymi warstwami polielektrolitu kationowego i anionowego (2a, 2b), tworząc drugą warstwę stanowiącą warstwę środkową (2) nanostruktury, która pokryta jest co najmniej częściowo trzecią warstwą stanowiącą warstwę zewnętrzną (3) nanostruktury, którą tworzą związki z grupy organicznych lub nieorganicznych o ładunku przeciwnym do ładunku warstwy środkowej (2), przy czym warstwa środkowa (2) i warstwa zewnętrzna (3) nanostruktury połączone są na zasadzie oddziaływań elektrostatycznych. Przedmiotem zgłoszenia jest również sposób wytwarzania nanowypełniacza, nanokompozyt, konstrukcja, kompozycja zaczynu cementu lub betonu zawierająca taki nanowypełniacz oraz sposoby ich wytwarzania i ich zastosowania.

(10 zastrzeżeń)

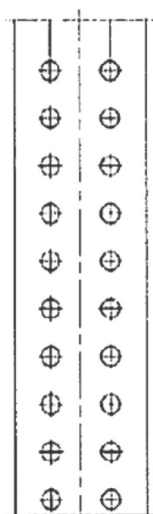


Zgł. nr 443443; C22C 21/08

GRANGES KONIN SPÓŁKA AKCYJNA, Warszawa**Rutecki P., Frontczak A.*****Kształtowniki ze stopu aluminium otrzymanego z poddanych recyklingowi aluminiowych części samochodowych***

Przedmiotem zgłoszenia są pokazane na rysunku kształtowniki ze stopu aluminium otrzymanego z poddanych recyklingowi aluminiowych części samochodowych. Kształtowniki wykonane są ze stopu aluminium, zawierającego masowo: 0,5–2,2% Si, do 1,0% Fe, 0,1–0,8% Cu, 0,4–1,5% Mn, do 0,5% Zn oraz alternatywnie dodatek Mg w ilości 1,8–2,7% mas. oraz Cr w ilości do 0,3% mas., resztę stanowi aluminium i nieuniknione zanieczyszczenia, których zawartość nie przekracza 0,15% mas., przy czym stop otrzymany jest w wyniku recyklingu samochodowych wymienników ciepła, złomu technologicznego wytworzonego w trakcie produkcji wymienników oraz złomu technologicznego powstałego w trakcie produkcji wsadowej taśmy platerowanej.

(4 zastrzeżenia)



Zgł. nr 443195; C09J 7/38

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY
W SZCZECINIE, Szczecin****Weisbrodt M., Kowalczyk A.*****Sposób wytwarzania krzemowo-(met)akrylanowego kleju samoprzylepnego o podwyższonej odporności termicznej***

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania krzemowo-(met)akrylanowego kleju samoprzylepnego o podwyższonej odporności termicznej, wykorzystujący reakcję sieciowania, który charakteryzuje się tym, że fototelomeryzacji wolnorodnikowej poddaje się mieszaninę złożoną z 84–98,5% mas. taksogenów akrylanowych zawierających 1–9 atomów węgla w łańcuchu alkilowym, 1–15% mas. taksogenów metakrylanowych

zawierających 1–18 atomów węgla w łańcuchu alkilowym oraz 0,5–1,5% mas. kotelomeryzującego fotoinicjatora (pochodna benzofenonu zawierająca nienasycone wiązanie węgiel-węgiel). Fototelomeryzację prowadzi się w obecności 3–30 cz. mas. telogenu krzemowego oraz 0,05–1 cz. mas. fotoinicjatora rodnikowego, oba na 100 cz. mas. mieszaniny taksogenów. Jako telogen stosuje się związki krzemooorganiczne zawierające przynajmniej jedno ugrupowanie Si–H. Proces fototelomeryzacji prowadzi się z wykorzystaniem naświetlania średniociśnieniową lampą rtęciową emitującą promieniowanie UV-A o długości fali 320–380 nm. Otrzymany syrop telomerowy, zawierający 5–30% nieprzereagowanych monomerów (met)akrylanowych, modyfikuje się wielofunkcyjnymi akrylanami, epoksyakrylanami lub uretanoakrylanami w ilości 2,5–20 cz. mas. oraz fotoinicjatorem rodnikowym w ilości 0,5–3 cz. mas., oba na 100 cz. mas. syropu telomerowego. Kompozycję homogenizuje się, powleka na nośnik (np. folię poliesterową czy papier silikonizowany) i naświetla się z użyciem średniociśnieniowej lampy rtęciowej UV-A, UV-B, UV-C o długości fali 230–380 nm, uzyskując klej samoprzylepny o gramaturze 15–120 g/m².

(6 zastrzeżeń)

Zgł. nr 443330; C04B 18/12

**POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI,
Kraków****Korniejenko K., Łach M., Brudny K., Pławecka K., Bazan P.*****Sposób otrzymywania porowatego, zbrojonego kompozytu geopolimerowego***

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób otrzymywania porowatego, zbrojonego kompozytu geopolimerowego o hybrydowym zbrojeniu rozproszonym, który to kompozyt nadaje się do wytwarzania elementów izolacyjnych w postaci płyt, paneli lub kształtek izolacji akustycznej i termicznej do 1000°C. W sposobie otrzymywania porowatego, zbrojonego kompozytu geopolimerowego o hybrydowym zbrojeniu rozproszonym wykorzystuje się, zgodnie z wynalazkiem, kalcynowane odpady wydobywcze powęglowe (kalcynowane łupki węglowe) zawierające 40–97% mas. ilowców i łupków ilastych, do 48% mas. mułowców, do 25% mas. łupków węglowych i do 33% mas. piaskowców. Sposób obejmuje wypalanie (kalcynację) odpadu wydobywczego powęglowego (łupków) w temp. 500–950°C przez 4 h oraz rozdrobnienie go do frakcji poniżej 0,2 mm, wymieszanie go w ilości 47–86 cz. mas. z korundem w ilości 8–50 cz. mas. (albo ewentualnie z mieszaniną piasku i korundu, zmieszanych w stosunku masowym 1:1–1,5:8) i włóknami w ilości 3–10 cz. mas. oraz środkami spieniającymi (porotwórczymi) w postaci stałej w ilości 0,5–2,5 cz. mas., a następnie wymieszanie tak otrzymanej mieszaniny składników sypkich z roztworem, otrzymanym przez zmieszanie wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 8–14 M oraz wodnego roztworu krzemianu sodu (szkła wodnego sodowego) w stosunku

mas. 1:1–1:1,8, w ilości 250–300 cz. mas. na 100 cz. mas. składników sypkich, aż do uzyskania masy gęsto plastycznej i spienienie jej przy użyciu dodatkowego środka porotwórczego, jakim jest nadtlenuk wodoru o stęż. 35–36% w ilości 0,5–2,5 cz. mas.

(12 zastrzeżeń)

Zgł. nr 443518; B32B 27/18

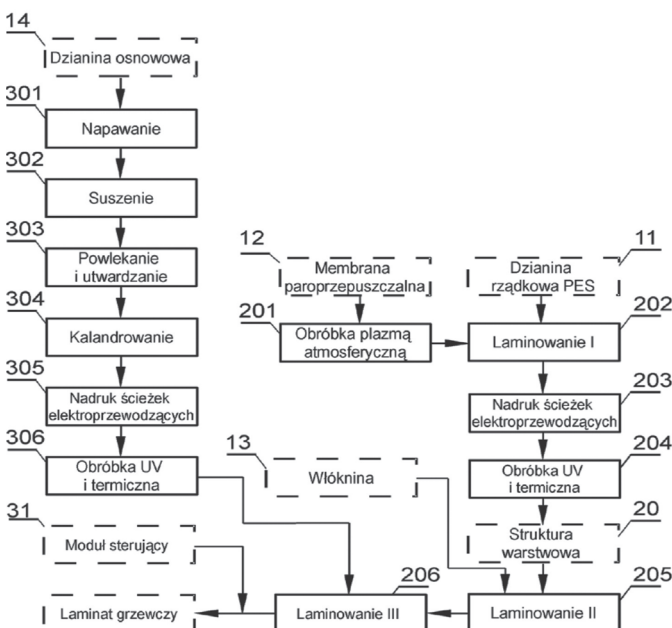
**BEDNAREK ALEKSANDER ALBED PRZEDSIĘBIORSTWO PRO-
DUKCYJNO-HANDLOWO-USŁUGOWE, Łódź**

Bednarek A.

Sposób wytwarzania laminatu tekstylnego

Przedmiotem zgłoszenia przedstawionym na rysunku jest sposób wytwarzania laminatu tekstylnego zawierającego w kolejności następujące warstwy: dzianinę rządkową, membranę paroprzepuszczalną, włókninę oraz dzianinę osnowową. Laminat zawiera ponadto: układ grzewczy z pierwszymi ścieżkami elektroprowadzącymi do rezystancyjnego wytwarzania ciepła oraz układ pomiaru wilgotności z drugimi ścieżkami elektroprowadzącymi do detekcji wilgotności tego laminatu. W sposobie tym dzianinę osnowową poddaje się napawaniu wodnym roztworem modyfikującym, a ponadto na dzianinie osnowowej wytwarza się powłokę hydrofobową poprzez powleczenie dzianiny osnowowej od jednej jej strony wodnym roztworem środka hydrofobowego w postaci spienionej.

(1 zastrzeżenie)



Zgł. nr 443393; C08G 59/14

**SKARB PAŃSTWA REPREZENTOWANY PRZEZ MINISTRA
OBRONY NARODOWEJ, Warszawa**

Śmiglak M., Zieliński D.

Wieloskładnikowa kompozycja utwardzająco-modyfikująca żywice epoksydowe

Przedmiotem zgłoszenia jest wieloskładnikowa kompozycja utwardzająco-modyfikująca żywice epoksydowe, w skład której wchodzi co najmniej jedna ciecz jonowa oraz co najmniej jedna amina alifatyczna oraz aromatyczna, a także sposób jej wytwarzania. Wieloskładnikowa kompozycja utwardzająco-modyfikująca ma zastosowanie zwłaszcza jako uniwersalne, temperaturowe inicjatory utwardzania żywic epoksydowych o różnych parametrach fizykochemicznych. Ponadto zastosowanie opracowanej kompozycji wpływa modyfikująco na proces wytwarzania kompozytów poprzez np. zmniejszenie ilości skutecznego utwardzacza w stosunku do rozwiązań stosowanych obecnie.

(5 zastrzeżeń)

Zgł. nr 443335; C09K 17/10

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA
W KRAKOWIE, Kraków; SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – IN-
STYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH, Kraków
Stryczek S., Wiśniowski R., Złotkowski A., Małolepszy J.,
Kotwica Ł., Wieczorek M., Pichniarczyk P.**

Kompozycja uszczelniająca przeznaczona do stosowania w pracach geoinżynierskich

Kompozycja uszczelniająca przeznaczona do stosowania w pracach geoinżynierskich składa się ze spoiwa, upłynniacza i wody zarobowej. Spoiwo zawiera 20–80% mas. cementu portlandzkiego CEM I co najmniej klasy 42,5 R, 5–75% mas. granulowanego żużla wielkopieczowego o płytkowym kształcie ziaren, rozdrobnionego w młynie pionowym do powierzchni właściwej co najmniej 4000 cm²/g, oraz 5–20% mas. popiołu krzemionkowego ze spalania węgla kamiennego w elektrowniach i elektrociepłowniach, pozyskanego ze strefy II i III układu odpylania spalin, zawierającego powyżej 30% aktywnych chemicznie składników SiO₂ i Al₂O₃. Korzystnie spoiwo zawiera 5–75% mas. popiołu ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego w kotłach fluidalnych. Kompozycja zawiera upłynniacz w postaci eteru polikarboksyłanowego w ilości 0,01–3% mas. w stosunku do ilości spoiwa, a ilość wody zarobowej w kompozycji nie przekracza 60% mas. w stosunku do ilości spoiwa.

(2 zastrzeżenia)

Zgł. nr 447522; B32B 15/04

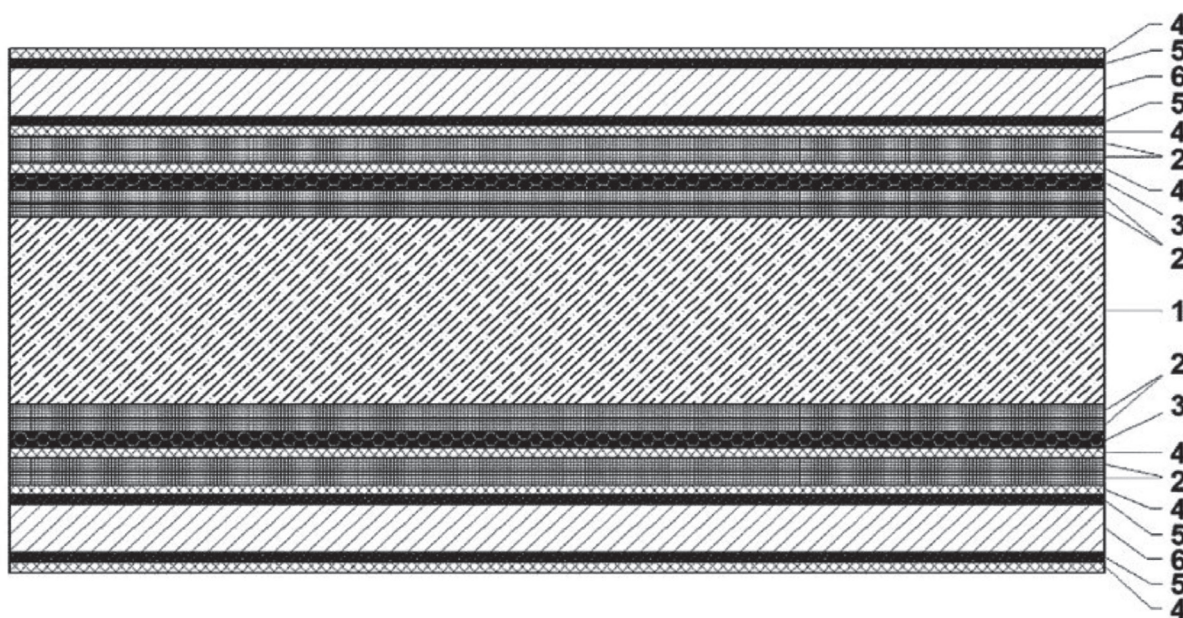
POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin

Bieniaś J., Jakubczak P., Ostapiuk M., Drożdżel-Jurkiewicz M.,
Podolak P.*Laminat metal-szkło i sposób jego wytwarzania*

Przedmiotem zgłoszenia jest laminat metal-szkło, który charakteryzuje się tym, że w części środkowej laminatu znajduje się warstwa włókniny poliestrowej (1) o gramaturze 339 g/m² i o grubości 4–8 mm, do której obu powierzchni przylegają adhezyjnie dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych (2) o grubości 0,04 mm każda, które przylegają adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się pierwszej (3) o grubości 1–2 mm, składającej się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Warstwa samonaprawiająca się pierwsza (3) przylega adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej (4) o grubości 0,2–0,4 mm, składającej się z mikrokapsułek o wielkości 25–100 µm, z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu

w ilości 48,8% mas. i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% mas. i nanorurek węglowych o wielkości 20–100 nm połączonych z żywicą termoplastyczną. Zgłoszenie obejmuje także sposób wytwarzania laminatu metal-szkło, który polega na tym, że na dwa arkusze blachy (6) ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm, posiadające na obu powierzchniach warstwę ceramiczną (5) o grubości 5–12 µm, nanosi się obustronnie mikrokapsułki o wielkości 25–100 µm, z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% mas. i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% mas. i nanorurki węglowe o wielkości 20–100 nm, przy czym mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleka się ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymuje się warstwę samonaprawiającą się drugą (4) o grubości 0,2–0,4 mm. Następnie na jeden z arkuszy blachy (6) ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm, posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną (5) o grubości 5–12 µm i warstwę samonaprawiającą się drugą (4) o grubości 0,2–0,4 mm, nakłada się dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych (2) o grubości 0,04 mm każda.

(8 zastrzeżeń)



Zgł. nr 443407; C08L 7/00

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź

Marzec A., Szadkowski B.

Biokompozycja elastomerowa na bazie kauczuku naturalnego, przeznaczona na wyroby gumowe o obniżonej palności oraz dobrych właściwościach mechanicznych

Przedmiotem zgłoszenia jest biokompozycja elastomerowa na bazie kauczuku naturalnego, przeznaczona na wyroby gumowe o obniżonej palności oraz dobrych właściwościach mechanicznych, zawierająca oprócz kauczuku siarkowy zespół sieciujący oraz napelniacz (sepiolit lub hydrotalkit zmodyfikowany silanem oraz kwasem fitowym) w ilości 5–20 cz. mas. zmodyfikowanego napelniacza.

(3 zastrzeżenia)

Zgł. nr 443685; C23C 2/00

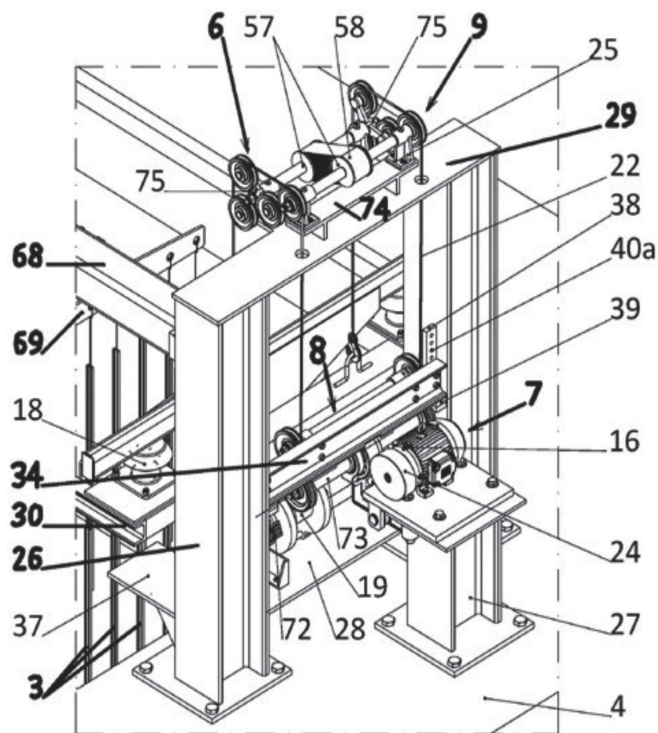
POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA, Koszalin

Kacalak W., Budniak Z., Szada-Borzyzkowska M.

Autonomiczna platforma do powlekania wibracyjnego

Przedmiotem zgłoszenia jest autonomiczna platforma do powlekania wibracyjnego, która przeznaczona jest do nanoszenia cienkich warstw materiału na powierzchnie przedmiotów z wykorzystaniem ruchów wibracyjnych. Autonomiczna platforma posiada kadź wypełnioną ciekłym materiałem powlekającym, trawersę (68) wraz z wieszakami (69), na których zawieszono są przedmioty powlekane (3). Autonomiczna platforma do powlekania wibracyjnego charakteryzuje się tym, że posiada umieszczone przeciwległe na dwóch krańcach kadzi zespoły opuszczania i podnoszenia ramy nośnej (30), z których każdy wyposażony jest w ostoję (74), do której zamocowany jest zespół krążków prowadzących (9). Autonomiczna platforma do powlekania wibracyjnego wyposażona jest również w górną półkę (29), do której przymocowany jest zespół obrotowych ramion (6), a także posiada zespół krążków przesuwnych (7). Do belki poprzecznej (34), znajdującej się pomiędzy stojakami (26), przymocowany jest zespół krążków regulacyjnych (8).

(16 zastrzeżeń)



Zgł. nr 443400; C23C 14/08

POLITECHNIKA GDAŃSKA, Gdańsk; INSTYTUT MASZYN PRZEPŁYWOWYCH IM. ROBERTA SZEWAŁSKIEGO POLSKIEJ AKADEMII NAUK, Gdańsk

Sawczak M., Trzciński K., Zarach Z., Szkoda M.

Sposób wytwarzania warstw krystalicznych trójtlenku molibdenu

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania warstw krystalicznych trójtlenku molibdenu MoO_3 , charakteryzujący się tym, że na przewodzące szkło FTO lub inne transparentne podłoże przewodzące, ITO lub ZTO, osadza się cienką warstwę MoO_3 o grubości 10–1000 nm, za pomocą pulsacyjnej ablacji laserowej, z MoO_3 w postaci pastylki lub bezpośrednio z blaszki molibdenowej. Kontrola orientacji kryształów w otrzymanej warstwie następuje przez dobór temperatury napyłania warstwy, przy czym dla temp. 200–500°C otrzymuje się kryształy zorientowane, a poniżej 200°C warstwa jest amorficzna.

(2 zastrzeżenia)

Zgł. nr 443448; C08J 3/14

GRUPA AZOTY SPÓŁKA AKCYJNA, Tarnów

Imiołek P.

Metoda otrzymywania sferycznego proszku polimerowego

Przedmiotem zgłoszenia jest metoda otrzymywania sferycznego proszku polimerowego, przeznaczonego do druku w technologii SLS i rotomouldingu, najczęściej z PA 6, PP oraz ich kopolimerów, która polega na tym, że do wstępnie podgrzanego do temp. powyżej 80°C glikolu o masach cząsteczkowych 6000–35 000 g/mol wprowadza się rozdrobniony polimer, następnie podgrzewa do temp. 180–250°C, utrzymuje w tej temperaturze przez 1–4 h przy ciągłym mieszaniu układu reakcyjnego z prędkością 450–550 rpm, a następnie układ reakcyjny wychładza się do temp. ok. 150°C, korzystnie przy ciągłym mieszaniu układu reakcyjnego, rozdziela w warunkach filtracji próżniowej, a odzyskany glikol ponownie zwraca do procesu.

(5 zastrzeżeń)

Zgł. nr 443442; C09K 5/06

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

Paprotka N., Pielichowska K.

Termochromowy układ fazowo-zmienny do magazynowania energii

Termochromowy układ fazowo-zmienny do magazynowania energii zawiera barwnik wrażliwy na zmianę pH w postaci purpury bromokrezolowej, wywołujący kolor oraz rozpuszczalnik orga-

niczny. Stosunek masowy barwnika do wywoływacza koloru oraz do rozpuszczalnika wynosi 1:10–50:10–80. Jako wywoływacz koloru układ zawiera materiał fazowo-zmienny, który stanowi co najmniej jeden wyższy kwas tłuszczowy wybrany z grupy obejmującej: kwas stearynowy, kwas mirystynowy i kwas palmitynowy, a jako rozpuszczalnik organiczny zawiera materiał fazowo-zmienny, który stanowi co najmniej jeden alkohol tłuszczowy wybrany z grupy obejmującej: alkohol behenylowy, alkohol stearynowy i alkohol arachidyłowy, przy czym temperatura przemiany fazowej wywoływacza koloru i temperatura przemiany fazowej rozpuszczalnika organicznego różnią się nie więcej niż o 6°C.

(1 zastrzeżenie)

Zgł. nr 443565; C08L 5/08

PODKARPACKIE CENTRUM INNOWACJI SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Rzeszów; UNIwersytet Rzeszowski, Rzeszów

Kus-Liśkiewicz M., Potocki L., Jagusztyn B., Milan J.

Sposób otrzymywania nanokompozytu na bazie polisacharydu – chitozanu, nanokompozyt otrzymany sposobem oraz zastosowanie nanokompozytu

Pierwszym przedmiotem zgłoszenia jest sposób otrzymywania kompozytu na bazie chitozanu, obejmujący etap biotechnologicznego przygotowania aktywnego barwnika, etap przygotowania nanocząstek metalicznych, wytworzenie ciekłego nanokompozytu. Sposób charakteryzuje się tym, że do 30 cm³ roztworu chitozanu o stężeniu 2% obj. dodaje się aktywny barwnik, który stanowi piomelanina, do końcowego stężenia 200 µg/cm³, i 3 cm³ koloidalnego roztworu nanocząstek srebra o stężeniu 400 µg/cm³, opcjonalnie do mieszaniny dodaje się hydroksypatyt w ilości 1% mas. względem objętości mieszaniny i miesza się w temperaturze pokojowej, aż do uzyskania jednorodnej zawiesiny. Zgłoszenie obejmuje również nanokompozyt otrzymany sposobem oraz zastosowanie kompozytu.

(10 zastrzeżeń)

Zgł. nr 443605; C08L 95/00

POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin

Malinowski S., Woszek A., Wróbel M., Bandura L.

Sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych dwuskładnikowym dodatkiem

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych z zastosowaniem kopolimeru, który polega na tym, że dwuskładnikowy kompozyt chitozanowo-polianilinowy, zawierają-

cy 26,80–84,32% mas. chitozanu i 15,68–73,19% mas. polianiliny, w ilości 0,5–6,5% w stosunku do masy lepiszcza asfaltowego dodaje się do upłynnionego lepiszcza asfaltowego i miesza się w temp. 150–180°C przez 45–120 min mieszadłem ścinającym do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Następnie zmodyfikowany asfalt kondycjonuje się w temp. 150–160°C przez 30–90 min.

(1 zastrzeżenie)

Zgł. nr 443683; C04B 18/22

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice; INSTYTUT TECHNIKI GÓRNICZEJ KOMAG, Gliwice

Słomka-Słupik B., Grynkiewicz-Bylina B., Rakwicz B.

Ekologiczna zaprawa budowlana

Przedmiotem zgłoszenia jest ekologiczna zaprawa budowlana, która charakteryzuje się tym, że zawiera 20,3–21,6% mas. mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego o powierzchni właściwej wynoszącej 375–390 m²/kg, 10,8% mas. wody aktywującej, 2,2–8,1% mas. wypełniacza w postaci granulatu gumowego o granulacji co najwyżej 4 mm oraz 60,8–64,7% mas. piasku normowego.

(3 zastrzeżenia)

Zgł. nr 443660; C08L 67/02

POLITECHNIKA BYDGOSKA IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH, Bydgoszcz

Lewandowski K., Skorczewska K.

Kompozyt polimerowo-drzewny o zwiększonych właściwościach mechanicznych

Przedmiotem zgłoszenia jest kompozyt polimerowo-drzewny o zwiększonych właściwościach mechanicznych, który jako podstawę zawiera poli(adypinianu 1,4-butyleno-co-tereftalanu 1,4-butyleno) o zwiększonych właściwościach mechanicznych, modyfikowany chemicznie w stanie uplastycznionym za pomocą diakrylanu etoksylogowanego bisfenolu A i inicjatora nadtlennego. Kompozyt polimerowo-drzewny jako podstawę zawiera poli(adypinianu 1,4-butyleno-co-tereftalanu 1,4-butyleno) oraz wypełniacz w postaci rozdrobnionych cząstek roślin, w szczególności drewna w ilości 10–60% mas., diakrylan etoksylogowany bisfenolu A w ilości 1–10% mas. oraz inicjator nadtlenny w ilości 0,05–0,3% mas.

(5 zastrzeżeń)

Przygotowała mgr Anna Skurczewska

POLAGRA

food • horeca • foodtech

ZAPRASZA

mtp
GRUPA

25–27.09.2024

POZNAŃ



Międzynarodowe
Targi Poznańskie



www.polagra.pl

Od 75 lat
poszerzamy
Twoje

horyzonty

auto moto
Serwis

ATEST
OCHRONA PRACY

AURA
OCHRONA ŚRODOWISKA

CHŁODNICTWO

CIĘPŁOWNICTWO
OGRZEWNICTWO
WENTYLACJA

dozór
techniczny

ELEKTRO
instalator

Elektronika
konstrukcje • technologie • zastosowania

GOSPODARKA
Mięsna GM

GOSPODARKA
WODNA

Gaz, Woda
i Technika Sanitarna
Gas, Water & Sanitary Engineering

HUTNIK
WIADOMOŚCI HUTNICZE

inn
INŻYNIERIA
MATERIAŁOWA
MATERIALS ENGINEERING

MIESIĘCZNIK
**MATERIAŁY
BUDOWLANE**
technologie • rynek • wykorzystania

Opakowanie

ochrona
przed korozją
Corrosion
Protection

**przemysł
chemiczny**

PRZEGLĄD
ELEKTROTECHNICZNY

PRZEGLĄD
geodezyjny
Pracownicy Geodezyjnych i Inżynierskich

**przegląd
papierniczy**

**PRZEGLĄD
TECHNICZNY**
GAZETA INŻYNIERSKA

**Przegląd
ELEKOMUNIKACYJNY**
WIADOMOŚCI TELEKOMUNIKACYJNE

PRZEGLĄD
WŁÓKNO
OPRZĘDZ
SKÓRA

Przemysł
Fermentacyjny
i Owocowo-Warzywny
Fermentation and Fruit & Vegetable Processing Industry

**PRZEGLĄD
PG**
GASTRONOMICZNY
PISMO GASTRONOMÓW I HOTELARZY

**przegląd
@piekarski
i cukierniczy**

**Problemy
jakości**
PROBLEMS OF QUALITY

**PRZEGLĄD
ZBOŻOWO
MŁYŃNARSKI**

**PRZEMYSŁ
SPOŻYWCZY**

POLISH
TECHNICAL REVIEW
SCIENCE AND INDUSTRY IN A COUNTRY OF CHANGE

We wiadomości
elektrotechniczne

WOKÓŁ
PŁYTEK
CERAMICZNYCH

WYDAWNICTWO
SIGMA-NOT



WYDANIA
PAPIEROWE



WYDANIA
ELEKTRONICZNE