

AUTOREFERAT

dr inż. Włodzimierz Biniś

**Akademia Techniczno-Humanistyczna
w Bielsku- Białej
Wydział Nauk o Materiałach i Środowisku
Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych
Zakład Materiałów Polimerowych**

Bielsko-Biała 2014



1. Dane personalne

Imię i nazwisko: **Włodzimierz Biniś**

Miejsce pracy: Zakład Materiałów Polimerowych
Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych
Wydział Nauk o Materiałach i Środowisku
Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej
43-309 Bielsko-Biała, ul. Willowa 2

Stanowisko: starszy wykładowca

2. Wykształcenie i stopnie naukowe

Doktor nauk technicznych	2000	Politechnika Łódzka Filia w Bielsku-Białej Wydział Inżynierii Włókienniczej i Ochrony Środowiska rozprawa doktorska pt. „ <i>Badania zmian struktury nadcząsteczkowej wełny w czasie jej odrostu na owcy i oddziaływania wybranych czynników zewnętrznych.</i> ” Promotor: prof. dr hab. inż. Andrzej Włochowicz
Magister Inżynier Włókiennik Chemiczna Obróbka Włókna	1989	Politechnika Łódzka Filia w Bielsku-Białej Wydział Włókienniczy Praca magisterska pt.: „ <i>Radiacyjna modyfikacja zażółconych włókien wełny</i> ” Promotor: prof. dr hab. inż. Andrzej Włochowicz

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

1989 – 2000	Politechnika Łódzka Filia w Bielsku-Białej asystent
2000 - 2013	Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej adiunkt
od 2013	Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej starszy wykładowca

4. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

Osiągnięciem naukowym wynikającym a art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595, z późn. zm.) jest jednotematyczny cykl publikacji naukowych pt. „*Badania spektroskopowe i formowanie nanoporowatych, polimerowych materiałów włóknotwórczych*”.

4. a) Dane bibliograficzne

Osiągnięcie naukowe stanowi jednotematyczny cykl publikacji „*Badania spektroskopowe i formowanie nanoporowatych, polimerowych materiałów włóknotwórczych*”, składający się z 12 prac naukowych, znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR). Dodatkowo problematyka, nawiązująca do publikacji zgłoszonych do postępowania habilitacyjnego, znajduje się w 3 publikacjach naukowych spoza bazy JCR oraz 2 uzyskanych patentów i 2 zgłoszeń patentowych (oznaczenia nr publikacji pochodzą z załącznika nr 6 do wniosku):

- B1** Włodzimierz Biniś, Andrzej Włochowicz, Dorota Biniś.
Measurement of Fibre Humidity Using Spectroscopic Method.
Fibres and Textiles in Eastern Europe 2005 vol.13 No.3 pp.27-29.
(IF = 0.397, Punkty Ministerstwa = 20. Mój udział w pracy: 60 %)
- B2** Włodzimierz Biniś, Jarosław Janicki, Dorota Biniś.
FT-NIR determination of the content of cotton in blends with viscose.
Fibers and Textiles in Eastern Europe 2013 vol. 21 No.6 (102). - ISSN 1230-3666,
pp. 22-26.
(IF = 0.541, Punkty Ministerstwa = 25. Mój udział w pracy: 60 %)
- B3** Małgorzata Rabej, Włodzimierz Biniś.
An artificial immune system for the identification of polymer materials based on near infrared (NIR) spectra.
Polimery 2014 vol. 7-8. - ISSN 0032-2725 . - pp. 575-579.
(IF = 0.617, Punkty Ministerstwa = 15. Mój udział w pracy: 30 %)
- B4** Dorota Biniś, Andrzej Włochowicz, Stefan Boryniec, Włodzimierz Biniś.
Changes in Structure of Dibutyrylchitin Fibres in the Process of Chitin Regeneration.
Polimery 2005 vol.50 nr 10 pp.742-747.
(IF = 0.990, Punkty Ministerstwa = 27. Mój udział w pracy: 40 %)
- B5** Czesław Ślusarczyk, Włodzimierz Biniś, Janusz Fabia, Dorota Biniś.
DSC and Two-dimensional Correlation Infrared Spectroscopy Studies of PA6/



Montmorillonite Composite Fibres.

Fibres and Textiles in Eastern Europe 2007 vol.15 No.5-6 . - pp.22-26.

(IF = 0.425, Punkty Ministerstwa = 20. Mój udział w pracy: 30 %)

- B6** Stanisław Rabej, **Włodzimierz Biniś**, Dorota Biniś.

The Transition Phase in Polyethylenes - WAXS and Raman Investigations.

Fibres and Textiles in Eastern Europe 2008 vol.16 no.6 . - pp.57-62.

(IF = 0.439, Punkty Ministerstwa = 20. Mój udział w pracy: 30 %)

- B7** Ryszard Fryczkowski, Beata Fryczkowska, **Włodzimierz Biniś**, Jarosław Janicki.

Morphology of fibrous composites of PLA and PVDF.

Composites Science and Technology 2013 Vol. 89. S. 186-193

(IF = 3.328, Punkty Ministerstwa = 50. Mój udział w pracy: 20 %)

- B8** Anna Pielesz, **Włodzimierz Biniś**, Jadwiga Paluch.

Mild acid hydrolysis of fucoïdan: characterization by electrophoresis and FT-Raman spectroscopy.

Carbohydrate Research 2011 vol.346 iss.13 . - pp.1937-1944

(IF = 2.332, Punkty Ministerstwa = 25. Mój udział w pracy: 30 %)

- B9** Dorota Biniś, Stefan Boryniec, **Włodzimierz Biniś**, Andrzej Włochowicz.

Alkaline Treatment of Dibutyrylchitin Fibres Spun from Polymer Solution in Ethyl Alcohol.

Fibres and Textiles in Eastern Europe 2006 vol.14 no.3 pp.12-18.

(IF = 0.425, Punkty Ministerstwa = 20. Mój udział w pracy: 30 %)

- B10** Dorota Biniś, **Włodzimierz Biniś**, Jan Broda.

Formation of polypropylene/stearic acid fibers.

Journal of Applied Polymer Science 2012 Vol. 125. - ISSN 0021-8995 . - pp. 1020-1026.

(IF = 1.395, Punkty Ministerstwa = 25. Mój udział w pracy: 40 %)

- B11** **Włodzimierz Biniś**, Dorota Biniś.

Formation of microfibrils from cellulose acetate butyrate by electrospinning with a surface modified in low-temperature plasma.

Fibres and Textiles in Eastern Europe 2014 vol.22 no.4. - ISSN 1230-3666 . - s. 37-42.

(IF = 0.541, Punkty Ministerstwa = 30. Mój udział w pracy: 70 %)

- B12** **Włodzimierz Biniś**, Dorota Biniś.

Application of FTNIR Spectroscopy for evaluation of the degree of Deacetylation of

chitosan fibres.

Fibres and Textiles in Eastern Europe 2015 no.3. (przyjęty do druku)

(Mój udział w pracy 60 %)

E1 Włodzimierz Biniś, Andrzej Włochowicz.

Wykorzystanie techniki proszkowania do poszerzenia informacji o strukturze polimerów włóknotwórczych uzyskiwanych z widm w podczerwieni.

Przegląd Włókienniczy 2001 R.55 nr 10 s.11-13.

(Mój udział w pracy 90 %)

E2 Włodzimierz Biniś, Andrzej Włochowicz.

Wykorzystanie spektrofotometrii fourierowskiej w zakresie bliskiej podczerwieni do analizy składu surowcowego wyrobów włókienniczych.

Przegląd Włókienniczy 2002 R.56 nr 6 s.13-15.

(Mój udział w pracy 90 %)

E3 Dorota Biniś, Mirosław Wyszomirski, Włodzimierz Biniś, Stefan Boryniec.

Supramolecular structure of chitin and its derivatives in FTIR spectroscopy studies.

Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives. Monograph.Vol.XII

/ed.Małgorzata M. Jaworska. - Lodz : Polish Chitin Society, 2007 s.95-108; ISSN 1896-5644.

(Punkty Ministerstwa = 6. Mój udział w pracy 30 %)

P1 Sposób wytwarzania włókien/folii mikroporowatych z poliolefin.

Włodzimierz Biniś, Dorota Biniś. Patent. Polska, nr 197527. Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, Polska. Opubl.30.04.2008 WUP 4/2008 s.1-4. (Mój udział w pracy 70 %)

P2 Sposób wytwarzania włókien/folii mikroporowatych z poliamidów.

Włodzimierz Biniś, Dorota Biniś. Patent. Polska, nr 197526. Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, Polska. Opubl.30.04.2008 WUP 4/2008 s.1-4. (Mój udział w pracy 70 %)

P3 Materiał mikroporowaty oraz jego sposób otrzymywania.

Włodzimierz Biniś, Dorota Biniś, Jarosław Janicki . Patent. Polska, nr P.404644.

Wrocławskie Centrum Badań EIT+Sp z o.o., Polska. Zgłoszenie 11.07.2013 . - s. 1-13 il.

Punktacja ministerstwa: 2.0. (Mój udział w pracy 60 %)

P4 Reaktor do elektroprzędzenia.

Włodzimierz Biniś, Dorota Biniś. Zgłoszenie wynalazku. Polska, nr 381739. Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, Polska. Opubl.18.08.2008 BUP 17/2008 . - s. 1.

Punktacja ministerstwa: 10.000 (Mój udział w pracy 70 %)

Wyniki badań były również prezentowane na wielu międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych, z których najważniejsze to ((oznaczenia nr konferencji pochodzą z załącznika nr 6 do wniosku)):

Konferencje międzynarodowe :

- K4** Dorota Biniś, Andrzej Włochowicz, Stefan Boryniec, **Włodzimierz Biniś**.
Regenerated Chitin Fibres with Micropores as Carriers of Bioactive Substances.
Fibre-Grade Polymers, Chemical Fibres and Special Textiles: 3rd Central European Conference 2003 Portorose, Slovenia, 10-12 September 2003.
(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników)
- K6** Dorota Biniś, Stefan Boryniec, **Włodzimierz Biniś**.
Studies on the Structure of Polysaccharides in the Process of Alkaline Treatment of Dibutyrylchitin Fibres.
XIPS'2004 : The Sixth International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure, Bielsko-Biała, Poland, 8-11 December 2004.
(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników)
- K7** Dorota Biniś, Stefan Boryniec, **Włodzimierz Biniś**.
Application of FTNIR Spectroscopy for Deacetylation Degree Determination of Chitosan Fibres.
AUTEX 2005 : 5th World Textile Conference : proceedings, Portoroz, Slovenia, 27-29 June 2005
(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników)
- K8** Czesław Ślusarczyk, **Włodzimierz Biniś**, Janusz Fabia, Dorota Biniś.
DSC and two-dimensional correlation infrared spectroscopy studies of PA6 /montmorillonite composite fibers.
CEC 2007 : 5th Central European Conference "Fibre-grade polymers, chemical fibres and special textiles", Kraków, Poland, 5-8 September 2007
(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników)
- K9** **Włodzimierz Biniś**, Dorota Biniś.
Electrospinning reactor.
CEC 2007 : 5th Central European Conference "Fibre-grade polymers, chemical fibres and special textiles", Kraków, Poland, 5-8 September 2007
(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników)
- K10** Dorota Biniś, **Włodzimierz Biniś**, Jan Broda.
Microporous polypropylene fibres.
IMTEX 2007 : IX International Scientific Conference Łódź - Poland, October 8-9,



2007

(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników)

K11 Włodzimierz Biniś, Dorota Biniś.

Badanie składu tekstyliów metodą spektroskopii w bliskiej podczerwieni.

Knitt Tech 2006 : VII międzynarodowa konferencja naukowo-techniczna n.t.:

Nowe techniki i technologie w dziewiarstwie, Ciechocinek 2006.

(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników)

K12 Włodzimierz Biniś, Dorota Biniś.

The influence of magnetic field in the electrospinning process on the structure of cellulose acetate butyrate fibres.

XIPS 2007 : VII International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure, Kraków, Poland, 5-7 December 2007

(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników z całego świata)

K13 Dorota Biniś, Włodzimierz Biniś, Jan Broda.

Supermolecular structure and morphology of microporous polypropylene fibres.

XIPS 2007 : VII International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure, Kraków, Poland, 5-7 December 2007

(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników z całego świata)

K14 Stanisław Rabiej, Włodzimierz Biniś, Dorota Biniś.

The transition phase in polyethylenes-WAXS and Raman spectroscopy investigations.

XIPS 2007 : VII International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure, Kraków, Poland, 5-7 December 2007

(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników z całego świata)

K15 Dorota Biniś, Włodzimierz Biniś, Jan Broda, Jarosław Janicki.

Formation of porous fibres from the solution of polypropylene in stearic acid.

AUTEX 2008 : Working towards the change : Academy and Industry together, Biella, Italy, 24-26 June 2008.

(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników z całego świata)

K16 Dorota Biniś, Włodzimierz Biniś, Jan Broda, Jarosław Janicki.

Wettability of microporous polypropylene fibres.

Magic World of Textiles : 4th International Textile Clothing and Design Conference, Dubrovnik, Croatia, October 5th to 8th, 2008

(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników z całego świata)

K17 Dorota Biniś, Włodzimierz Biniś, Jan Broda.

Morphology and supermolecular structure of porous polypropylene fibres.

AUTEX 2009 : World Textile Conference, Cesme-Izmir, Turkey, May 26-28, 2009

(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników z całego świata)

K19 Dorota Biniś, Włodzimierz Biniś, Jan Broda.

Formation of fibres from polypropylene/stearic acid blends.

41st International Symposium on Novelties in Textiles, 5th International

Symposium on Novelty in Graphics, 45th International Congress IFKT, Ljubljana, Slovenia, 27-29 May 2010

(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników z całego świata)

K20 Czesław Ślusarczyk, **Włodzimierz Biniś**, Jarosław Janicki, Marcin Bączek, Janusz Fabia, Dorota Biniś.

Drawing of unfilled and clay-filled nylon 6 fibers : polymorphic transition in nylon 6.

4th International Conference on Polymer Behavior : Behavior of Polymers and Polymer-Based Nanomaterials Related to their Structure , Lodz, Poland, 20-23.09.2010

(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników z całego świata)

K25 Ryszard Fryczkowski, Beata Fryczkowska, Jarosław Janicki, **Włodzimierz Biniś**.

Polylactide fibres modified by polyaniline.

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, Kyoto, Japan, July 4-9, 2010

(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 1000 uczestników z całego świata)

K27 **Włodzimierz Biniś**.

The electrospinning in magnetic field.

XIPS 2010 : VIII International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure : book of abstracts, Wrocław, Poland, 8-10 December, 2010

(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników z całego świata)

K28 Anna Pielesz, **Włodzimierz Biniś**, Jadwiga Paluch.

Mild acid hydrolysis of fucoïdan : characterization by electrophoresis, FT-IR and FT-Raman spectroscopies.

XIPS 2010 : VIII International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure, Wrocław, Poland, 8-10 December, 2010

(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 1000 uczestników z całego świata)

K29 Czesław Ślusarczyk, **Włodzimierz Biniś**, Jarosław Janicki, Marcin Bączek, Janusz Fabia, Dorota Biniś.

Polymorphic transition in nylon 6 fibers studied by WAXS and 2D-FTIR spectroscopy.

XIPS 2010 : VIII International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure, Wrocław, Poland, 8-10 December, 2010

(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników z całego świata)

K33 Małgorzata Rabej, **Włodzimierz Biniś**.

Application of immune algorithm to identification of polymer materials on the basis of their near infrared (NIR) spectra.

XIPS 2013 : IX International Conference on X-Ray investigations of polymer structure : book of abstracts, Zakopane, Poland, 3-6 December, 2013

(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników z całego świata)

Konferencje krajowe :

K1 Dorota Biniś, Stefan Boryniec, **Włodzimierz Biniś**.

Otrzymywanie włókien chitozanowych i ocena zmian stopnia N-deacetylacji z zastosowaniem zakresu bliskiej podczerwieni.

Nowe aspekty w chemii i zastosowaniu chityny i jej pochodnych : X Seminarium Robocze, Gdynia, 25-27 września 2003

(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników)

K4 Dorota Biniś, Stefan Boryniec, **Włodzimierz Biniś**.

Nadcząsteczkowa struktura chityny w świetle badań spektroskopowych.

Nowe aspekty w chemii i zastosowaniu chityny i jej pochodnych : XII Seminarium Robocze, Szczyrk, 20-22 września 2006

(konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 100 uczestników)

Szczegółowe dane dotyczące tych konferencji oraz tytuły prezentowanych referatów znajdują się w *Załączniku nr 6*.

4. b) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Cel naukowy

Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materiałami w formie włóknistej stanowi zespół złożonych zjawisk optycznych, które nakładają się wzajemnie na siebie dając w rezultacie wynik w postaci widma. Większość włókien ma przekrój zbliżony do kołowego oraz rozmiary poprzeczne odpowiadające długości fali promieniowania w zakresie średniej podczerwieni, co w konsekwencji powoduje, że oddziaływująca z nimi wiązka pomiarowa ulega dyfrakcji, rozproszeniu, załamaniu oraz interferencji. Zjawiska te powodują na tyle silne zniekształcenie wiązki pomiarowej w komorze spektrofotometru, że bezpośredni pomiar widm absorpcyjnych włókien w metodzie transmisyjnej staje się niemożliwy. Standardowy pomiar transmisyjny widma absorpcyjnego dla włókien wymaga zastosowania działań mechanicznych, które mają na celu usunięcie przeszkód związanych z oddziaływaniami optycznymi z materiałem w postaci włóknistej. Zasadniczym sposobem jest rozdrobnienie włókien i wymieszanie ich z bromkiem potasu oraz wykonanie pastylki w próżni pod ciśnieniem kilku tysięcy atmosfer. Działania te powodują jednak istotną ingerencję w strukturę cząsteczkową jak i nadcząsteczkową badanych włókien. Wykonywane w sposób standardowy badania mogą dać odpowiedź na pytanie z jakiego tworzywa są wykonane włókna. Moje zainteresowania badawcze w zakresie spektroskopii są ukierunkowane na szukanie, opracowywanie metod i sposobów wykonywania widm włókien w taki sposób, aby w jak najmniejszym stopniu ingerować w ich strukturę chemiczną i nadcząsteczkową. Złożona struktura nadcząsteczkowa włókien wymaga zastosowania odpowiedniej preparatyki przygotowania preparatów do badań spektroskopowych.

Moje poszukiwania możliwości rejestracji widm włókien są ukierunkowane na zastosowanie specyficznych zakresów promieniowania i konfiguracji optycznej spektrofotometrów oraz wyposażenia dodatkowego, specjalnej obróbki danych tak, aby było możliwe badanie włókien w ich pierwotnej postaci. Pozytywne wyniki moich badań

pozwalają na ich wykorzystanie w badaniach materiałowych zarówno do celów naukowych jak i analitycznych dla przemysłu przetwórczego materiałów polimerowych a w szczególności tekstylnych.

Jednocześnie moja działalność naukowa skupia się na formowaniu i modyfikacji materiałów włóknotwórczych i włókien. W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie włóknami specjalnymi i foliami, które mogą służyć jako nośniki substancji bioaktywnych, repelentnych, przewodzących prąd elektryczny, wykorzystywanych do celów adsorpcyjnych, filtracyjnych, barierowych, termoizolacyjnych. Wyroby takie są wykorzystywane do specyficznych zastosowań odzieżowych szczególnie dla służb mundurowych. W zastosowaniach tych szczególnie istotne jest uzyskanie pożądanej struktury wewnętrznej oraz odpowiedniego rozwinięcia morfologii powierzchni włókien. Do tych celów stosuje różne metody formowania w tym ze stopu, z roztworu oraz w polu elektrycznym. Modyfikacja tworzywa włókien może być prowadzona na różnych etapach formowania w zależności od pożądanego efektu. Celem jest uzyskanie włókien o pożądanej strukturze wewnętrznej do określonego zastosowania. Cechą szczególną uzyskiwanych przeze mnie włókien są mikro i nanopory tworzące w ich wnętrzu ciągłą sieć wzajemnych połączeń. Struktura taka umożliwia wprowadzanie do wnętrza włókien np. substancji aktywnych oraz ich transport, wzdłuż ich osi oraz na zewnątrz, który może przebiegać w kontrolowany sposób. Włókna o takich właściwościach mogą być wykorzystane między innymi do produkcji odzieży specjalnej.

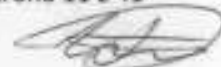
Szczegółowe omówienie prowadzonych badań i osiągniętych wyników.

Widmo w spektroskopii UV-Vis, NIR, MIR, Ramana jest wynikiem specyficznego oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z próbką, zastosowanej konfiguracji optycznej w komorze pomiarowej, parametrów spektrofotometru oraz postaci samej próbki. Promieniowanie elektromagnetyczne w czasie oddziaływania z preparatem podlega różnym zjawiskom optycznym. Postać preparatu w tym: rozmiar, porowatość, kształt, rozmieszczenie w wiązce pomiarowej, różnice w gęstości optycznej na granicach faz wywołują zjawiska optyczne charakterystyczne dla odpowiadających im długości fali promieniowania. Obiekty o rozmiarach od kilku do dwudziestu kilku mikrometrów będą więc silnie ugiąć, rozprasać i interferować fale o zbliżonych długościach. Do takich obiektów należy zaliczyć powszechnie stosowane włókna w odzieżownictwie i przemyśle. Umieszczenie włókien w wiązce pomiarowej spektrofotometru praktycznie całkowicie wyklucza wykonanie absorpcyjnych widm transmisyjnych. W przypadku fal krótszych z zakresu UV-Vis umieszczenie włókien bezpośrednio w wiązce pomiarowej powoduje, że stanowią one dla tych długości fali soczewki, które bardzo silnie skupiają i po przejściu przez ognisko fale są silnie rozpraszane. Zjawiska te powodują, że promieniowanie, które weszło w kontakt z włóknami w tych zakresach promieniowania praktycznie nie dociera do detektorów. Zarejestrowanie widma

dla włókna lub wiązki włókien jest więc szczególnie trudne. Najprostszym rozwiązaniem jest zniszczenie specyficznego kształtu i wymiarów włókien poprzez ich rozdrobnienie w nośniku przezroczystym dla danego zakresu pomiarowego. W badaniach spektroskopowych w zakresie średniej podczerwieni jako substancję rozpraszającą stosuje się z reguły spektralnie czysty bromek potasu.

Foton promieniowania elektromagnetycznego padający na próbkę zostaje zaadsorbowany w przypadku gdy na swojej drodze natrafi na drgające z tą samą częstotliwością pole elektryczne molekuly. W zakresie średniej podczerwieni zakres częstotliwości promieniowania pochłanianego pokrywa się z drgającym polem elektrycznym wygenerowanym w ugrupowaniach chemicznych przez elektrony walencyjne wchodzące w skład wiązań chemicznych. Pole elektryczne fotonu musi więc drgać z tą samą częstotliwością, oddziaływać w tej samej fazie oraz w tej samej płaszczyźnie polaryzacji co drgające pole elektryczne ugrupowania chemicznego. Drgania pola elektrycznego ugrupowań chemicznych w zależności od budowy mogą w przestrzeni i w określonych płaszczyznach drgać w sposób rozciągający symetryczny, asymetryczny, nożycowy, wahający, deformacyjny, kołyszący, skręcający oraz w sposób specyficzny dla szkieletu cząsteczki. Dla każdego rodzaju drgań ugrupowania chemicznego obserwuje się pasma absorpcyjne w różnych miejscach zakresu pomiarowego.

Na ugrupowania chemiczne a zwłaszcza na pole elektryczne, które jest efektem ruchu elektronów walencyjnych wpływ mają pola elektryczne ugrupowań sąsiednich w tej samej cząsteczce jak i innych cząsteczek będących w otoczeniu. Otoczenie oscylatorów jest więc ściśle związane z budową cząsteczkową (konformacją i konfiguracją cząstek) jak i z ich strukturą nadcząsteczkową, która jest związana między innymi z krystalicznością, uporządkowaniem amorficznym, orientacją wewnętrzną itp. Parametry struktury nadcząsteczkowej tworzywa są szczególnie istotne w przypadku włókien i mają istotny wpływ na ich cechy użytkowe. Wszystkie elementy struktury materiału oraz stan termodynamiczny, w którym się znajdują, mają odzwierciedlenie w specyficznym drganiu pól elektrycznych ugrupowań chemicznych. Fotony oddziaływują z polem elektrycznym ugrupowań chemicznych w sposób specyficzny. Wchodzą w rezonans jedynie w przypadku gdy ich energia jest równa przejściu kwantowemu elektronów walencyjnych tworzących wiązanie chemiczne na jeden z wyższych poziomów. Na przykład dla dwutlenku węgla w stanie gazowym w warunkach normalnych można zaobserwować w widmie w zakresie około 2350cm^{-1} dwie gałęzie składające się z kilkudziesięciu pików absorpcyjnych, które można przyporządkować drganiom pól elektrycznych wiązań chemicznych z dwoma atomami tlenu związanymi z elektronami atomu węgla występujących na orbitalach $2s^2$ i $2p^2$, które różnią się energiami. Efekt ten można zaobserwować stosując rozdzielczość spektrofotometru poniżej $0,2\text{cm}^{-1}$. Przy typowej rozdzielczości, stosowanej dla próbek cieczy i ciał stałych, wynoszącej 4cm^{-1} , obserwujemy jedynie bardziej lub mniej przybliżoną obwiednię rzeczywistych zjawisk zachodzących pomiędzy wiązką pomiarową promieniowania



elektromagnetycznego a badaną próbką. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego dla rozcieńczonych próbek i cienkich warstw dla których absorpcja nie przekracza $1 \div 2A$ powinna być wprost proporcjonalna do stężenia molowego oscylatorów znajdujących się w wiązce pomiarowej. Współczynnikiem proporcjonalności jest w tym przypadku prawdopodobieństwo oddziaływania fotonu z określonym oscylatorem. Prawdopodobieństwo to jest w znacznej mierze uzależnione od położenia oscylatora w przestrzeni struktury chemicznej cząsteczki. W przypadku badań materiałów w spolaryzowanej wiązce pomiarowej zasada ta nadal obowiązuje, lecz intensywność pasma jest uzależniona dodatkowo od wzajemnego położenia przestrzennego płaszczyzny drgań pola elektrycznego oscylatora i fotonu. Wszystkie uwarunkowania optyczne i strukturalne próbki wpływają na wynik pomiaru w postaci widma. W związku z tym każda ingerencja w strukturę cząsteczkową i nadcząsteczkową próbki będzie skutkowała zafalszowaniem „obrazu spektralnego”.

Wpływ procesu standardowego przygotowania próbki na kształt widma zilustrowałem na przykładzie substancji małowcząsteczkowej oraz polimerów w postaci włókien. W opracowaniach naukowych zawierających badania spektroskopowe rzadko spotyka się szczegółowe informacje na temat preparatyki jak również nie komentuje się wpływu preparatyki na kształt widma i wynikających z tego konsekwencji interpretacyjnych. Badania zależności kształtu widma od sposobu przygotowania próbki wynikającego z jej intensywnego rozdrobnienia przedstawiłem w publikacji E1.

Jako przykład wpływu oddziaływań mechanicznych stosowanych w czasie przygotowywania preparatów do badań spektroskopowych na strukturę krystaliczną substancji małowcząsteczkowej wybrałem 4-chloroanilinę. Wykonałem widma przygotowując preparat metodą standardową poprzez intensywne utarcie z chlorkiem sodu oraz sprasowanie pastylki w próżni pod ciśnieniem 1000MPa oraz poprzez delikatne rozproszczenie proszku na powierzchni wcześniej sprasowanej pastylki. Widma proszku powtarzałem kilkakrotnie w celu sprawdzenia wpływu naniesienia na kształt widma. We wszystkich przypadkach wynik pod względem jakościowym był identyczny, to znaczy, że rejestrowane było rzeczywiste widmo 4-chloroaniliny w postaci drobnokrystalicznej. Porównanie widm 4-chloroaniliny rejestrowanych w różnych postaciach daje zaskakujące rezultaty. Widma różnią się w zasadniczy sposób. W czasie ucierania zachodzą w strukturze pola elektrycznego cząsteczek bardzo silne zmiany, których efekty są odzwierciedlone na zarejestrowanych widmach. Z kilkudziesięciu dobrze wydzielonych, intensywnych pasm w widmie próbki nieutartej, po utarciu pozostaje kilkanaście wąskich i intensywnych pasm. Pozostałe pasma ulegają nieomal całkowitemu zanikowi. Wynik ten świadczy o tym, że zanikające pasma są efektem wpływu na oscylatory molekuly oddziaływań wywołanych sąsiedztwem innych cząsteczek w strukturze kryształków, które w wyniku ucierania (rozcieńczania) w chlorku sodu zostały od siebie odseparowane. Tak znaczne zmiany w widmie 4-chloroaniliny po utarciu można tłumaczyć separacją silnych oddziaływań

elektroujemnego chloru na elektrododatnią grupę aminową sąsiadującej cząsteczki. Efekt powstawania silnych międzycząsteczkowych oddziaływań elektrostatycznych powoduje znaczne zaburzenia pól elektrycznych ugrupowań chemicznych a tym samym oscylatorów. W związku z tym, że w kryształach praktycznie wszystkie oddziaływania sąsiednich cząsteczek mają ten sam charakter i energię, powstają dodatkowe pasma absorpcyjne związane z oscylacjami silnie oddziaływujących na siebie ugrupowań. Utrucie (rozcieńczenie i separacja cząsteczek) powoduje uwolnienie się oscylacji ugrupowań od wpływów wywołanych sąsiednimi cząsteczkami. Ilość pasm absorpcyjnych spada więc do poziomu podstawowych, niezakłóconych oddziaływań elektrycznych w izolowanych ugrupowaniach chemicznych.

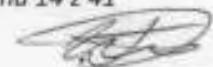
Do podobnych zjawisk jak opisane wyżej dochodzi w czasie rozdrabniania preparatów innych substancji w tym wielkocząsteczkowych. Uporządkowanie cząsteczek w ich przypadku ma odmienny charakter od tego, jaki występuje w silnie spolaryzowanych cząsteczkach. Układ przestrzenny jest bardziej zróżnicowany, a obszary o całkowitym braku uporządkowania przenikają się z obszarami krystalicznymi, semikrystalicznymi lub o określonej orientacji przestrzennej. Oddziaływania wewnątrz i międzycząsteczkowe w tym przypadku nie mają ściśle określonej energii i są efektem przypadkowych, lokalnych układów przestrzennych. Pasma absorpcyjne oscylatorów poszczególnych ugrupowań są zniekształcane zróżnicowanymi oddziaływaniami elektrostatycznymi i stają się szerokie, płaskie bez ostro zaznaczonego maksimum. Kształt pasm, w szczególności oscylatorów polarnych, informuje o stopniu uporządkowania materiału. Obserwacje zmian kształtu pasm w widmach wywołane uporządkowaniem przestrzennym łańcuchów polimerowych są szczególnie istotne dla badań struktury nadcząsteczkowej włókien.

W publikacji E1 na przykładzie keratyny wełny owczej porównałem zmiany w strukturze nadcząsteczkowej obserwowane na podstawie widm kilkumilimetrowych odcinków włókien zaprasowanych w pyłe bromku potasu. Dodatkową zaletą opracowanej przeze mnie metody jest odpowiedni dobór halogenku. W tym konkretnym przypadku jest nim bromek potasu, który ma bardzo zbliżony współczynnik załamania światła do włókien wełny. Wiązka pomiarowa przechodząca przez układ włókno/KBr nie napotyka różnic w gęstości optycznej obu składników (zbliżone współczynniki załamania światła) i przenika przez preparat bez oddziaływań optycznych na granicy faz. Wykorzystany w tym przypadku bromek potasu działa podobnie jak olejki immersyjne stosowany w obserwacji preparatów w mikroskopii optycznej. Ilość promieniowania, które dochodzi do detektora po oddziaływaniu absorpcyjnym jest na tyle duża, że pozwala na wykonanie precyzyjnych pomiarów spektroskopowych włókien wełny. W przypadku innych materiałów lub włókien można stosować halogenki metali lub ich mieszaniny, których współczynnik załamania światła będzie zbliżony do badanej próbki. Metoda wykonywania widm dla odcinków włókien wełny zaprasowanych w pastylkach halogenków cechuje się znaczną powtarzalnością wyników. W celu zobrazowania w jaki sposób struktura nadcząsteczkowa włókien odzwierciedla się w kształcie widma w zakresie średniej podczerwieni

z zastosowaniem opracowanej przeze mnie metodyki badań oraz standardowej, wełnę poddałem obróbce w wodzie demineralizowanej w czasie kilku dni. Po wyjęciu włókien i ich wysuszeniu wykonałem widmo za pomocą mojej metody, na którym pojawiły się bardzo silne pasma absorpcyjne sugerujące powstanie we włóknach zupełnie odmiennego związku chemicznego w stosunku do wyjściowej próbki kontrolnej. Badanie rentgenowskie próbek przed i po obróbce w wodzie potwierdziły znaczne zmiany w strukturze nadcząsteczkowej w kierunku wzrostu stopnia uporządkowania keratyny we włóknach po obróbce. Następnie obie pastylki z zaprasowanymi odcinkami włókien kolejno utarłem w rotometrze w tych samych warunkach i sprasowałem ponownie. Widma obu próbek po ucieraniu są praktycznie identyczne i całkowicie odmiennie od wyjściowych widm uzyskanych dla włókien wełny w postaci odcinków zaprasowanych w pyłe KBr. Ucieranie preparatów w celu uzyskania „dobrego” widma posiadającego ostre dobrze rozdzielone pasma musi się więc wiązać ze świadomością, że istotnie ingerujemy w strukturę preparatu. Uważam, że widma próbek, zwłaszcza polimerów i włókien, powinno wykonywać się przed i po ich rozdrobnieniu w halogenkach metali. Wówczas poszerzamy istotnie wiedzę na temat materiału włókna wyodrębniając strukturę chemiczną od wpływu na nią budowy nadcząsteczkowej. Potwierdzeniem tych obserwacji są badania wykonane dla próbek bawełny i włókien wiskozowych. Widma wykonane na odcinkach włókien zaprasowanych w pyłe bromku potasu różnią się między sobą w sposób zasadniczy. Odpowiednio intensywne utarcie obu pastylek w rotometrze pozwala uzyskać z obu preparatów nieomal identyczne widma. Uzyskujemy więc prostą informację, że budowa chemiczna obu włókien jest podobna natomiast oba różnią się budową nadcząsteczkową, co znajduje potwierdzenie w ogólnej wiedzy o obu włóknach.

Ucieranie próbek włókien w celu zniwelowania wpływu struktury nadcząsteczkowej powinno się prowadzić dobierając halogenek o odpowiednio wysokiej w porównaniu do włókna energii sieci krystalicznej oraz czas ucierania, po którym nie obserwuje się już istotnych zmian w kształcie widma.

Zawartość wilgoci we włóknach jest jednym z istotnych parametrów, który warunkuje właściwości mechaniczne i użytkowe. Oznaczanie wilgotności włókien jest więc jednym z istotnych elementów ich badań. Oznaczanie wilgoci we włóknach i materiałach włóknotwórczych jest prowadzone z reguły metodami wagowymi polegającymi na ważeniu próbek przed i po ich suszeniu do stałej masy. Jednakże całkowite usunięcie wody ze struktury wewnętrznej włókien, a zwłaszcza tej, która jest związana z polarnymi ugrupowaniami tworzywa jest z trudne i może powodować równoległy rozkład termiczny, który wpływa na wynik oznaczenia. Ponadto obserwacja ilości wody związanej w określonych temperaturach z włóknem może dawać pośrednie informacje o strukturze nadcząsteczkowej włókien oraz o wiązaniach wodorowych stanowiących niejednokrotnie o spójności tworzywa. Wpływ wiązań wodorowych na kształt pasm absorpcyjnych można obserwować w różnych zakresach widma w średniej podczerwieni oraz dla różnych oscylatorów w polarnych



ugrupowaniach chemicznych zawierających atomy wodoru. Jednakże najsilniejszy wpływ wiązań wodorowych na kształt widma obserwuje się w zakresie drgań rozciągających ugrupowań $-OH$ i $-NH$. W tym zakresie liczb falowych rozciągającym się od około 4000cm^{-1} do 3000cm^{-1} występuje bardzo silne pasmo absorpcji wody w stanie ciekłym. Włókna w warunkach normalnych, zwłaszcza naturalne, mają wilgotność sięgającą kilkunastu procent. Wpływ zawartości wody w sposób istotny uniemożliwia więc obserwacje wpływu wiązań wodorowych na częstotliwości oscylatorów. Możliwość pomiaru ilości wody zawartej we włóknie bez naruszania jego stanu termodynamicznego pozwoliłaby na wydzielenie i odjęcie z widma włókna wilgotnego pasm charakterystycznych dla wody i tym samym uzyskać możliwość bezpośredniej obserwacji wpływu wiązań wodorowych na częstotliwości oscylatorów ugrupowań polarnych.

Badania w podczerwieni wykonywane są z reguły w standardowym zakresie pomiarowym $4000-400\text{cm}^{-1}$. Ten zakres pomiarowy jest najlepiej i najszerzej opisywany w literaturze i tablicach częstotliwości charakterystycznych dla poszczególnych ugrupowań chemicznych. Poszerzanie tego zakresu pomiarowego jest rzadko stosowane.

W zakresie pomiarowym $4000-400\text{cm}^{-1}$ pasma absorpcji promieniowania przez wodę nakładają się z pasmami charakterystycznymi dla budowy chemicznej typowych polimerów włóknotwórczych. Rozdzielenie pasm pochodzących wyłącznie od wody w tym zakresie spektralnym jest więc praktycznie niemożliwe. W celu identyfikacji innych pasm charakterystycznych dla wody rozpocząłem przeszukiwanie zakresów pomiarowych, na które pozwalają możliwości techniczne aparatury. W zakresie powyżej 4000cm^{-1} znajdują się słabe, szerokie pasma absorpcyjne charakterystyczne dla wody w stanie ciekłym posiadające maksimum przy około 5150cm^{-1} oraz 6900cm^{-1} .

Widmo wody wykonałem dla jej warstewki umieszczonej pomiędzy silnie zaciśniętymi kryształkami wykonanymi z jodobromku talu. Warstewka wody znajdująca się pomiędzy nimi w uchwycie pomiarowym pozwoliła na zarejestrowanie jej intensywnego widma. Niestety z powodu bardzo cienkiej warstwy wody pomiędzy szkiełkami nie było możliwe skorelowanie widma pod względem ilościowym.

Jedną z zalet zakresu pomiarowego powyżej liczb falowych przyjętych dla średniej podczerwieni jest to, że w tym obszarze bardzo niską absorpcją charakteryzuje się szkło sodowe. Umożliwia to wykonywanie badań spektroskopowych z wykorzystaniem wody bez stosowania kryształów z jodobromku talu lub chlorku srebra. Promieniowanie elektromagnetyczne dla liczb falowych powyżej 4000cm^{-1} jest również bardziej przenikliwe w stosunku do materiałów organicznych i znacznie słabiej ulega oddziaływaniom optycznym. Efekty absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez oscylatory ugrupowań chemicznych w zakresie bliskiej podczerwieni są kilkadziesiąt a nawet kilkaset razy mniejsze w stosunku do absorpcji tych samych oscylatorów w średniej podczerwieni. Jest to związane z oddziaływaniami fotonów z wyższymi harmonicznymi drgań podstawowych oscylatorów ugrupowań chemicznych. Właściwości oddziaływania promieniowania w bliskiej

podczerwieni z włóknami oraz intensywność absorpcji pozwalają na bezpośrednie umieszczanie w wiązce pomiarowej spektrofotometru włókien oraz bezpośrednią rejestrację widm. Metoda rejestracji widm włókien w zakresie $10500+5500\text{cm}^{-1}$ daje dodatkową możliwość w postaci zapisania tła w parametrach eksperymentu i wykorzystywania go w kolejnych pomiarach. Ze względu na znikomy wpływ atmosfery w tym zakresie promieniowania na kształt widm, w tym w szczególności pary wodnej, możliwe jest jednorazowe zarejestrowanie widma tła przyjmując bardzo dużą liczbę skanów dochodzącą do kilkudziesięciu tysięcy. Tak przygotowane tło charakteryzujące się niskim poziomem szumów, może być wykorzystywane w kolejnych pomiarach przez długi czas do momentu utraty stabilności źródła promieniowania podczerwonego.

Dla tworzywa włókien bawełny, wełny, wiskozy, poliamidu i wielu innych pasmo z maksimum przy około 5150cm^{-1} charakterystyczne dla wody w stanie ciekłym nie nakłada się na pasma charakterystyczne dla ich tworzywa. Bardzo dobre wyniki dało również skorelowanie przeze mnie metody wagowej i spektrofotometrycznej oznaczania wody we włóknach na podstawie intensywności lub powierzchni pasma przy 5150cm^{-1} . Przy założonych warunkach eksperymentu współczynnik dopasowania prostej korelacji wyniósł powyżej 0,95.

Wyniki badań opracowaną przeze mnie metodą spektrofotometryczną wilgotności włókien mierzonej w warunkach otoczenia bez konieczności ich ogrzewania przedstawiłem w publikacji B1. Odjęcie widma wody proporcjonalne do intensywności lub powierzchni pasma 5150cm^{-1} pozwala na bezpośrednią obserwację zmian w kształcie pasm oscylatorów polarnych wywołanych zmianami strukturalnymi lub wpływem wiązań wodorowych. Wykonywanie widm w wiązce promieniowania z zakresu-bliskiej i średniej podczerwieni włókien, poprzez ich bezpośrednie umieszczenie w termostатовanej komorze pomiarowej, pozwala śledzić zależności sorpcji i desorpcji wody przez ich materiał w zależności od zmian temperatury. Jednocześnie w metodzie tej możliwa jest bezpośrednia obserwacja wpływu wiązań wodorowych na oddziaływania międzycząsteczkowe, nie zakłócone wpływem absorpcji promieniowania poprzez zawartą w nich wodę.

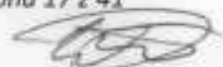
Obserwacje specyfiki oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z tworzywem włókien przy wyższych liczbach falowych w zakresie bliskiej podczerwieni zainspirowały mnie do poszukiwania możliwości rejestracji charakterystycznych widm włókien umieszczanych bezpośrednio w wiązce pomiarowej. W tym celu dokonałem zmian w konfiguracji optycznej spektrofotometru. Wyniki prac eksperymentalnych w tym obszarze przedstawiłem w publikacji E2.

W celu rejestracji widm Ramana spektrofotometr „Magna IR-860” został wyposażony w dzielnik wiązki z fluorku wapnia (CaF_2) oraz detektor „Indowo-Galowo-Arsenowy” (InGaAs). Dla lasera o długości fali 1064nm (co odpowiada liczbie falowej 9398cm^{-1}) widma przesunięcia ramanowskiego rejestruje się z wykorzystaniem detektora InGaAs w zakresie promieniowania od około 10500cm^{-1} do około 5500cm^{-1} . Aby wykorzystać ten zakres

pomiarowy do bezpośredniej rejestracji widm włókien zmieniłem konfigurację układu optycznego spektrofotometru. Detektor DTGS wykorzystywany do badań w zakresie średniej podczerwieni zastąpiłem detektorem InGaAs, dzielnik wiązki z bromku potasu zastąpiłem dzielnikiem wykonanym z fluorku wapnia, natomiast w miejsce źródła promieniowania IR wstawiłem żarówkę halogenową o mocy 3W. Czułość detektora InGaAs jest na tyle duża, aby był w stanie rejestrować bardzo słabe promieniowanie emitowane przez próbki wzbudzone laserem o mocy ułamków wata. Światło emitowane przez żarówkę jest tysiące razy silniejsze i wielokrotnie przekracza możliwości pomiarowe detektora nasycając go, przez co traci on możliwości pomiarowe. Aby dostosować natężenie wiązki pomiarowej do możliwości detekcji detektora InGaAs zastosowałem w komorze pomiarowej spektrofotometru przesłonę z płytek metalowych pokrytych sadzą. Odbicie wiązki pomiarowej od powierzchni płytek ustawianych pod zmiennym kątem powoduje jej osłabienie. Konieczność tłumienia wiązki pomiarowej poprzez wielokrotne odbicie od pokrytych sadzą płytek powoduje, że nie jest możliwe rejestrowanie widm w stałym strumieniu fotonów stabilnej wiązki. Dlatego nie jest możliwe wykonywanie bezpośrednich pomiarów ilościowych opierających się na proporcjonalności intensywności pasm absorpcyjnych w stosunku do ilości oscylatorów w wiązce pomiarowej. Słabe oddziaływanie absorpcyjne promieniowania w zakresie bliskiej podczerwieni z wyższymi harmonicznymi oscylatorów oraz znikome efekty oddziaływań optycznych wiązki pomiarowej z tworzywem organicznym pozwoliło na zastosowanie w komorze pomiarowej poziomych tulejek metalowych o różnej średnicy na próbki włókien w postaci luźnych kłębków. Próby polegające na rejestracji widm dla próbek różniących się ilością i układem przestrzennym włókien w tulejce nie wpływał w żaden sposób na ich cechy jakościowe. Natomiast masa włókien, którą należało umieścić w wiązce pomiarowej była od kilkuset do kilku tysięcy razy większa niż w przypadku rejestracji widm w zakresie średniej podczerwieni. Pomiar widm transmisyjnych FTNIR w tej metodzie można rejestrować dla próbek włókien o masie od kilku dziesiątych grama do jednego grama. Natomiast każdy pomiar widma metodą z wykorzystaniem opracowanej przeze mnie konfiguracji optycznej związany jest z odpowiednim wytłumieniem energii wiązki pomiarowej, która po przejściu przez próbkę, była w zakresie czułości pomiarowej detektora InGaAs. Widma FTNIR włókien w tym zakresie pomiarowym charakteryzują się niewielką ilością dość szerokich pasm absorpcyjnych, jednakże o wystarczająco charakterystycznym kształcie, który pozwala na dokładną analizę jakościową tworzywa włókien.

Uzyskane przeze mnie możliwości pomiarowe w nowej konfiguracji spektrofotometru okazały się przydatne do analizy jakościowej składu materiałów tekstylnych w trakcie wykonywanych ekspertyz do urzędu celnego i badań zleczanych z przemysłu.

Oznaczenie składu ilościowego włókien w wyrobach tekstylnych za pomocą standardowych, znormalizowanych metod, wiąże się z pracochłonną analizą jakościową oraz chemicznym, selektywnym rozpuszczaniem poszczególnych składników. Czas analizy i jej wynik, w zależności od badanych wyrobów, może dochodzić nawet do kilkunastu godzin



i być obarczonym znacznymi błędami. Dodatkowo aby wykonać taką analizę konieczne jest zniszczenie części wyrobu.

W wyniku wielu prób i eksperymentów zaobserwowałem, że skład mieszanek włókien i ich układ przestrzenny w wiązce pomiarowej nie wpływa istotnie na jakość widm i możliwe jest ich rejestrowanie bezpośrednio z płaskiego wyrobu włókienniczego umieszczonego w wiązce promieniowania w otwartej komorze pomiarowej. Wyrób odzieżowy w trakcie pomiaru nie ulega najmniejszemu uszkodzeniu i możemy go nadal użytkować, co ma szczególne znaczenie w analizie składu surowcowego konfekcji przekazanej do analizy w ramach reklamacji.

Widma w bliskiej podczerwieni są zbliżone swoim kształtem do widm w zakresie widzialnym. Pasma są z reguły szerokie ze słabo zaznaczonym maksimum, a w widmach mieszanek wiele z nich nakłada się na siebie tworząc pasma bez charakterystycznych maksimum. Dobór parametrów pomiarowych powinien więc zapewniać wierne odwzorowanie charakterystyki absorpcji badanej próbki. W tym celu należy zoptymalizować przede wszystkim rozdzielczość i liczbę skanów w taki sposób, aby najkrótszy czas pomiaru dawał wiarygodne wyniki. Zastosowanie typowej dla ciał stałych w zakresie średniej podczerwieni rozdzielczości powoduje znaczne ograniczenie otwarcia szczeliny przy źródle promieniowania, co w sposób istotny obniża energię wiązki dla pojedynczego punktu pomiarowego i wpływa na wzrost stosunku poziomu szumu do sygnału. Wielogodzinne pomiary wykonywane dla różnych włókien w zmiennych parametrach pomiarowych wykazały, że optymalna rozdzielczość spektrofotometru w tym zakresie pomiarowym wynosi 16cm^{-1} . Dobre spektrofotometry UV-Vis mają rozdzielczości rzędu 2nm . Porównując tę wielkość do rozdzielczości, którą przyjąłem w badaniach FTNIR w zakresie $10500\div 5500\text{cm}^{-1}$ to zmienia się ona od około $1,4\text{nm}$ dla wyższych liczb falowych do $5,3\text{nm}$ dla niższych liczb falowych. Można więc założyć, że dla widm o podobnym charakterze do widm w świetle widzialnym jest to właściwa rozdzielczość. Widma wykonywane z większymi rozdzielczościami nie ujawniały dodatkowych sygnałów absorpcyjnych pochodzących od materiału próbki. Liczba skanów w granicach 250 pozwala na zarejestrowanie widm, których poziom szumów nie przekracza $0,1\%$ intensywności pasm. Problemy analityczne w badaniach FTNIR w opracowanej przeze mnie konfiguracji spektrofotometru mogą pojawić się w przypadku: dodatków do badanych materiałów sadzy, bardzo intensywnych ciemnych wybarwień, dodatków pigmentów w rozdrobnieniu manometrycznym, które powodują rozpraszanie promieniowania NIR oraz pojawianie się intensywnego tła.

Ze względu na konieczność silnego tłumienia wiązki pomiarowej w nowej konfiguracji optycznej spektrofotometru nie ma możliwości wykonywania bezpośrednich analiz ilościowych. Jednakże proporcjonalne efekty ilościowe pochłaniania promieniowania przez poszczególne włókna powinny być wzajemnie zachowane. Zakładając te założenia, w badaniach ilościowych składu mieszanek, postanowiłem wykorzystać jedynie kształt widm



całkowicie normalizując przebiegi linii absorpcji do zakresu $0\div 1A$, co w sposób prosty zapewnia oprogramowanie.

Korzystając z właściwości promieniowania NIR w stosunku do włókien, dla którego oddziaływania optyczne wiązki pomiarowej nie wpływają w sposób istotny na kształt widm, wykonałem bibliotekę widm wzorców włókien, a następnie symulacje numeryczne widm różnych składów mieszanek włókienniczych. Analizując zależności absorpcji promieniowania NIR w kilku wzorcowych próbkach mieszanek przez poszczególne włókna oraz określenie zależności składu mieszanki od efektów absorpcji promieniowania widocznych jako zmiana kształtu poszczególnych charakterystycznych pasm opracowałem sposób numerycznego generowania widm dla dowolnych składów wybranej mieszanki. Generowanie numeryczne symulacji widm mieszanek może uwzględniać dwa lub więcej składników włókienniczych w dowolnych proporcjach. Porównanie zarejestrowanego widma dla wyrobu tekstylnego z bazą danych pozwala na określenie składu zarówno jakościowego jak i ilościowego włókien. Opracowane przeze mnie metoda analityczna opisana w publikacji E2 pozwoliła na znaczne skrócenie czasu wykonywanych analiz bez uszkodzania wyrobów.

Trudnym problemem analitycznym jest określenie składu surowcowego wyrobów tekstylnych zawierających w swym składzie włókna bawełny i z celulozy regenerowanej (wiskozy). Metoda oznaczania składu tych włókien określona w „Polskiej Normie PN-93/P-04847/05” polega na selektywnym rozpuszczaniu składników w mieszaninie kwasu mrówkowego i chlorku cynku. Metoda ta jest czasochłonna i dość skomplikowana, a jej wynik zależny od wielu czynników analitycznych, a wyniki oznaczeń charakteryzują się znacznymi rozrzutami.

Mając na celu przyśpieszenie i zwiększenie dokładności oznaczenia składu mieszanek bawełna/wiskoza opracowałem nowy sposób analizy ilościowej uwzględniający pomiary spektroskopowe FTNIR, który mógłby zastąpić dotychczasową metodę. Wyniki badań opisałem w publikacji B2.

W celu opracowania metody oznaczania składu ilościowego mieszanek bawełna/wiskoza wykorzystałem widma FTNIR, wykonane za pomocą nowej konfiguracji optycznej spektrofotometru „Magna-IR 860”, dla pięciu mieszanek wzorcowych o znanym składzie. W trakcie analizy widm wzorcowych zauważyłem, że jedną z metod wyznaczania składu procentowego włókien może być pomiar położenia maksimum pasma położonego pomiędzy 6778cm^{-1} (charakterystycznego dla włókien wiskozy) do 6691cm^{-1} (charakterystycznego dla włókien bawełny). Różnica położenia tego pasma związana jest ze zróżnicowaniem oscylacji ugrupowań -OH w oznaczanych włóknach pomiędzy bawełną i wiskożą. W bawełnie są one bardziej „uwikłane” w międzycząsteczkowe oddziaływania wodorowe w stosunku do wiskozy i dlatego położone są przy niższych częstotliwościach rezonansowych (liczbach falowych) i jednocześnie przyjmują trzy różne położenia zależne od grupy -OH w pierścieniu glikozydowym. W przypadku wiskozy struktura nadcząsteczkowa jest znacznie mniej uporządkowana. Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe występują

rzadziej i o mniejszej energii i co powoduje, że oscylatory O-H ugrupowań hydroksylowych drgają z większą częstotliwością.

Okazało się, że położenie maksimum pasma pomiędzy 6778cm^{-1} a 6691cm^{-1} jest liniową zależnością składu mieszaniny bawełna-wiskoza. Współczynnik korelacji R^2 w przypadku zaproponowanej konfiguracji spektrofotometru i czasu rejestracji widm wyniósł 0,984. Sposób ten pozwala osiągnąć dobre rezultaty analityczne.

W czasie badania widm mieszanek wzorcowych w zakresie bliskiej podczerwieni dla włókien bawełny i wiskozy okazało się, że proporcje pasm poszczególnych składników odbiegają od zależności liniowej. Nie można więc zakładać proporcjonalności efektów absorpcji i zwykłej addytywności widm. Równanie wyznaczone na podstawie eksperymentalnie dobranych współczynników spektroskopowych proporcjonalności pasm dla poszczególnych mieszanek wskazuje, że punkty wyraźnie odbiegają od linii prostej, a zależność ta jest lepiej opisana równaniem kwadratowym. Można przypuszczać, że efekt ten jest związany z przysłanianiem wiązki pomiarowej przez rosnącą ilość jednego ze składników. Zjawisko to jest prawdopodobnie niezauważane w czasie wykonywania wzorców analitycznych mieszanin w metodach spektroskopowych do analiz porównawczych.

Drugi sposób zaproponowaną przeze mnie do analizy ilościowej, czyli porównanie widma mieszaniny bawełna/wiskoza z symulacjami widm mieszanek wygenerowanych na podstawie widm wzorców pozwala na ustalenie składu z dokładnością poniżej 2% błędu.

W publikacji B3 opisano wykorzystanie opracowanego przez dr inż. Małgorzatę Rabiej „sztucznego systemu immunologicznego” do przeszukiwania baz danych widm materiałów polimerowych w postaci włókien. Moim udziałem w publikacji było wykonanie testowej bazy danych w postaci widm odpowiednio dobranych próbek wraz z symulacjami widm mieszanin wykonanych na podstawie wzorców.

Zdolność detektorów do pomiaru sygnału maleje przy krańcach zakresu pomiarowego i zanika całkowicie przy jego przekroczeniu. Informacja o próbce zawarta w widmach powinna zawierać jak najmniej zakłóceń pomiarowych. Wytypowany zakres pomiarowy analizy cyfrowej przewidziany do obróbki komputerowej dla nowej konfiguracji optycznej spektrofotometru to przedział od 9500cm^{-1} do 5800cm^{-1} , rozdzielczość 16cm^{-1} a optymalna liczba skanów 250.

Wykonanie przeze mnie widm FTNIR materiałów polimerowych i włókien polegało głównie na tym, aby testowane widma oprócz informacji o materiale zawierały spotykane we wcześniejszych moich analizach i badaniach możliwe zakłócenia optyczne i deformacje przebiegu tła wynikające z postaci i modyfikacji próbek. Tak przygotowana baza danych pozwoliła na zoptymalizowanie funkcjonowania numerycznej analizy bazy danych widm FTNIR. Zastosowanie przez dr inż. Małgorzatę Rabiej „sztucznego systemu immunologicznego” do analizy widm materiałów polimerowych pozwoliło na prawidłowe wyszukiwanie i porównywanie widm odpowiadających im wzorców bez względu na

pojawiające się deformacje kształtu widm wynikających np. z oddziaływań optycznych lub intensywnych wybarwień.

W badaniach realizowanych w naszym instytucie pod kierunkiem dr inż. Doroty Biniś dotyczących formowania włókien z dibutyrylochityny oraz ich obróbce alkalicznej w celu uzyskania włókien z chityny regenerowanej zajmowałem się wykonaniem, opisem i interpretacją badań spektroskopowych. W publikacji B4 i E3 zostały zawarte wyniki tych badań. Zasadniczym celem badań spektroskopowych była dokładna analiza zmian w strukturze cząsteczkowej i nadcząsteczkowej włókien w procesach obróbki chemicznej. Kierując się wcześniejszymi doświadczeniami do analizy struktury włókien wybrałem metodę transmisyjną dla odcinków włókien zaprasowanych w pastylkach. Jako substancję otaczającą włókna w pastylce i pełniącą rolę cieczy immersyjnej wybrałem chlorek sodu w postaci pylistej. Współczynniki załamania światła włókien i NaCl są do siebie zbliżone, co umożliwia redukcję efektów optycznych na granicy faz pastylka/włókna. Włókna pocięte na odcinki około 3-5mm mieszałem z pyłem NaCl oraz zaprasowywałem w najniższym ciśnieniu zapewniającym trwałość mechaniczną pastylki wynoszącym około 200MPa. W celu skupienia wiązki pomiarowej na preparacie zastosowałem zwierciadlany kolimator, który pozwala na 16-krotne jej zogniskowanie. Dodatkową zaletą kolimatora wiązki jest możliwość kierowania w stronę detektora części promieniowania rozproszonego przez preparat, co zwiększa sygnał pomiarowy. Widm FTIR uzyskiwanych z włókien zawieszonych w pastylce nie można porównywać ilościowo w sposób bezpośredni, ponieważ ilość substancji przenikanej przez nierównomierną w polu przekroju wiązkę jest niemożliwa do ustalenia. Mając na uwadze te problemy, każde widmo w badanych seriach było normalizowane przeze mnie w stosunku do wytypowanego wzorca wewnętrznego. Jako wzorce wewnętrzne wybieram na ogół pasma oscylatorów, których stężenie nie powinno ulegać wahaniom w trakcie obróbek chemicznych a same pasma są dobrze wydzielone w widmie. Przeliczenie intensywności widm w stosunku do tych pasm pozwala na względne porównanie ilościowe zachodzących procesów i znajduje potwierdzenie w innych badaniach ilościowych. W przypadku widm FTIR włókien z dibutyrylochityny było nim pasmo Amid II.

Zastosowana przeze mnie metodyka badań pozwoliła na analizę zmian zachodzących w strukturze cząsteczkowej i nadcząsteczkowych w czasie obróbki chemicznej. Ograniczenie ingerencji mechanicznej w strukturę włókien zachował w nich, charakterystyczne dla każdego etapu procesu chemicznego, oddziaływania międzycząsteczkowe wpływające na kształt pasm oscylatorów polarnych biorących udział w wiązaniach wodorowych. Poza oczywistymi zmianami wynikającymi z ubytku ugrupowań estrowych, a w związku z tym zawartych w tych grupach oscylatorów C=O oraz znacznej ilości oscylatorów ugrupowań -CH₂- oraz -CH₃ wchodzących w skład fragmentu alifatycznego kwasu masłowego, na szczególną uwagę zasługiwało zachowanie się oscylatora C=O w ugrupowaniu amidowym. W trakcie odrywania się reszt kwasu masłowego w postaci soli potasowej intensywność pasma Amid I maleje pomimo, że ugrupowania amidowe nie ulegają deacetylacji. Pasma to



traci swoją „ostrość” i przesuwa się w kierunku niższych liczb falowych. W końcowym etapie obróbki alkalicznej w danej serii prób jego wierzchołek staje się nieomal płaski. W niższych temperaturach obróbki wierzchołek pasma Amid I w końcowym etapie obróbki jest bardziej płaski niż w przypadku obróbki w wyższych temperaturach. Natomiast w żadnym z przypadków nie został osiągnięty kształt pasma obserwowanych w widmie chityny wyjściowej, w której pasmo Amid I rozdwaja się w charakterystyczny sposób na dwa oddzielne wierzchołki o tej samej intensywności. Struktura nadcząsteczkową włókien w trakcie obróbki chemicznej była równolegle badana metodami rentgenowskimi i wszystkie uzyskane włókna z chityny regenerowanej charakteryzowały się mniejszym stopniem uporządkowania. Na podstawie zachowania się pasm oscylatorów na poszczególnych etapach obróbki alkalicznej dibutyrylochityny, wnioskowałem, że odrywające się statystycznie reszty kwasu masłowego umożliwiają lokalne, przypadkowe odtwarzanie się międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. W efekcie wywołuje to zjawisko przesuwania się pasm absorpcji związanych z oscylatorami C=O w ugrupowaniach amidowych, w kierunku niższych liczb falowych. Lokalny wpływ wiązań wodorowych „rozmazuje” więc wierzchołek pasma Amid I. Gdyby wszystkie oscylatory C=O ugrupowania amidowego utworzyły wiązania wodorowe z sąsiadującymi cząsteczkami, wówczas pasmo Amid I w całości przesunęło by się w kierunku niższych liczb falowych tworząc pasmo o „ostrym” maksimum przy niższych liczbach falowych. Rozmycie tego pasma we włóknach z chityny regenerowanej świadczy o powstaniu struktur o różnym stopniu uporządkowania w których oscylator C=O jest związany z różną energią z sąsiednimi cząsteczkami. Analiza zjawiska znajduje potwierdzenie w badaniach rentgenowskich. Charakterystyczne rozwarstwienie pasma Amid I w chitynie wyjściowej nie było opisywane wcześniej w badaniach spektroskopowych.

Uzupełniając techniką pomiarową do badań absorpcji promieniowania w zakresie średniej podczerwieni jest analiza emisji promieniowania w spektroskopii ramanowskiej. Widma ramanowskie uzyskiwane w krótkim czasie przy stosunkowo wysokich energiach wzbudzającej wiązki laserowej były silnie zróżnicowane dla tej samej próbki włókien. Silne ogniskowanie i polaryzacja wiązki wzbudzającej powodowała, że na widmie widoczne były efekty silnie rozgrzanych, lokalnie zorientowanych włókien, w których efekty były zależne od wzajemnego położenia płaszczyzny drgań pola elektrycznego oscylatorów oraz płaszczyzny polaryzacji wiązki laserowej. Po zastosowaniu specjalnych warunków pomiarowych widm ramanowskich udało się zaobserwować bardzo interesujące wyniki badań. Zastosowana przeze mnie zmiana ogniskowania wiązki na większej powierzchni próbki spowodowała znacznie mniejsze wzbudzenia preparatu i lokalnego nagrzewania się włókien lecz jednocześnie uzyskałem izotropizację ich położenia przestrzennego w polu wiązki wzbudzającej. Wykonane przeze mnie badania przesunięcia ramanowskiego w sposób precyzyjny ujawniły zachowanie się pasm oscylatorów będące wynikiem obróbki chemicznej. Badania ramanowskie okazały się szczególnie przydatne dla analizy zachowania się łańcucha polimeru w czasie obróbki chemicznej DBC, w tym charakterystycznych wiązań

glikozydowych warunkujących stopień polimeryzacji jak również pasm amidowych biorących udział w wiązaniach wodorowych. Badania te potwierdziły charakterystyczne zmiany w strukturze cząsteczkowej i nadcząsteczkowej polimeru po czasie 30 minut deestryfikacji w temperaturze 20°C w 5% KOH. W celu dokładnej analizy proporcji pasm emisji promieniowania NIR przez poszczególne oscylatory konieczny był rozkład widm na poszczególne pasma składowe. Rozkład widm na pasma składowe pochodzące od oscylatorów ugrupowań symetrycznych jest w znacznym stopniu zależny od doboru parametrów matematycznych. Jednakże programy służące do tego celu w niewielkim stopniu uwzględniają asymetrię pasm. Pasma rejestrowane z rozdzielczością 4cm^{-1} stanowią obwiednię przejść kwantowych i są przybliżeniem stanów rzeczywistych. Dlatego bardzo ważną rolę w doborze parametrów rozkładu widm jest uwzględnienie i przyjęcie wzorców wewnętrznych. Przyjęcie dla tych pasm określonych parametrów rozkładu powinno być niezmiennie we wszystkich seriach próbek. Po analizie widm i szczególnej obserwacji zachowania się określonych pasm w czasie procesu deestryfikacji przyjąłem, że pasmami tymi powinny być symetryczne ugrupowania C-O-C występujące w mostkach eterowych pomiędzy pierścieniami oraz ugrupowanie C-O-C heterocykliczne w pierścieniu glikozydowym. Odniesienie proporcji pozostałych pasm w stosunku do wybranych „wzorców wewnętrznych” pozwoliło mi na dokładną analizę pozostałych fragmentów cząsteczki polimeru w procesie deestryfikacji. W procesie regeneracji chityny znaczna część oscylatorów C=O w ugrupowaniu amidowym pozostaje niezwiązana oddziaływaniami wodorowymi lub tworzy je bardzo słabe. Dla chityny regenerowanej oscylator ten przy położeniu maksimum około 1659cm^{-1} jest blisko dwukrotnie intensywniejszy niż dla oscylatorów C=O związanych wiązaniem wodorowym i występującym przy położeniu około 1626cm^{-1} . W przypadku chityny wyjściowej możemy zaobserwować dwa nieomal jednakowe pasma oscylatorów C=O przy położeniu 1659cm^{-1} oraz przy położeniu 1623cm^{-1} . Ten drugi jest bardziej przesunięty w kierunku niższych energii co może świadczyć o wyższym stopniu uporządkowania przestrzennego chityny.

Badania spektroskopowe wykonane przeze mnie z zastosowaniem specjalnych metod preparacyjnych oraz aparaturowych pozwoliły na zaobserwowanie specyficznej struktury nadcząsteczkowej chityny. W strukturze tej dokładnie połowa ugrupowań C=O bierze udział w silnych oddziaływaniach międzycząsteczkowych, natomiast reszta jest od nich wolna. Taka struktura ma zapewne szczególne znaczenie jeżeli chodzi o biogodność tego polimeru jak również możliwość oddziaływania z innymi substancjami chemicznymi w tym białkiem. Uwzględnienie tych wniosków pozwoliło na zaprojektowanie struktury chityny opisanej w publikacji E3.

Badanie zmian w strukturze nadcząsteczkowej polimerów włóknotwórczych za pomocą metod spektroskopowych zostało wykorzystane w trakcie badań, pod kierunkiem dr hab. Czesława Ślusarczyka, włókien z poliamidu6 modyfikowanych dodatkiem montmorylonitu w ilości 1%; 2% i 5% i formowanych w tych samych warunkach

technologicznych. Wyniki badań zostały przedstawione w publikacji B5. W badaniach zastosowano metodę mieszania odcinków włókien z pyłem NaCl i zaprasowywania w próżni pod ciśnieniem około 200MPa. Do badań zmian w strukturze włókien wywołanych dodatkiem montmorylonitu zastosowano kolimator wiązki, natomiast badania zmian rozkładu dodatku montmorylonitu wykonano za pomocą mikroskopii FTIR dla włókien zawieszonych w cienkich płytkach NaCl.

Różnice w kształcie widm w szczególności dla obszarów absorpcji charakterystycznych dla odmian krystalograficznych α i γ w tym konkretnym przypadku nakładają się na efekty absorpcji promieniowania spowodowane dodatkiem modyfikatora. Analiza serii widm transmisyjnych pozwala stwierdzić zmiany natężenia pasma charakterystycznego dla oscylatora Si-O montmorylonitu, które obejmuje zakres od około $1200+950\text{cm}^{-1}$. Rozkład widm na składowe pasma jest niemożliwy, ze względu na bardzo niskie, bez wyraźnie zaznaczonego maksimum i pokrywające się pasma pochodzące od struktury nadcząsteczkowej poliamidu oraz montmorylonitu. W związku z niskim poziomem szumów w stosunku do sygnału oraz praktycznie całkowitym wyeliminowaniu wpływu efektów optycznych na widma włókien zaproponowałem analizę zmian za pomocą ujemnej drugiej pochodnej widm. Dobór parametrów obliczania pochodnych należy dopasować do założonej rozdzielczości. Zbyt mały zakres punktów pomiarowych spowoduje wyeksponowanie szumów aparaturowych, natomiast zbyt szeroki zdeformuje informację zawartą w przebiegu widma. Obliczenie ujemnej drugiej pochodnej widm, pozwoliło zaobserwować zmiany zachodzące w strukturze nadcząsteczkowej poliamidu 6 polegające na wzroście intensywności pasm odpowiadającym odmianom α i γ , jak również przesunięcie maksimum pasma Si-O montmorylonitu w kierunku niższych liczb falowych, co może pośrednio świadczyć o silnych oddziaływaniach tego oscylatora z matrycą polimeru. Obserwacja tych zmian na podstawie różnic w kształcie widm byłaby niemożliwa w przypadku standardowego przygotowania włókien do pomiarów spektrofotometrycznych.

Do analizy danych z serii widm próbek charakteryzujących się określonymi zmiennymi parametrami strukturalnymi można wykorzystać metodę korelacji dwuwymiarowej. Jest to metoda numeryczna zestawiająca ze sobą wzajemne zmiany funkcji w stosunku do poszczególnych zmian lokalnych. Korelacja synchroniczna ujawnia zmiany w szeregu widm dla poszczególnych pasm w taki sposób, że jeżeli wzrost danego pasma w określonym miejscu widma jest skorelowany ze wzrostem innych pasm, wówczas pasma te skorelowane poprzecznie będą miały wartości dodatnie. Natomiast jeżeli wzrost pasma w serii jest skorelowany z obniżeniem określonych pasm w innym fragmencie zakresu pomiarowego widma, wówczas będą one przyjmowały wartości ujemne. Na wykresach 2D korelacji synchronicznej wyraźnie widoczny jest wpływ dodatku montmorylonitu na pojawienie się wzrostu pasm charakterystycznych dla form krystalograficznych α i γ . Dodatek montmorylonitu wpływa więc na wzrost uporządkowania struktury nadcząsteczkowej włókien z PA6.

Badania mikroskopowe FTIR wykonane za pomocą mikroskopu Continuum na odcinkach włókien PA6 modyfikowanych montmorylonitem prowadziłem w celu analizy rozkładu dodatku w przekroju włókna. Zaprasowanie włókienek w pastylce NaCl w znacznym stopniu wyeliminowało, dla zakresu pomiarowego w średniej podczerwieni, załamanie i dyfrakcję promieniowania na granicy optycznej włókno/NaCl. Wyeliminowanie zakłóceń optycznych pozwala na uzyskanie wiarygodnej informacji w efekcie skanowania włókien w poprzek osi. Jako tło w mikroskopowych badaniach transmisyjnych wybieram obszar dla pastylki NaCl w pobliżu skanowanego włókna. Na liniowej mapie spektralnej przekroju włókna widoczny jest efekt gromadzenia się montmorylonitu około $10\mu\text{m}$ pod jego powierzchnią. Zajmuje on objętość dla około $1/3$ średnicy wewnętrznej włókna, a jego rozkład wewnątrz nie jest równomierny. Prawdopodobnie wynika to z faktu, że zestalająca się od zewnątrz warstwa poliamidu6 przemieszcza do fazy ciekłej dodatek montmorylonitu. Montmorylonit nie stanowi prawdopodobnie zarodków krystalizacji ponieważ w takim przypadku rozmieszczony byłby we włóknie w sposób równomierny.

W publikacji B6 opisane jest zestawienie dwóch metod pomiarowych w odniesieniu do możliwości obserwacji struktur nadcząsteczkowych na granicy fazy amorficznej i krystalicznej. Badania prowadzone pod kierunkiem dr hab. inż. Stanisława Rabeja wykonane zostały za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz przeze mnie za pomocą spektroskopii FT-Raman. Zostały przeprowadzone dla serii zsyntezowanych próbek kopolimerów o zróżnicowanej ilości i sekwencji grup bocznych. Poliolefiny uzyskane w ten sposób charakteryzują się zróżnicowaną możliwością tworzenia obszarów uporządkowanych. Im bardziej zróżnicowana budowa przestrzenna łańcucha polimeru i nieregularność położenia grup bocznych, tym mniejsza jest zdolność do dopasowania się sąsiednich łańcuchów. Warunkuje to takie cechy polimeru jak temperatura topnienia, gęstość czy też parametry mechaniczne w tym twardość.

Wykonanie badań ramanowskich wymagało przede wszystkim doboru odpowiednich parametrów aparaturowych, które nie będą ingerowały w strukturę nadcząsteczkową próbek. Temperatury topnienia kopolimerów mieściły się w zakresie 132°C do $60,5^{\circ}\text{C}$. W tym przypadku nie można było rejestrować widm stosując silne skupienie wiązki laserowej, które daje szybkie wyniki pomiaru, a widma charakteryzują się silnymi ostrymi pasmami emisyjnymi. Pomiar wykonywane przeze mnie na poszczególnych próbkach wykazały, że widma ramanowskie o stałych, powtarzalnych parametrach kształtu można otrzymać poniżej pewnych energii wiązki laserowej, jej zogniskowania i czasu pomiaru, który jest parametrem dobieranym w zależności od pożądanej jakości widma. Przy tak przyjętych założeniach, próbki o rozmiarach $\varnothing 2\text{mm}$ umieściłem w chłodzonych powietrzem tulejkach, w taki sposób aby zapewnić maksymalny odbiór ciepła. Energię ogniskowania wiązki laserowej i w taki sposób, aby nie spowodować nadmiernego nagrzewania się włókien, które mogłoby spowodować zmiany w strukturze nadcząsteczkowej. Widmo rejestrowane w ciągu 24 godzin wykazywało odpowiedni do badań stosunek sygnału do szumu i rejestrowane dla

tej samej próbki nie różniły się w rozpatrywanym zakresie pomiarowym bardziej niż o 0,5%. Tak wykonane widma dawały podstawy aby sądzić, że warunki badania nie wpłynęły na parametry budowy nadcząsteczkowej próbki. Po wykonaniu widm dla serii próbek dokonałem rozkładu widm na poszczególne pasma składowe zakładając dla poszczególnych pasm stałe parametry, w tym położenie maksimum oraz proporcje funkcji Gauss'a i Lorentz'a.

Korelacja wyników metody rentgenowskiej i ramanowskiej wskazuje na szczególną zgodność wyznaczenia zawartości faz krystalicznych i przejściowych. W obu metodach pomiarowych na wynik badania mają wpływ efekty wywołane uporządkowaniem struktury. W przypadku metody rentgenowskiej to odległości międzycząsteczkowe, które w metodach spektroskopowych ujawniają się ujednoczeniem wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na częstotliwości drgań oscylatorów ugrupowań chemicznych. Natomiast struktury bardziej chaotycznym rozmieszczeniu przestrzennym w sposób odmienny wpływają na częstotliwości rezonansowe oscylatorów oraz dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego. Jednakże w obu metodach konieczne jest odpowiednie zaprojektowanie eksperymentów oraz obróbka wyników, która pozwala na obserwację subtelnych stanów uporządkowania cząsteczek polimerów.

W trakcie badań morfologii i struktury chemicznej włókien otrzymywanych z blend poli(fluorowinylidenu) (PVDF) oraz polilaktydu (PLA) pod kierunkiem dr hab. inż. Ryszarda Fryczkowskiego zajmowałem się preparatyką włókien do badań spektroskopowych wykonaniem i analizą widm. W badaniach spektroskopowych serii prób technologicznych otrzymywania włókien z blend PVDF/PLA należało odpowiedzieć na pytania dotyczące dokładności procesu ekstrakcji polilaktydu z włókien oraz wpływu technologii formowania włókien na strukturę nadcząsteczkową PVDF. Poli(fluorowinylyden) jest polimerem o specyficznych właściwościach użytkowych. Jedną z ważniejszych cech PVDF jest zdolność do generowania ładunków elektrostatycznych pod wpływem odkształceń mechanicznych czyli tzw. efekt piezoelektryczny. Efekt ten w szczególny sposób zależy od przestrzennej konformacji łańcuchów polimeru w obszarach uporządkowanych. Otrzymywanie folii i innych wyrobów z PVDF jest ukierunkowane na uzyskanie największej zawartości odmiany krystalograficznej β , która warunkuje właściwości piezo i pyroelektryczne. Rejestracja widm włókien PVDF oraz preparatyka próbek nie powinny w najmniejszym stopniu ingerować w strukturę nadcząsteczkową włókien oraz tzw. „nanoprzędzy” uzyskanej przez dr hab. inż. Ryszarda Fryczkowskiego w efekcie nowatorskiej metody formowania blend polimerowych. Wyniki badań spektroskopowych wykazały bardzo dobre efekty ekstrakcji PLA z przestrzeni międzywłókienkowej „nanoprzędzy” PVDF. Zarówno wpływ warunków formowania jak również oddziaływanie międzyfazowe PLA powoduje istotny wzrost uporządkowania PVDF oraz co najważniejsze wzrost zawartości fazy β .

Badania zmian zachodzących w biopolimerach wymaga zastosowania szczególnie bezinwazyjnych metod pomiarowych realizowanych w ich naturalnym otoczeniu

i środowisku występowania. Otoczenie takich cząsteczek, a zwłaszcza rozpuszczalników, wpływa w sposób zasadniczy na ich strukturę nadcząsteczkową a tym samym aktywność biologiczną. Równocześnie zmiana temperatury otoczenia powoduje istotny wpływ na właściwości biocząstek, jak na przykład koagulacja niektórych białek w temperaturach około 42°C. Badania struktury chemicznej i nadcząsteczkowej powinny w jak najmniejszym stopniu ingerować w parametry ich otoczenia.

W publikacji B8 napisanej pod kierunkiem dr hab. Anny Pielesz podjąłem próbę zarejestrowania widm ramanowskich wodnych roztworów hydrolizowanych sulfonowych pochodnych policukrów - fukoidyn. Fukoidyny ze względu na występowanie aktywnych grup sulfonowych mają silne działanie biologiczne, w tym wykazane działania przeciwrakowe. Zasadniczym elementem ich aktywności jest odpowiednia masa cząsteczkowa uzyskiwana min. w procesach hydrolizy kwaśnej zaproponowanej przez dr hab. Annę Pielesz. Uzyskane w ten sposób roztwory fukoidyny analizowano za pomocą elektroforezy oraz widm FT-Raman. Roztwory wodne ze względu na wyjątkowo silną absorpcję promieniowania podczerwonego w zakresie średniej podczerwieni są praktycznie niemożliwe do analizy metodami FTIR. Woda w widmach ramanowskich daje bardzo słabe sygnały emisyjne. Umożliwia to w pewnym stopniu rejestrację widm ramanowskich roztworów wodnych. Jednakże emitowane promieniowanie stokesowskie jest silnie absorbowane przez warstwy wody i w znikomym stopniu dociera do detektora. Dodatkowym problemem analitycznym jest zjawisko silnego nagrzewania roztworu w miejscu, w którym promień lasera jest zogniskowany, co może doprowadzić do niepożądanych zmian chemicznych próbki. Korzystając z właściwości promieniowania w bliskiej podczerwieni do rejestrowania widm ramanowskich z zastosowaniem lasera 1064nm użyłem cienkościennych rurek szklanych. Rurki wraz z roztworem badanym umieściłem w komorze pomiarowej w taki sposób, aby były nachylone do poziomu pod kątem około 30°. Zogniskowanie wiązki lasera musiało być zlokalizowane w miejscu osi rurki pomiędzy szkłem a roztworem badanym. W trakcie pomiaru z minimalną energią pozwalającą na pojawienie się czytelnego sygnału roztwór (zawiesina) w miejscu pomiaru nagrzewał się. Jednakże położenie i nachylenie rurki pozwalało na swobodną cyrkulację termiczną roztworu wzdłuż jej osi, co w efekcie powodowało naturalne wychładzanie się roztworu. Ze względu na dynamiczny przepływ cieczy w miejscu pomiaru sygnały pojawiające się na widmach w różnych odcinkach czasu miały zróżnicowaną wysokość i kształt. W związku z tym rejestracja widm pojedynczych próbek wymagała wielogodzinnej rejestracji i oraz uśrednienia kilku pomiarów. Zaproponowana przeze mnie metoda pomiaru pozwoliła na obserwację zmian chemicznych w badanych roztworach biopolimerów.

W pracach eksperymentalnych dotyczących doboru warunków formowania i reagentów prowadzących do uzyskania włókien chitozanowych z włókien z dibutyrylochityny oraz chityny regenerowanej opisanych w publikacji B9 napisanej pod kierunkiem dr inż. Doroty Biniś oraz pod moim kierunkiem B12, zadaniem było znalezienie

i opracowanie sposobu szybkiej kontroli uzyskanych efektów deacetylacji włókien. Należało w czasie badań eksperymentalnych wyselekcjonować odpowiednie pasma oraz wyznaczyć ich proporcje, które w czasie procesu deacetylacji byłyby dobrym wskaźnikiem efektów reakcji chemicznych. Poszukiwanie takich zależności w zakresie średniej podczerwieni nie dały oczekiwanego efektu. Pasma charakterystyczne dla ugrupowań amidowych, a następnie aminowych występują w tych samych lub zbliżonych zakresach liczb falowych, na które nakładały się dodatkowo efekty związane z zawartością wilgoci. Analizę widm włókien chitozanowych rozszerzyłem o zakres liczb falowych powyżej 4000cm^{-1} . W tym celu wykorzystałem opracowaną we wcześniejszych pracach eksperymentalnych konfigurację optyczną spektrofotometru. Wykorzystanie możliwości pomiarowych tak skonfigurowanej ścieżki optycznej spektrofotometru umożliwiło badania włókien umieszczonych bezpośrednio w metalowej tulei o średnicy 5mm. Zauważyłem, że wraz ze wzrostem przereagowania ugrupowań amidowych do aminowych pojawiają się ostre pasma przy około 6500cm^{-1} złożone z nadtonów oscylacji ugrupowania $-\text{NH}_2$ charakterystycznego dla budowy chemicznej chitozanu. Pasma te w sposób łatwy i jednoznaczny można oddzielić od pozostałego fragmentu widma, które stanowi zespół absorpcji oscylatorów tworzących szerokie na około 1500cm^{-1} pasmo. Charakterystyczne efekty deacetylacji ugrupowania amidowego obserwowane w zakresie bliskiej podczerwieni stały się podstawą do opracowania przeze mnie metody oznaczania stopnia deacetylacji chitozanu.

Rozwój prac badawczych z dziedziny poliolefin przeznaczonych do formowania włókien oraz wzrost ich produkcji wymusił działania polegające na znaczącej modyfikacji w kierunku wyeliminowania lub ograniczenia ich niekorzystnych właściwości, które w znacznym stopniu eliminują je z zastosowań odzieżowych. Jednym z nich jest szczególnie niska retencja wilgoci. W trakcie prac eksperymentalnych nad formowaniem włókien polipropylenowych modyfikowanych w kierunku nadania im właściwości hydrofilowych uzyskałem włókna ze stopu polipropylenu i kwasu stearynowego. Celem tych działań było w pierwszym etapie wprowadzenie do matrycy włókna substancji hydrofobowej, tworzącej z polipropylem roztwór w temperaturze stopu. Długi łańcuch alifatyczny kwasu stearynowego nadaje mu cechy zbliżone do poliolefin. W stanie płynnym oba składniki mieszają się ze sobą w każdych proporcjach ilościowych. Formowanie włókien ze stopu polipropylen/kwas stearynowy jest technologicznie możliwe do zawartości kwasu stearynowego powyżej 50%, jednakże takie włókna charakteryzują się bardzo niską wytrzymałością mechaniczną. Włókna, które posiadają odpowiednią wytrzymałość i mogą stanowić produkt możliwy do zastosowania komercyjnego można formować ze stopu zawierającego do około 30% kwasu stearynowego. Po uformowaniu włókien kwas stearynowy wypłukiwałem w acetonie. Oznaczenie ubytku masy i badania spektroskopowe wskazywały, że około 3-5% kwasu stearynowego wiąże się trwale z matrycą polipropylenową. Obróbka włókien roztworem wodorotlenkiem potasu w celu zmydlenia kwasu powoduje uzyskanie na powierzchni włókien oraz na wewnętrznych powierzchniach

mikroporów, powstałych po wypłukaniu kwasu stearynowego, ugrupowań COO^-K^+ , które nadają im charakter hydrofilowy. Opracowany przeze mnie sposób modyfikacji wewnętrznej morfologii włókien polipropylenowych został opisany w zgłoszeniu patentowym P1.

W publikacji B10 napisanej pod kierunkiem dr inż. Doroty Biniś zostały wykonane i opisane badania postaci kwasu stearynowego w strukturze zestalonej mieszaniny z polipropylenem w postaci włókna. Moim zadaniem było formowanie włókien z określonych mieszanek polipropylenu z kwasem stearynowym oraz badania FTIR, które wykonałem stosując metodę zaprasowywania fragmentów włókien w pastylkach z KBr. W czasie prac technologicznych przy formowaniu włókien z mieszanek PP/kwas stearynowy okazało się, że uzyskiwany w podobnych warunkach stop przedzalniczy ma znacznie mniejszą lepkość od polipropylenu. Zachowanie się stopu podczas formowania włókien wskazuje na wzajemne oddziaływania obu składników prowadzące do powstania jednorodnego we właściwościach stopu. Uzyskanie odpowiedniej do formowania włókien lepkości stopu uzyskano w temperaturze 140°C .

Widma włókien formowanych ze stopu polipropylen/kwas stearynowy były analizowane głównie pod kątem struktury nadcząsteczkowej składników. Kształt pasma związanego z oscylatorami $\text{C}=\text{O}$ w ugrupowaniach karboksylowych kwasu stearynowego wykazywał znaczne różnice w zależności od jego zawartości we włóknach. Dla kwasu stearynowego pasmo karbonylowe jest złożone z kilku oscylatorów różniących się częstotliwością drgań. Zjawisko to można wyjaśnić jedynie tworzeniem się specyficznych pod względem energetycznym wiązań wodorowych pomiędzy sąsiadującymi grupami karboksylowymi cząsteczek tworzących układy krystaliczne. Prawdopodobnie są położone naprzeciwko siebie tworząc swoiste dimery. Zorientowane na zewnątrz łańcuchy olefinowe nadają kwasowi stearynowemu w postaci stałej własności hydrofobowe. Wraz ze spadkiem ilości kwasu stearynowego w tworzywie włókien zaznacza się tendencja do zaniku oscylatorów $\text{C}=\text{O}$ o mniejszej częstotliwości drgań, które są charakterystyczne dla wiązań wodorowych, które tworzą. Przy niskich zawartościach kwasu stearynowego oscylatory $\text{C}=\text{O}$ ugrupowania karboksylowego absorbują promieniowanie o znacznie wyższych wartościach liczb falowych. Różnica w położeniu ich maksimów dochodzi do 40cm^{-1} . Zjawisko to można wytłumaczyć silnym oddziaływaniem łańcuchów alifatycznych kwasu stearynowego z polipropylenem o zbliżonym charakterze chemicznym. Wiązanie się łańcuchów kwasu stearynowego z powierzchnią narastających agregatów polipropylenowych w czasie zestalania się strugi stopu przedzalniczego powoduje w efekcie zaburzenie procesu krystalizacji kwasu. Możliwe jest, że rozpuszczone na powierzchni polipropylenu cząsteczki kwasu stearynowego zachowują się jak środek powierzchniowo czynny. „Wtopione” na powierzchni mikroporów włókna cząsteczki kwasu stearynowego powodują zjawisko epitaksji w stosunku do zestalającego się w dalszej kolejności kwasu. W efekcie wytracony i zestalony kwas nie tworzy dobrze uporządkowanej struktury krystalicznej. Potwierdzeniem takiego przebiegu zjawisk są badania szerokokątowej dyfrakcji promieniowania



rentgenowskiego. We wszystkich próbkach włókien z kwasem stearynowym nie zaobserwowano odbudowania struktury krystalicznej charakterystycznej dla czystego kwasu stearynowego. Kolejnym dowodem na rozpuszczanie się kwasu stearynowego na powierzchni polipropylenu jest efekt pozostawiania po jego ekstrakcji w acetonie około 3÷5% jego masy w stosunku do masy polipropylenu.

Wzajemne oddziaływanie grup karboksylowych w czasie zestalania się strugi stopu jest widoczne przy małych zawartościach kwasu. Rozpuszczone w polipropylenie cząsteczki oddziaływując na siebie zakłócają przebieg porządkowania się łańcuchów polipropylenu. W efekcie najniższy stopień krystaliczności polipropylenu obserwuje się dla włókien o zawartości 5÷10% kwasu stearynowego.

Obróbka alkaliczna włókien za pomocą roztworu KOH prowadzona w celu uzyskania silnie hydrofilowych grup na powierzchni włókien i ich mikroporów powoduje powstanie grup $-\text{COO}^- \text{K}^+$. Sole potasowe mogą powstawać jedynie w reakcji z pozostałym na powierzchni polipropylenu, po ekstrakcji w acetonie, kwasem stearynowym. Okazuje się, że mniejsza zawartość kwasu w wyjściowym stopie, odpowiada większej zawartości mydła potasowego. Jednym z powodów takiego efektu może być utrudniona dyfuzja acetonu do wnętrza włókna. Nagłe ochłodzenie strugi powoduje w pierwszej kolejności zestalenie się polipropylenu i utworzenie błonki z ciągłego polimeru. Ciekły jeszcze kwas stearynowy jest zamykany we wnętrzu włókna. Przy niskiej zawartości kwasu powstaje grubsza ścianka z nieporowatego polipropylenu. Im mniej kwasu stearynowego w stopie tym grubość zewnętrznej warstwy włókna większa a jej porowatość jest mniejsza. W efekcie ograniczona jest migracja cząstek acetonu do wnętrza włókna oraz kwasu stearynowego na zewnątrz. W przypadku włókien, w których pierwotnie było 30% kwasu stearynowego, wypłukanie kwasu oraz mydeł potasowych jest nieomal całkowite, co nie jest zjawiskiem pożądanym w przypadku uzyskiwania włókien hydrofilowych. Wykonane zdjęcia SEM przelomów włókien wykonanych w ciekłym azocie po ekstrakcji i zmydłaniu ujawniają mikropory o rozmiarach około $0.1 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$.

Doświadczenia uzyskane przeze mnie w czasie badań i prac naukowych nad opracowaniem włókien mikroporowatych z poliolefin pozwoliły mi na wzięcie udziału w realizacji zadań badawczych w ramach programu badawczego „Wykorzystanie nanotechnologii w nowoczesnych materiałach”(nr projektu POIG 01.01.02-02-002/08), finansowanego ze środków UE w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka we współpracy z Wrocławskim Centrum Badań EIT+ Sp z o.o. oraz Politechniką Wrocławską. W ramach tego projektu Brałem udział w pracach badawczych dotyczących: opracowania technologii w kierunku doboru modyfikatorów do uzyskania włókien i folii o przestrzennej strukturze porowatej, umożliwiającej jej wypełnienie; otrzymywania nanokompozytowych, elektroaktywnych włókien i folii na osnowie PVDF, PLLA metodą stopową; doborze i syntezie substancji elektroaktywnych i magnetycznych spełniających warunek przetwarzania w stopie przewodzącym; opracowaniu technologii formowania włókien i folii z PVDF i PLLA

wykazujących mikro i nano porowatość spełniającą warunek ciągłości ścieżek przewodzących w masie materiału matrycowego. Jednocześnie brałem udział w badaniach polegających na ocenie stabilności wyselekcjonowanych włókien i folii otrzymanych ze stopu w warunkach przewidywanego użytkowania - badaniu podlegały min. następujące parametry użytkowe: odporność na światło słoneczne, konserwację, ścieranie.

Uzyskane w wyniku prowadzonych prac badawczych w wyżej wymienionych zadaniach rezultaty w postaci próbek włókien o określonych parametrach użytkowych pozwoliły mi na sformułowanie treści zgłoszenia patentowego P3 pt. „Materiał mikroporowaty oraz jego sposób otrzymywania”.

Zgłoszenie patentowe P3 dotyczy dwóch przedmiotów wynalazku w tym opracowanego przeze mnie sposobu otrzymywania mikrosferycznego węgla wapnia do formowania pustych mikroporów w objętości włókien oraz sposobu ich formowania umożliwiające uzyskanie ciągłej sieci mikro i nanoporów.

Opracowany przeze mnie sposób otrzymywania mikrosfer CaCO_3 polega na okresowej syntezie węgla wapnia w zawieszynie dyspersyjnej uzyskiwanej przez zmieszanie parcjalnych glicerydów wyższych kwasów tłuszczowych oraz kwasu dodecylobenzenosulfonowego w odpowiednich proporcjach. Dobór proporcji dyspergatorów decyduje o wielkości i kształcie uzyskiwanych mikrosfer węgla wapnia. Mieszaninę dyspergatorów emulguje się w gorącej wodzie, a następnie dodaje naprzemiennie porcjami roztwór węgla dwusodowego i chlorku wapnia. Zawieszinę mikrosfer węgla wapnia strąca się mieszaniną benzyny ekstrakcyjnej i octanu etylu. Do strąconego osadu dodaje się roztworu oleju rzepakowego (jako środka przeciwzbrylającego) w acetonie, a w dalszej kolejności suszy. Mikrosfery o średnicach około 200nm stanowią dodatek do formowania mikro i nanoporowatych włókien polipropylenowych z elastomerem termoplastycznym. Bezpośrednie formowanie włókien polega na zmieszaniu granulatu polipropylenu oraz elastomeru termoplastycznego z odpowiednią porcją mikrosfer węgla wapnia oraz olejem rzepakowym. Mieszaninę wprowadza się do wyłaczarki i formuje w temperaturach około 180°C . Po zestaleniu strugi przedziałniczej włókna rozciąga się między galetkami w stosunku około 2/1. Otrzymane włókna ekstrahuje się w acetonie w celu usunięcia niezwiązanego oleju rzepakowego, a w dalszej kolejności w roztworze kwasu octowego w celu rozłożenia węgla dwusodowego do octanu sodu i wypłukania go w gorącej wodzie.

Olej rzepakowy w trakcie formowania włókien gromadzi się w przestrzeniach pomiędzy zestalającym się tworzywem włókien i tworzy w ich wnętrzu sieć nanokanalików. Kanaliki te łączą we wnętrzu włókna mikropory powstałe po usunięciu węgla dwusodowego. Otrzymane w ten sposób włókna pozwalają na wypełnienie wolnych przestrzeni substancjami płynnymi oraz ich transport wzdłuż włókien i do powierzchni w sposób kontrolowany poprzez dobór ilości nanokanalików, która jest warunkowana zawartością oleju rzepakowego.

Opracowanie sposobu otrzymywania włókien zawierających ciągłą wzdłuż osi sieć nanokanalików jest w szczególności zależne od tworzywa włókna. O ile każdy rodzaj polimeru można wypełniać rozdrobnionym materiałem nieorganicznym, w tym na przykład pigmenty, tlenki tytanu, węgiel wapnia, o tyle wytworzenie w ich strukturze wewnętrznej sieci kanalików umożliwiających transport cieczy jest zadaniem trudniejszym. W tym celu należy wyselekcjonować substancję odporną termicznie w warunkach przetwarzania, tworzącą roztwór z polimerem w stopie przędzalniczym. Ponadto substancja ta powinna spełniać następujące warunki : utrzymać wystarczającą lepkość stopu, nie wchodzić w reakcje chemiczne ze składnikami, mieć zdolność do wydzielania się w sposób selektywny i specyficzny w trakcie zestalania strugi oraz różnić się właściwościami fizykochemicznymi na tyle, aby było możliwe jej usunięcie z włókna. Dodatkowo powinna być tania i nietoksyczna.

W trakcie prac laboratoryjnych i prób otrzymywania włókien nanokapilarnych z innych polimerów niż alifatyczne, udało mi się uzyskać takie włókna z poliamidu6. Substancją modyfikującą okazał się acetanilid. PA 6 rozpuszcza się w temperaturze formowania w acetanilidzie tworząc roztwór. Lepkość roztworu nawet przy zawartości 50% w/w acetanilidu pozwala formować włókna z prędkościami kilkuset metrów na minutę. Włókna zaraz po zestaleniu należy rozciągać do kilkuset procent długości początkowej. Acetanilid można ekstrahować z włókien acetonem lub metanolem w temperaturze otoczenia. Włókna poliamidowe o mikro lub nanokapilarnej strukturze wewnętrznej zostały opatentowane w 2004r. pod numerem 369162 pt. "Sposób wytwarzania włókien/folii mikroporowatych z poliamidów". P2 w załączniku 6.

W trakcie realizacji projektu KBN nr 3 T08E 09129, „Elektroprzędzenie mikrowłókien z pochodnych celulozy do celów biomedycznych i mikrofiltracji”, którego byłem kierownikiem, pracowałem nad formowaniem mikrowłókien z pochodnych celulozy w polu elektrostatycznym. Uzyskanie maksymalnie cienkich włókien wiąże się w tej metodzie głównie z trzema parametrami procesu. Jednym z nich jest rozcieńczanie roztworu włóknotwórczego do granicznej lepkości umożliwiającej formowanie się włókienek, drugim jest zwiększanie natężenia pola elektrostatycznego pomiędzy elektrodami do momentu powstania wyładowań koronowych a trzecim szybkość wypływu roztworu z kapilary. Możliwość doboru tych parametrów formowania wiąże się ze znacznym ograniczeniem wydajności procesu. Otrzymanie mikrowłókien do celów filtracyjnych i sorpcyjnych wiąże się w szczególności z maksymalnym rozwinięciem powierzchni właściwej materiału. Podnoszenie potencjału pola elektrycznego do poziomu około 30÷50kV powoduje pojawienie się na końcu kapilary wyładowań koronowych w postaci iskier. W skrajnym przypadku zbyt duże natężenie pola elektrycznego powoduje powstanie wyładowań, które mogą spalić włókna. Powstawanie wyładowań elektrycznych pomiędzy elektrodami postanowiłem wykorzystać do specyficznej modyfikacji otrzymywanych mikrowłókienek.

Polimery i włókna poddane działaniu plazmy niskotemperaturowej ulegają szczególnej modyfikacji powierzchni zarówno morfologii powierzchni jak i reakcji

chemicznych zachodzących na ich powierzchniach. Oba procesy wynikające z modyfikacji plazmą niskotemperaturową powinny w sposób szczególny polepszyć zakładane parametry sorpcyjne i filtracyjne mikrowłókien. W tym celu postanowiłem zaprojektować i zbudować urządzenie umożliwiające wykorzystanie pola elektrycznego zarówno do formowania włókienek jak i do generowania plazmy niskotemperaturowej na tym samym etapie procesu. Powstawanie plazmy niskotemperaturowej odbywa się z reguły pod obniżonym ciśnieniem. W tym celu wybrałem szklany zbiornik umożliwiający formowanie włókien w jego wnętrzu. Zamknięcie strefy formowania włókien wiązało się również z koniecznością rozwiązania kolejnych problemów związanych z czyszczeniem wylotu kapilary z narastających osadów polimeru, odprowadzania oparów rozpuszczalnika oraz odbioru powstających mikrowłókien.

Wynikiem moich prac było zbudowanie reaktora do formowania włókien w polu elektrostatycznym, którego konstrukcja i działanie zostało opisane w zgłoszeniu patentowym P4 nr 381739 pt. "Reaktor do elektroprzędzenia".

Wykorzystując możliwości reaktora otrzymałem mikrowłókna z roztworu w acetonie acetylo-maślanu celulozy. Włókna otrzymywałem bez oddziaływania plazmy niskotemperaturowej oraz pod obniżonym ciśnieniem z jej udziałem. W tych warunkach wokół kapilary i elektrody zbiorczej generowała się plazma niskotemperaturowa oddziałująca bezpośrednio z formującymi się z roztworu włókienkami.

Wyniki prac badawczych opisałem w publikacji B11. Uzyskane mikrowłókna charakteryzowały się silnie rozwiniętą powierzchnią w stosunku do włókien niemodyfikowanych, co potwierdzono za pomocą fotografii SEM. Powierzchnia włókien została jednocześnie zmodyfikowana chemicznie, co potwierdziłem badaniem za pomocą spektrofotometrii UV-Vis z zastosowaniem kuli całkującej. Natomiast analiza widm dyfuzyjnych FTIR potwierdziła, że włókienka w całej masie nie uległy istotnym zmianom chemicznym, co dowodzi wyłącznie powierzchniowego oddziaływania plazmy niskotemperaturowej na etapie formowania się mikrowłókienek. Działanie reaktora zastosowanego do elektroprzędzenia daje więc możliwości modyfikacji polimerowych materiałów włóknotwórczych.

Podsumowanie.

Przedstawiony jako rozprawa habilitacyjna cykl publikacji pod wspólnym tytułem *„Badania spektroskopowe i formowanie nanoporowatych, polimerowych materiałów włóknotwórczych”* jest związany z inżynierią materiałową we włókiennictwie, w tym badań spektroskopowych budowy chemicznej i struktury nadcząsteczkowej materiałów w formie włókien, modyfikacji ich morfologii oraz sposobów wytwarzania.

Za najważniejsze elementy nowości naukowej i technologicznej w moich badaniach uznać należy opracowanie:

- i) nowej metody wykonywania widm włókien oraz preparatyki pozwalającej określić i odróżnić zmiany chemiczne i strukturalne w badanych preparatach;
- ii) oryginalnej konfiguracji optycznej spektrofotometru „Magna IR-860” pozwalającej na rejestrację transmisyjnych widm w bliskiej podczerwieni materiałów włókienniczych bez konieczności ingerencji w ich strukturę fizykochemiczną;
- iii) systemu tworzenia bibliotek symulacji widm mieszanek włókien do szybkiego i precyzyjnego oznaczania składu jakościowego i ilościowego materiałów tekstylnych.
- iv) metody pomiaru wilgotności włókien umożliwiającej badanie zmian w strukturze chemicznej i nadcząsteczkowej włókien.
- v) techniki rejestracji widm włókien zaprasowanych w pyle KBr charakterystycznej struktury chemicznej i nadcząsteczkowej modyfikowanych włókien poliamidowych.
- vi) spektroskopowej metody oznaczania stopnia deacetylacji chitozanu z wykorzystaniem pomiarów w zakresie bliskiej podczerwieni.
- vii) technologii formowania włókien zawierających ciągłą, nanokanalikową sieć połączeń wolnych przestrzeni we wnętrzu włókien z poliolefin, blend polipropylenowych z elastomerami termoplastycznymi, poliamidowych oraz z polilaktydu.
- viii) Zaprojektowanie, budowa i wykorzystanie reaktora do formowania w polu elektrostatycznym mikrowłókien z estrów celulozy o modyfikowanej w atmosferze plazmy niskotemperaturowej powierzchni.

Badania te nie tylko zaowocowały publikacjami w prestiżowych czasopismach dotyczących inżynierii włókienniczej i materiałowej, ale również pozwoliły na uzyskanie trzech polskich patentów.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

5. a) Staże w zagranicznych ośrodkach naukowych

5. b) Wyróżnienia wynikające z prowadzenia badań naukowych

Materiał mikroporowaty do wytwarzania włókien i folii (Microporous material for production of fibres and films) - Srebrny Medal na Międzynarodowych Targach Wynalazczości, Badań Naukowych i Nowych Technologii **Brussels Innova 2014**

5. c) Działalność recenzencka

Recenzowałem artykuły naukowe dla następujących czasopism (z Listy Filadelfijskiej):

Fibres and Textiles In Eastern Europe – 9

Journal of Natural Fibres - 3

Polimery - 2

5. d) Udział w projektach badawczych

Po uzyskaniu stopnia doktora brałem (lub biorę) udział w **realizacji 16** krajowych projektów badawczych.

Projekty międzynarodowe:

-

Projekty krajowe:

1. Projekt badawczy Nr 7 T08E 035 13 „*Identyfikacja włókien przeobrażonych termicznie*”
Politechnika Łódzka filia w Bielsku-Białej – **wykonawca** – termin realizacji:
01.07.1997–31.12.1999
2. Projekt KBN nr 7 T08E 009 17- „*Badania struktury celulozy bakteryjnej*”, Politechnika Łódzka filia w Bielsku-Białej – **wykonawca** – termin realizacji 01.09.1999r.– 31.06.2002r
3. Projekt KBN nr 7 T08E 070 18 – „*Badania struktury nadcząsteczkowej i własności mechanicznych folii polisiloksanouretanomocznikowych*” – Akademia Techniczno - Humanistyczna w Bielsku Białej – **wykonawca** – termin realizacji 01.09.2000r.– 31.06.2001r
4. Projekt KBN nr 7 T08E 048 21, *Mechanizm wiązania nowoczesnych barwników (opartych o nietoksyczne pochodne benzydyny) z włóknami naturalnymi*, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku Białej – **wykonawca** – termin realizacji 01.09.2001r - 31.12.2002r.
5. Projekt KBN nr 7 T09B 008 21 - „*Badania nad otrzymywaniem nowych włókien przewodzących*” - Akademia Techniczno- Humanistyczna w Bielsku Białej, **wykonawca**, termin realizacji 01.08.2001r.– 30.06.2003r
6. Projekt KBN nr 4 T08E 009 22 - „*Wybrane właściwości włókien o kontrolowanej strukturze na bazie chityny i jej pochodnych*” - Akademia Techniczno- Humanistyczna w Bielsku Białej, **wykonawca** – termin realizacji 2002-2003
7. Projekt KBN nr 4 T08E 047 22, „*Badania strukturalne, mikrobiologiczne i technologiczne wybranych arrasów ze zbiorów wawelskich*”, Akademia Techniczno-

Humanistyczna

w Bielsku Białej, **wykonawca** – termin realizacji 2002-2004

8. Projekt KBN nr 3 T08E 014 26, „Struktura nadcząsteczkowa i wybrane właściwości włókien z modyfikowanych kopoliamidów”, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku Białej, **wykonawca** – termin realizacji 2004 – 2006
9. Projekt KBN nr 3 T08E 09129, „Elektroprzędzenie mikrowłókien z pochodnych celulozy do celów biomedycznych i mikrofiltracji”, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku Białej, **kierownik projektu** – termin realizacji 2005 – 2008
10. Projekt POL-POSTDOK III Nr PBZ/MNiSW/07/2006/53, „Opracowanie technologii wytwarzania modyfikowanych hydroksyapatytem włókien węglowych przeznaczonych na podłoża dla inżynierii tkankowej”, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku Białej, **wykonawca** – termin realizacji 20.06.2007-19.06.2010
11. Projekt N N507 2033 33, „Otrzymywanie mikroporowatych, bioaktywnych włókien i wyrobów poliolefinowych.”- Akademia Techniczno- Humanistyczna w Bielsku Białej, **wykonawca** – termin realizacji 12.11.2007 - 11.05.2010
12. Projekt 0342/T02/2010/70 luventus Plus, „Badania in vitro i in vivo włóknistych podłoży dla inżynierii tkankowej kości” - Akademia Techniczno- Humanistyczna w Bielsku Białej, **wykonawca** – termin realizacji: 13.12.2010-31.12.2011
13. „Otrzymywanie włókien w polu elektryczno-magnetycznym”, - Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku Białej, **kierownik projektu**, – termin realizacji : 2011
14. Projekt N N508 469034 "Rola metastabilnej formy b w procesie (re) krystalizacji i topnienia poliamidu 6 ; synchrotronowe badania w czasie rzeczywistym"- Akademia Techniczno- Humanistyczna w Bielsku Białej, **wykonawca**, – termin realizacji : 02.06.2008 - 30.04.2011
15. Projekt N N507 550938, „Biomimetyczne resorbowalne podłoża modyfikowane hydroksyapatytem dla inżynierii tkankowej kości”- Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku Białej, **wykonawca** – termin realizacji 09.04.2010- 08.04.2013
16. Projekt NanoMat „Wykorzystanie nanotechnologii w nowoczesnych materiałach”, realizowany ze środków Unii Europejskiej w ramach programu „Innowacyjna Gospodarka”, nr umowy o dofinansowanie - POIG 01.01.02-02-002/08 - **wykonawca**, termin realizacji: 1.07.2008 - 30.06.2014.

5. e) Publikacje

Całkowita liczba publikacji: **31** (28 po doktoracie)

W bazie Journal Citation Reports (JCR): **24** (21 po doktoracie)

Ogólna liczba cytowań: **84**

Liczba cytowań bez autocytowań: **79**

Indeks Hirscha: **h = 6**

Sumaryczny *impact factor*: Σ IF = **20,575** (suma z 22 indeksowanych publikacji)

Stan na dzień 24.11.2014 r., według bazy ISI Web of Science.

Spis publikacji jest zawarty w Załączniku 6.

5. f) Uczestnictwo w konferencjach naukowych

Referaty wygłoszone samodzielnie:

- **Włodzimierz Biniś, Andrzej Włochowicz.**
The changes of the structural properties of wool in the course of the process of its growth on sheep. The 10th International Wool Textile Research Conference : abstracts, Aachen, Germany, November 26–December 1, 2000
- **Włodzimierz Biniś, Dorota Biniś.**
Badanie składu tekstyliów metodą spektroskopii w bliskiej podczerwieni.
Knitt Tech 2006 : VII międzynarodowa konferencja naukowo-techniczna n.t. : Nowe techniki i technologie w dziewiarstwie, Ciechocinek 2006.
- Dorota Biniś, Stefan Boryniec, Włodzimierz Biniś.
Otrzymywanie włókien chitozanowych i ocena zmian stopnia N-deacetylacji z zastosowaniem zakresu bliskiej podczerwieni.
Nowe aspekty w chemii i zastosowaniu chityny i jej pochodnych : X Seminarium Robocze, Gdynia, 25-27 września 2003
- Dorota Biniś, Stefan Boryniec, Włodzimierz Biniś.
Nadcząsteczkowa struktura chityny w świetle badań spektroskopowych.
Nowe aspekty w chemii i zastosowaniu chityny i jej pochodnych : XII Seminarium Robocze, Szczyrk, 20-22 września 2006

Lista prezentowanych referatów została zamieszczona w Załączniku 6

6. Przebieg pracy naukowej

6. a) Okres przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

Studia na Wydziale Włókienniczym Politechniki Łódzkiej Filii w Bielsku-Białej ukończyłem w 1989r. uzyskując stopień magistra inżyniera - specjalność Chemiczna Obróbka Wyrobów Włókienniczych. Praca magisterska została napisana pod kierunkiem prof. zw. dr hab. inż. Andrzeja Włochowicza pod tytułem „*Radiacyjna modyfikacja zażółconych włókien wełny*”.

Po zakończeniu studiów zostałem zatrudniony w Instytucie Włókienniczym Filii Politechniki Łódzkiej w Bielsku-Białej na stanowisku asystenta naukowo-dydaktycznego.

Moja praca związana była z działalnością dydaktyczną. Prowadziłem wykłady z Nauki o Włóknie na studiach niestacjonarnych, laboratoria z Nauki o Włóknie oraz laboratoria z chemii ogólnej, organicznej, fizycznej oraz ćwiczenia rachunkowe z chemii. W tym okresie pracowałem w laboratorium spektroskopii i mikroskopii specjalnej. W tym okresie we współpracy i pod kierunkiem mgr Mariana Wysockiego poznawałem techniki wykonywania widm w podczerwieni na dwuwiązkowych spektrofotometrach z zapisem graficznym na papierze. Uzyskałem wiedzę na temat zjawisk optycznych wpływających na jakość widm, projektowaniu układów optycznych zapewniających odpowiednią jakość widm oraz szeroko pojętej interpretacji uzyskiwanych wyników. Wykonywałem badania spektroskopowe w zakresie średniej podczerwieni dla pracowników naukowych Instytutu Włókienniczego oraz nieliczne badania na zlecenie przemysłu.

Pod kierunkiem prof. zw. dr hab. inż. Andrzeja Włochowicza rozpocząłem badania przyczyn występowania zażółceń zewnętrznych fragmentów runa owiec polskich. Był to problem, który w sposób istotny pogarszał jakość wyrobów z wełny owczej oraz zwiększał koszty obróbki chemicznej, w tym w szczególności wybielania. Prowadzone badania wspólnie z dr hab. Elżbietą Wojciechowską oraz dr hab. Anną Pielesz polegały na uchwyceniu różnic w składzie chemicznym oraz strukturze nadcząsteczkowej oraz morfologicznej włókien wełny na różnych etapach jej wzrostu na owcy.

W tym czasie w badaniach spektroskopowych pojawiły się aparaty fourierowskie, które umożliwiały wielokrotnie szybsze i precyzyjniejsze pomiary widm FTIR. Wykorzystanie spektrofotometrii FTIR oraz pomoc merytoryczna oraz praktyczna mgr Mariana Wysockiego w przygotowaniu badań FTIR pozwoliła mi na przeprowadzenie serii badań dla zróżnicowanych zespołów włosowych pobranych z owiec polskich zarówno w zakresie średniej podczerwieni jak i dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Badania wpływu zróżnicowanych czynników fizykochemicznych na strukturę chemiczną i nadcząsteczkową pozwoliły mi na sformułowanie pod kierunkiem prof. zw. dr hab. inż. Andrzeja Włochowicza też rozprawy doktorskiej pod tytułem „*Badania zmian struktury nadcząsteczkowej wełny w czasie jej odrostu na owcy i oddziaływania wybranych czynników zewnętrznych*”, którą obroniłem w roku 2000 na Wydziale Inżynierii

Włókienniczej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej Filii w Bielsku Białej.

6. b) Okres po uzyskaniu stopnia naukowego doktora.

W dalszej pracy naukowo dydaktycznej rozwijałem zakres mojej działalności dydaktycznej prowadząc wykłady i ćwiczenia z przedmiotów „Tekstylija Inteligentne”; „Włóknoznawstwo”; „Nowoczesne Techniki Pomiarowe”; „Fizykochemiczna Analiza Instrumentalna Tekstyliów”; „Włókna Specjalne”; „Nauka o Materiałach”.

W tym czasie wraz z dyplomantami zajmowałem się realizacją prac inżynierskich i magisterskich, w których zasadniczym elementem było wykorzystanie metod spektroskopowych w modyfikacji włókien i materiałów polimerowych. Wielokrotnie tematy prac były bezpośrednio związane z zagadnieniami ujmującymi aktualne problemy technologiczne w zakładach przemysłowych.

Moje zainteresowania w badaniach spektroskopowych z wykorzystaniem spektrofotometru „Magna IR-860” firmy Nicolet skupiły się nad zastosowaniem ich do analizy struktury chemicznej i nadcząsteczkowej włókien w ich niezmienionej działaniami preparacyjnymi postaci.

Działania mechaniczne i termiczne na włókna wpływają istotnie na kształt uzyskiwanych z takich preparatów widm. Korzystając z posiadanego wówczas wyposażenia laboratorium opracowałem metodę zaprasowywania włókien w pyłe halogenków metali alkalicznych. Metoda ta pozwoliła na istotne ograniczenie wpływu zjawisk optycznych na granicy włókno/ośrodek. Przenikająca tak przygotowany preparat wiązka pomiarowa nie ulega zakłóceniom spowodowanym dyfrakcją, interferencją, załamaniem, rozproszeniem. Wykonywane w ten sposób widma pozwoliły na analizę subtelných zmian w strukturze włókien.

Badania nad strukturą włókien i wpływem na ich właściwości zróżnicowanych czynników zewnętrznych pozwoliły na opracowanie przeze mnie metod badania wilgotności włókien w stanie pierwotnym bez ich ogrzewania, analizy oddziaływań międzycząsteczkowych, wpływu odmian krystalograficznych na parametry materiałów włóknotwórczych.

Badania spektroskopowe wykonywane za pomocą dodatkowego wyposażenia spektrofotometru w kolimator wiązki, przystawkę dyfuzyjną, fotoakustyczną, komorę termiczną, kryształy ATR, mikroskopię IR oraz ramana były wykorzystywane w trakcie badań do prac naukowych, rozpraw doktorskich wykonywanych przez pracowników naszego instytutu oraz osób z poza Akademii Techniczno-Humanistycznej, zleceń z przemysłu, policji oraz osób prywatnych w celach reklamacyjnych.

W czasie prac eksperymentalnych nad zmianami w konfiguracji optycznej spektrofotometru „Magna IR-860” opracowałem sposób wykonywania widm transmisyjnych w zakresie bliskiej podczerwieni. Zarówno specyfika zjawisk optycznych w tym zakresie

promieniowania jak i czułość detektorów pozwoliły na opracowanie metody badań jakościowych i ilościowych składu surowcowego wyrobów tekstylnych. Możliwość wykonywania szybkich, precyzyjnych i nieniszczących badań konfekcji pozwoliła na wykonywanie setek badań i ekspertyz zleczanych przez składy celne.

Moja działalność naukowa związana była również z udziałem w realizacji kilkunastu grantów z dziedziny włókienniczej oraz modyfikacji materiałów polimerowych.

W trakcie realizacji tych projektów zajmowałem się głównie wykonywaniem badań spektroskopowych oraz pracami związanymi z formowaniem włókien.

W latach 2000-2010 w związku z realizacją projektów badawczych wykonywałem badania spektroskopowe dla: próbek i materiałów w projektach związanych z identyfikacją materiałów włókienniczych przeobrażonych termicznie na przykład w trakcie pożarów; identyfikacją materiałów użytych do konstrukcji arrasów wawelskich; badania struktury chemicznej i nadcząsteczkowej celulozy bakteryjnej; folii olisiloksanouretanomocznikowych; badaniom i analizie efektów chemicznych związanych z łączeniem się barwników z pochodnych benzydyny z włóknami naturalnymi; włókien przewodzących prąd elektryczny; włókien na bazie chityny i jej pochodnych; modyfikowanych kopoliamidów; modyfikowanych włókien węglowych; modyfikowanych, mikroporowatych, bioaktywnych włókien polipropylenowych; podłoży do hodowli tkankowych.

W latach 2007-2009 jako kierownik realizowałem grant krajowy polegający na formowaniu mikrowłókien z pochodnych celulozy do celów biomedycznych i filtracyjnych. Efektem tych prac było opracowanie przeze mnie założeń konstrukcyjnych i wykonanie reaktora do elektroprzędzenia. Reaktor został między innymi wykorzystany do formowania mikrowłókien z acetyloomałšanu celulozy w atmosferze plazmy niskotemperaturowej.

W latach 2010-2014 brałem udział w realizacji projektu NanoMat „Wykorzystanie nanotechnologii w nowoczesnych materiałach” realizowany ze środków Unii Europejskiej w ramach programu „Innowacyjna Gospodarka”, nr umowy o dofinansowanie - POIG 01.01.02-02-002/08 we współpracy z „Wrocławskim Centrum Badań EiT+” oraz Politechniką Wrocławską. W ramach realizacji tego projektu zajmowałem się bezpośrednio realizacją czterech zadań w tym: "Otrzymywanie włókien i folii z polimerów termoplastycznych: dobór nanonapełniaczy i technologii formowania w kierunku uzyskania włókien i folii o przestrzennej strukturze porowatej umożliwiającej jej wypełnienie" - polegający na opracowaniu technologii formowania włókien i folii polipropylenowych z domieszkami poryfikującymi, ocenie parametrów reologicznych, strukturalnych uzyskanych materiałów.

" Otrzymywanie nanokompozytowych, elektroaktywnych włókien i folii na osnowie PVDF, PLLA metodą stopową, optymalizacja składu stopu przędzalniczego" - polegający na doborze i syntezie substancji elektroaktywnych i magnetycznych spełniających warunek przetwarzania w stopie przędzalniczym, opracowaniu technologii formowania włókien i folii z PVDF i PLLA wykazujących mikro i nano porowatość spełniającą warunek ciągłości ścieżek przewodzących w masie materiału matrycowego. „Optymalizacja procesu otrzymywania

układów polimerowych w kierunku uzyskania włókien o zdefiniowanym przewodnictwie elektrycznym i właściwościach magnetycznych" - polegające na zebraniu i opracowaniu poprzednich wyników badań i wyselekcjonowaniu obszaru parametrów technologicznych formowania i stosowanych dodatków i substancji pomocniczych w celu uzyskania tworzywa o optymalnych parametrach w stosunku do wymagań aplikacyjnych.

„Ocena stabilności wyselekcjonowanych włókien i folii otrzymanych ze stopu w warunkach przewidywanego użytkowania” – polegający na ocenie następujących parametrów użytkowych: odporność na światło słoneczne, konserwację, ścieranie oraz analizie wyrobów i wyznaczenie parametrów użytkowych w wyselekcjonowanych partiach. Praca w tym projekcie badawczym pozwoliła mi na wykorzystanie i poszerzenie dotychczasowej wiedzy z dziedziny technologii formowania włókien oraz na możliwość opracowania nowych sposobów modyfikacji włókien i materiałów włóknotwórczych.

Uzyskane w wyniku realizacji prac naukowych we współpracy z WCB EIT+ oraz Politechniką Wrocławską włókna charakteryzują się unikatowymi cechami strukturalnymi, które mogą zostać wykorzystane w wyrobach bioaktywnych, medycznych, sportowych, termoizolacyjnych, kamuflujących lub szerokopasmowej absorpcji fal elektromagnetycznych.

Moja działalność naukowa związana jest również z badaniami prowadzonymi przez studentów w ramach prac inżynierskich i magisterskich, w których do tej pory byłem promotorem 34 prac dyplomowych (magisterskich i inżynierskich).

Koordynując prace studentów staram się, aby ich tematyka była związana z okolicznymi zakładami przemysłowymi a ich prace były w miarę możliwości wykonywane na zapotrzebowanie przemysłu. Wszystkie prace, których byłem promotorem musiały zawierać szereg badań i eksperymentów nad nowymi problemami i zagadnieniami zmuszając studenta do indywidualnego rozwiązywania zagadnień pomiarowych i technologicznych.

Poza zajęciami dydaktycznymi realizowanymi w działaniach statutowych uczelni oraz badaniami naukowymi chętnie zajmuję się działaniami popularno-naukowymi promującymi uczelnię wśród młodzieży szkół podstawowych, gimnazjalnych oraz średnich. Dużo radości sprawia mi wykonywanie pokazów i eksperymentów z najmłodszymi dziećmi w przedszkolach, szkołach w których widać niezwykle zainteresowanie i zaangażowanie. W związku z tymi działaniami byłem przez dwa lata koordynatorem wydziałowym Beskidzkiego Festiwalu Nauki i Sztuki organizowanego przez Akademię Techniczno-Humanistyczną w Bielsku-Białej, corocznie biorę czynny udział w pokazach i warsztatach dla młodzieży w ramach przeprowadzanych akcji promujących Uczelnię tj. Dni Otwarte, Dziewczyny na Politechniki.

