

AUTOREFERAT

dr inż. Janusz Fabia

**Zakład Materiałów Polimerowych
Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych
Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska
Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej**

Bielsko-Biała 2016

1. Dane personalne

Imię i nazwisko:	Janusz Fabia
Miejsce pracy:	Zakład Materiałów Polimerowych Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej 43-309 Bielsko-Biała, ul. Willowa 2
Stanowisko:	starszy wykładowca

2. Wykształcenie i stopnie naukowe

Doktor nauk technicznych	2001	Politechnika Łódzka Filia w Bielsku-Białej Wydział Inżynierii Włókienniczej i Ochrony Środowiska Rozprawa doktorska pt.: „ <i>Struktura nadcząsteczkowa włókien polipropylenowych modyfikowanych elastomerami</i> ” Promotor: prof. dr hab. inż. Andrzej Włochowicz Praca wyróżniona przez Radę Wdziału
Magister inżynier chemik	1989	Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie Instytut Energochemii Węgla i Fizykochemii Sorbentów Praca magisterska pt.: „ <i>Wpływ parametrów technologicznych prasowania mas elektrodowych na jakość elektrod testowych</i> ” Promotor: dr inż. Andrzej Żmuda

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

19.03.1990 – 31.08.1991	Politechnika Łódzka Filia w Bielsku-Białej pracownik inżynieryjno-techniczny
1.09.1991 – 31.12.2001	Politechnika Łódzka Filia w Bielsku-Białej asystent
1.01.2002 – 31.12.2013	Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej adiunkt
od 1.01.2014	Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej starszy wykładowca

4. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

Osiągnięciem naukowym wynikającym z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595, z późn. zm.) jest jednotematyczny cykl publikacji naukowych pt. **„Formowanie oraz wybrane aspekty nanostruktury włóknotwórczych materiałów polimerowych w oparciu o badania termiczne i dyfrakcyjne”**.

4. a) Dane bibliograficzne

Osiągnięcie naukowe stanowi jednotematyczny cykl publikacji **„Formowanie oraz wybrane aspekty nanostruktury włóknotwórczych materiałów polimerowych w oparciu o badania termiczne i dyfrakcyjne”**, składający się z 11 prac naukowych, opublikowanych w czasopismach znajdujących się na tzw. Liście Filadelfijskiej oraz dodatkowo z 3 publikacji (oznaczonych gwiazdką) z czasopism spoza Listy Filadelfijskiej. Numeracja publikacji odwołuje się do Załącznika nr 6 niniejszego wniosku.

- [B1] **J. Fabia**, Cz. Ślusarczyk, A. Gawłowski, T. Graczyk, A. Włochowicz, J. Janicki, 2005, *Supramolecular structure of alginate fibers for medical applications studied by means of WAXS and SAXS methods*, *Fibres and Textiles in Eastern Europe* **13**, 114–117.
IF = 0,397. Punktacja MNiSW: 20.
Mój udział w pracy: 70%.
- [B2] **J. Fabia**, A. Gawłowski, A. Włochowicz, 2005, *Alginate fibres for medical applications. The influence of parameters of forming on mechanical properties*, *e-Polymers* (<http://www.e-polymers.org>, ISSN 1618-7229).
IF = 0,926. Punktacja MNiSW: 27.
Mój udział w pracy: 90%.
- [B3] Cz. Ślusarczyk, T. Graczyk, **J. Fabia**, A. Gawłowski, A. Włochowicz, 2005, *Effect of draft ratio on crystallinity of polypropylene/copolyester blend fibers*, *Fibres and Textiles in Eastern Europe* **13**, 122–125.
IF = 0,397. Punktacja MNiSW: 20.
Mój udział w pracy: 75%.
- [B4] E. Wojciechowska, **J. Fabia**, Cz. Ślusarczyk, A. Gawłowski, M. Wysocki, T. Graczyk, 2005, *Processing and supramolecular structure of new iPP/PLA fibres*, *Fibres and Textiles in Eastern Europe* **13**, 126–128.
IF = 0,397. Punktacja MNiSW: 20.
Mój udział w pracy: 70%.
- [B5] Cz. Ślusarczyk, W. Biniaś, **J. Fabia**, D. Biniaś, 2007, *DSC and two-dimensional correlation infrared spectroscopy studies of PA6/montmorillonite composite fibres*, *Fibres and Textiles in Eastern Europe* **15**, 22–26.
IF = 0,425. Punktacja MNiSW: 20.
Mój udział w pracy: 30%.

- [B6] J. Broda, A. Gawłowski, **J. Fabia**, Cz. Ślusarczyk, 2007, *Supramolecular structure of polypropylene fibres modified by additives*, *Fibres and Textiles in Eastern Europe* **15**, 30–33.
IF = 0,425. Punktacja MNiSW: 20.
Mój udział w pracy: 45%.
- [B7] **J. Fabia**, J. Janicki, T. Graczyk, P. Dobrzyński, J. Kasperczyk, 2013, *DSC, WAXD and SEM studies of biodegradation of poly(L-lactide-glycolide-trimethylene carbonate) shape memory terpolymer*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **113**, 413–417.
IF = 2,206. Punktacja MNiSW: 20.
Mój udział w pracy: 70%.
- [B8] **J. Fabia**, A. Gawłowski, T. Graczyk, Cz. Ślusarczyk, 2014, *Changes of crystalline structure of poly(ethylene terephthalate) fibers in flame retardant finishing process*, *Polimery* **7-8**, 557–561.
IF = 0,633. Punktacja MNiSW: 15.
Mój udział w pracy: 55%.
- [B9] M. Rom, **J. Fabia**, Cz. Ślusarczyk, J. Janicki, J. Kasperczyk, P. Dobrzyński, 2014, *Structural transformation of terpolymer poly(L-lactide-glycolide-trimethylene carbonate) with shape memory effect during the degradation process*, *Polimery* **7-8**, 562–568.
IF = 0,633. Punktacja MNiSW: 15.
Mój udział w pracy: 70%.
- [B10] **J. Fabia**, J. Janicki, Cz. Ślusarczyk, M. Rom, T. Graczyk, A. Gawłowski, 2015, *Study of structure of polypropylene microfibrils modified with multi-walled carbon nanotubes*, *Fibres and Textiles in Eastern Europe* **23**, 38–44.
IF = 0,566. Punktacja MNiSW: 25.
Mój udział w pracy: 70%.
- [B11] A. Gawłowski, **J. Fabia**, T. Graczyk, Cz. Ślusarczyk, J. Janicki, E. Sarna, 2016, *Study of PET fibres modified with phosphorus-silicon retardants*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **125(3)**, 1327–1334, DOI 10.1007/s10973-016-5498-3
IF = 1,982. Punktacja MNiSW: 20.
Mój udział w pracy: 40%.
- [B12*] **J. Fabia**, 2005, *DSC investigations of biodegradable iPP/PLA fibres*, *Annals of the Polish Chemical Society* **2**, 345–349.
Mój udział w pracy: 100%.
- [B13*] **J. Fabia**, Cz. Ślusarczyk, 2009, *DSC and WAXS investigations of the polymorphous transition in isotactic polypropylene fibers during the thermal processes of drawing and texturing*, *Polish Journal of Applied Chemistry* **53(2)**, 129–134.
Mój udział w pracy: 90%.
- [B14*] Cz. Ślusarczyk, J. Janicki, **J. Fabia**, 2011, *Effect of clay content and parameters of spinning on polymer crystalline morphology in iPP/MMT composite fibers*, *Polish Journal of Applied Chemistry* **55(3-4)**, 97–104.
Mój udział w pracy: 80%.

Pełne teksty powyższych publikacji znajdują się w Załączniku nr 4. Oświadczenia współautorów prac, określające indywidualny wkład każdego z nich, zamieszczono natomiast w Załączniku nr 5.

Zagadnieniom związanym z tematyką badawczą prac, które określiłem jako jednotematyczny cykl publikacji stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego poświęcone jest kilkadziesiąt spośród 172 materiałów konferencyjnych, których jestem współautorem, prezentowanych na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych. Do 10 najważniejszych z nich (numeracja referatów zgodna z Załącznikiem nr 6) zaliczyłem:

- [K16] **J. Fabia**, A. Włochowicz, D. Wawro, H. Struszczyk, A. Gawłowski, J. Broda, T. Graczyk, 2004, *Investigations of the formation process of alginate fibres for medical applications*”, 2nd International Textile, Clothing and Design Conference „Magic World of Textiles”, Dubrovnik.
- [K36] **J. Fabia**, J. Broda, A. Gawłowski, T. Graczyk, E. Wojciechowska, M. Rom, 2006, *Investigations of thermally induced degradation process of polypropylene/poly(L-lactide) fibres*, 37th International Symposium on Novelties in Textiles, Ljubljana.
- [K40] Cz. Ślusarczyk, **J. Fabia**, J. Janicki, T. Graczyk, A. Gawłowski, 2006, *Studies on the crystalline phase of iPP/organo-modified montmorillonite composite fibers*, E-MRS Fall Meeting 2006, Warszawa.
- [K52] **J. Fabia**, M. Bączek, A. Gawłowski, T. Graczyk, 2008, *DSC investigations of the polymorphous transition in iPP fibers during the thermal processes of drawing and texturing*, VII International Polymer Seminar, Gliwice.
- [K59] J. Janicki, **J. Fabia**, Cz. Ślusarczyk, 2009, *Transformation of nanostructure of PP/PLA fibres under the influence of degradation process*, World Textile Conference AUTEX 2009, Cesme-Izmir.
- [K62] Cz. Ślusarczyk, **J. Fabia**, J. Janicki, M. Bączek, 2009, *SAXS characterization of structural changes in polyamide 6/montmorillonite nanocomposite fibers during annealing and drawing*, XIV International Conference on Small-Angle Scattering SAS '09, Oxford.
- [K72] **J. Fabia**, M. Rom, A. Gawłowski, T. Graczyk, 2010, *Study of structure transformation of flame-retardant PET fibres, under the influence of heat treatment*, 6th Central European Conference on Fibre-Grade Polymers, Chemical Fibres and Special Textiles CEC 2010, Bratislava.
- [K79] **J. Fabia**, A. Gawłowski, T. Graczyk, 2011, *DSC study of transformation of supermolecular structure of flame-retardant PET fibers, during ageing process*, International Conference Polymers on the Odra River POLYOR'2011, Opole.
- [K86] **J. Fabia**, J. Janicki, T. Graczyk, J. Kasperczyk, P. Dobrzyński, 2012, *DSC study of biodegradation of l-lactide-glycolide-TMC shape memory terpolymers*, 11th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis CCTA 11, Zakopane.
- [K95] **J. Fabia**, Cz. Ślusarczyk, A. Gawłowski, T. Graczyk, J. Janicki, A. Brzozowska-Stanuch, 2014, *Effect of parameters of spinning and drawing on polymer crystalline*

morphology in iPP/MWCNT composite fibres, Silesian Meetings on Polymer Materials POLYMAT 60 „60 years of Centre of Polymer and Carbon Materials Polish Academy of Sciences”, Zabrze.

Do listy szczególnie istotnych materiałów konferencyjnych chciałbym również dołączyć te, które w latach 2001–2013 były prezentowane w ramach cyklicznej konferencji o znaczeniu międzynarodowym: „International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure” XIPS, organizowanej przez Zakład Fizyki i Badań Strukturalnych ATH, którego pracownikiem byłem przez kilka lat. Jednakże z uwagi na liczbę prac (łącznie 15 pozycji), nie będą one w tym miejscu enumeratywnie wymieniane.

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

Wprowadzenie

Czynnikiem determinującym właściwości fizykochemiczne i użytkowe semikrystalicznych materiałów polimerowych oraz otrzymywanych z nich wyrobów, jest ich struktura, w szczególności struktura ukształtowana na poziomie nadcząsteczkowym. Struktura ta jest wynikiem złożonych procesów przebiegających w czasie formowania (zasadniczo odmiennych przy formowaniu ze stopu lub z roztworu) i jest zależna od wielu parametrów procesu przetwórczego. Jednakże podstawowym, czy wręcz determinującym, czynnikiem kształtującym nanostrukturę tych materiałów jest krystalizacja. Problematyka związana z opisem konwersji polimerów do fazy krystalicznej podejmowana jest intensywnie od dziesięcioleci, przez bardzo wielu badaczy. Pomimo opracowania wielu teorii dotyczących zarówno mechanizmu, jak i kinetyki procesu, wiedza na temat krystalizacji polimerów jest wciąż niekompletna i do dziś istnieje szereg niewyjaśnionych kwestii, o znaczeniu podstawowym, budzących wiele nieporozumień i wątpliwości. Na obecnym etapie postęp badań w tym zakresie określają dwa czynniki. Pierwszy z nich, to bardzo dynamiczny rozwój nowej dziedziny inżynierii materiałowej, jaką jest nanotechnologia. Opanowanie wytwarzania nanomateriałów polimerowych, wymusiło rozwój badań w dziedzinie krystalizacji zachodzącej w warunkach drastycznych ograniczeń przestrzennych, gdzie rozmiary krystalizującego obszaru zmniejszają się od mikro- do nanometrycznych. Drugim czynnikiem jest rozwój metod badawczych, pozwalających badać proces krystalizacji w tzw. czasie rzeczywistym. W tym kontekście należy wymienić przede wszystkim zastąpienie klasycznego źródła promieniowania rentgenowskiego, wykorzystywanego w badaniach dyfrakcyjnych WAXS i SAXS, przez promieniowanie synchrotronowe, wprowadzenie dynamicznej kalorymetrii skaningowej DDSC oraz rozwój metod mikroskopowych, głównie mikroskopii sił atomowych AFM.

Zdecydowana większość powszechnie wykorzystywanych polimerów to materiały semikrystaliczne, zatem wykazujące zdolność do krystalizacji w procesach przetwórczych. Zdolność ta jest bardzo zróżnicowana, gdyż oprócz warunków termodynamicznych procesów, określonych głównie przez temperaturę i ciśnienie, silnie zależy od struktury

makrocząsteczek. Zasadniczym warunkiem krystalizacji polimeru jest regularność budowy łańcucha makrocząsteczki. Polimery izotaktyczne i syndiotaktyczne wykazują zdolność do krystalizacji, podczas gdy ataktyczne zdolności tej nie posiadają. Obecność rozgałęzień w łańcuchu z reguły obniża zdolność do krystalizacji lub wręcz ją uniemożliwia. W przeciwieństwie do krystalizacji związków małowcząsteczkowych w wyniku krystalizacji polimerów otrzymujemy krystality o małym stopniu uporządkowania, dużej liczbie defektów sieci krystalicznej i niewielkich rozmiarach.

Struktura nadcząsteczkowa polimerów semikrystalicznych, na co wskazuje jednoznacznie ich nazwa, ma charakter hybrydowy – obok obszarów wykazujących cechy uporządkowania bliskiego i dalekiego zasięgu, występuje frakcja nieuporządkowana. Miarę uporządkowania struktury, konwencjonalnie wyraża tzw. stopień krystaliczności (masowy lub objętościowy). Stopień krystaliczności jest podstawowym parametrem, decydującym o wielu cechach materiałów polimerowych. Parametr ten wywiera istotny wpływ na ich właściwości mechaniczne, termiczne, optyczne, elektryczne i chemiczne. Ze wzrostem stopnia krystaliczności wzrasta liniowo gęstość, rośnie termostabilność i odporność chemiczna. Z reguły wzrasta sprężystość i twardość polimeru oraz wytrzymałość na rozciąganie (w tym ostatnim przypadku, zwłaszcza w procesach degradacji, notuje się częste odstępstwa od reguły). Zmniejsza się natomiast zdolność do sorpcji cieczy i barwników. Polimer staje się mniej przezroczysty i pogarsza się jego zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego.

Określenie ukształtowania nanostruktury polimerów jedynie za pośrednictwem stopnia krystaliczności jest wszakże niekompletne i dalece niewystarczające. Wymiarowanie obszarów krystalicznych, wykazanie istnienia polimorfizmu krystalograficznego, systemu wzajemnego uporządkowania krystalitów względem siebie, połączone z wyznaczeniem tzw. wielkiego okresu powtarzalności struktury (bądź jego brak), orientacja agregatów krystalicznych względem określonego kierunku, to równie ważne i nie wyczerpujące listy wszystkich, elementy charakterystyki struktury, które zastosowano w badaniach opisanych w niniejszym opracowaniu.

Cel naukowy

Rozprawa habilitacyjna zatytułowana „*Formowanie oraz wybrane aspekty nanostruktury włóknotwórczych materiałów polimerowych w oparciu o badania termiczne i dyfrakcyjne*” obejmuje dyskusję wyników badań opisanych w 14 wybranych publikacjach. Spośród tych prac 12 dotyczy badań włókien polimerowych, dwie pozostałe – materiałów przetworzonych w postać określonych systemów chirurgicznych (stentów i klamer). Pomimo iż przedmiotem badań wszystkich referowanych prac są polimery wykazujące właściwości włóknotwórcze, w ramach omawianego cyklu zostanie zaprezentowane całe bogactwo ich różnorodności, począwszy od naturalnych polisacharydów (alginiany), przez typowe, będące w powszechnym użytkowaniu termoplasty (polipropylen, poliamid 6, politereftalan etylenowy i polilaktyd) aż do bardzo specyficznego terpolimeru wykazującego właściwość pamięci kształtu. Dyskutowany w rozprawie materiał doświadczalny został wytworzony w oparciu o różne technologie przetwórcze. W omawianych badaniach będzie reprezentowane

zarówno formowanie z roztworu na mokro, jak i formowanie ze stopu, realizowane zarówno w skali laboratoryjnej jak również w warunkach przemysłowych.

W powyższym kontekście, sugerującym zupełną różnorodność (zarówno w odniesieniu do technologii, jak i poddanych badaniom materiałów), przy konieczności zachowania wymogu jednotematyczności prezentowanego cyklu publikacji, szczególnie istotne staje się stwierdzenie, które z uwagi na swoją ważność postanowiłem dodatkowo wyróżnić. **Elementem zespalałym wybrane prace w jedną całość jest pojęcie nanostruktury.** Jeśli rozważy się ponad 25 letni bagaż doświadczeń habilitanta, zarówno w badaniach technologicznych, jak i strukturalnych, w kontekście głównego nurtu tematyki badawczej podejmowanej w Instytucie Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych (wcześniej w Instytucie Włókienniczym Filii Politechniki Łódzkiej w Bielsku-Białej), zaproponowane podejście jest zupełnie naturalne i uzasadnione.

Celem naukowym wszystkich prac objętych niniejszym opracowaniem była charakterystyka struktury na poziomie nadcząsteczkowym i jej transformacje pod wpływem zastosowanych modyfikatorów lub operacji technologicznych wybranych włóknotwórczych materiałów polimerowych. Przyjęty cel naukowy zakładał realizację wielu szczegółowych przedsięwzięć badawczych, które obejmowały wytworzenie materiału badawczego, a następnie jego charakterystykę przy wykorzystaniu określonych technik badawczych.

Zasadnicza część niniejszego opracowania – omówienie wyników badań opisanych w wybranych publikacjach, została podzielona na rozdziały, z których każdy reprezentuje określony cel cząstkowy i omawia sposób jego osiągnięcia. Tak właśnie należy rozumieć użyte w tytule rozprawy określenie: „wybrane aspekty nanostruktury”.

Tematem, a zarazem celem naukowym postawionym w pierwszym rozdziale jest charakterystyka struktury nadcząsteczkowej włókien alginianowych. W kolejnym, najobszerniejszym rozdziale opracowania, rozważana jest struktura włókien polipropylenowych i jej transformacja, zarówno pod wpływem różnorodnych modyfikatorów, jak też stosowanych operacji technologicznych. Obszerność tego rozdziału zapewne ma swoje źródło również w tym, że największa ilość prac w dorobku naukowym habilitanta, poświęcona jest właśnie włóknom polipropylenowym i obok omówionych w rozprawie, obejmuje jeszcze inne ich modyfikacje. W kolejnym rozdziale omawiane są powierzchniowe modyfikacje trudnozapalne włókien poliestrowych (PET), oczywiście w kontekście uwarunkowań strukturalnych. Czwarty rozdział opracowania poświęcony jest włóknom z poliamidu 6 modyfikowanym organofilizowanym montmorylonitem. Wreszcie w ostatnim rozdziale omówione zostaną wybrane aspekty transformacji nanostruktury wykazującego pamięć kształtu terpolimeru poli(L-laktyd-glikolid-trimetylowęglan), w trakcie biodegradacji prowadzonej w warunkach *in vivo* oraz *in vitro*.

Tematyka podjętych w rozprawie badań, jest zatem bardzo aktualna i ważna. Wpisuje się w nurt różnorodnych działań podejmowanych w zakresie wytwarzania i modyfikacji włóknotwórczych materiałów polimerowych oraz projektowania materiałów nowej generacji, w oparciu o badania podstawowe w obszarze fizyki polimerów.

Metodyka i zakres badań

Jak jednoznacznie sugeruje tytuł rozprawy, nanostruktura badanych materiałów polimerowych i jej transformacja charakteryzowane będą w oparciu o wyniki badań dyfrakcyjnych i termicznych. Spośród metod badawczych stosowanych w tym zakresie, trzy zajmują w niniejszym opracowaniu miejsce szczególne: dyfrakcyjne metody rentgenowskie WAXS i SAXS oraz kalorymetria skaningowa DSC. Dlatego zagadnienia dotyczące podstaw metodycznych stosowania powyższych technik pomiarowych oraz zakres ich wykorzystania w omawianych pracach, zostały przedstawione w postaci osobnego rozdziału.

Najczęściej stosowanymi metodami pozwalającymi ocenić strukturę nadcząsteczkową polimerów w stanie skondensowanym, obok metod mikroskopowych SEM, TEM oraz AFM, są metody opierające się na pomiarze promieniowania rentgenowskiego rozproszonego na obiekcie badanym, w funkcji kąta rozproszenia. Wspólną cechą wszystkich zjawisk dyfrakcyjnych jest odwrotna zależność między rozmiarami obiektu, na którym następuje ugięcie fali, a przedziałem kątowym, w którym zawiera się ugięta fala. W przypadku dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego kąt bryłowy, w obrębie którego zachodzi rozproszenie koherentne jest tym mniejszy, im większa jest niejednorodność w rozkładzie gęstości elektronowej materii rozpraszającej. Odzwierciedleniem tego faktu jest m.in. prawo Bragga, opisujące dyfrakcję promieniowania X w kryształach. Gdy obiektami rozpraszającymi są struktury, w których niejednorodność gęstości elektronowej jest rzędu kilku do kilkuset nanometrów, zakres kątów ugięcia promieniowania rentgenowskiego o długości fali $\lambda = 0,154$ nm nie przekracza kilku stopni kątowych względem kierunku wiązki pierwotnej. Rozproszenie koherentne promieniowania X w zakresie kątów ugięcia $0-5^\circ$ nosi nazwę rozpraszania małokątowego (ang. *Small Angle X-ray Scattering* – SAXS), zaś w zakresie $5-180^\circ$, rozpraszania pod dużymi kątami (ang. *Wide Angle X-ray Scattering* – WAXS).

Metoda WAXS służy w pierwszej kolejności do określania szczegółów budowy krystalicznej polimerów, takich jak typ i rozmiary komórki elementarnej. Pozwala to m.in. na identyfikację odmian polimorficznych, w których występuje dany polimer. Przydatność metody WAXS w tym zakresie, wykorzystano w pracach zaliczonych do jednotematycznego cyklu publikacji, które zostaną w niniejszym opracowaniu omówione, do śledzenia przejść jednej odmiany krystalograficznej w drugą, wywołanych różnymi czynnikami, np. temperaturą (podczas konkretnych procesów technologicznych) lub obecnością różnorodnych substancji modyfikujących. Ponadto, metodę WAXS użyto do wyznaczania udziału masowego obszarów krystalicznych (tzw. masowego stopnia krystaliczności) oraz wymiarów kryształitów występujących w strukturze badanych semikrystalicznych materiałów polimerowych.

Wyznaczanie zawartości fazy krystalicznej na podstawie krzywych WAXS wymaga rozdzielania doświadczalnej krzywej dyfrakcyjnej na dwie składowe (przy założeniu 2-fazowego modelu struktury) – rozpraszania od obszarów amorficznych i krystalicznych w polimerze, a następnie obliczeniu powierzchni pod krzywymi (odpowiednio A_a i A_k). Stopień krystaliczności wyznacza się z zależności:

$$x_m = \frac{A_k}{A_k + A_a}, \quad (1)$$

gdzie:

A_k – pole powierzchni zawarte pod pikami krystalicznymi,
 A_a – pole powierzchni zawarte pod pikiem amorficznym.

Analizę dyfraktogramów prowadzono wykorzystując metodę Hindeleha i Johnsona [1], zgodnie z którą krzywa teoretyczna uzyskiwana jest przez dodawanie pików odpowiadających rozpraszaniu w obszarach krystalicznych i amorficznych oraz krzywej opisującej tło. Do opisu tła standardowo stosuje się wielomian 3-go stopnia, którego współczynniki dopasowuje się w procesie optymalizacji. Piki krystaliczne i halo amorficzne opisywane są przez kombinację liniową funkcji Gaussa i Cauchy'ego, przy czym każdy z pików definiowany jest przez 4 parametry: położenie, wysokość, szerokość połówkową oraz współczynnik określający udział w jego kształcie funkcji Gaussa i Cauchy'ego. Dobór wszystkich parametrów dokonuje się poprzez minimalizację sumy kwadratów odchyłeń między krzywą teoretyczną i doświadczalną. W prezentowanych badaniach minimalizację prowadzono metodą Rosenbrocka [2], a całą procedurę obróbki dyfraktogramów WAXS prowadzono przy pomocy programów komputerowych OptiFit [3] oraz WaxFit [4]. W przypadku badań szerokokątowych włókien polipropylenowych, z uzasadnionych przyczyn uwzględniono obecność w strukturze dodatkowej fazy o uporządkowaniu pośrednim – mezomorficznym, modyfikując odpowiednio podaną wyżej zależność (1).

Do wyznaczania wielkości obszarów uporządkowanych zastosowano pomiar szerokości generowanego przez nie piku dyfrakcyjnego. Średnią wielkość krystalitów mierzoną w kierunku prostopadłym do rodziny płaszczyzn (hkl), obliczano ze wzoru Scherrera [5]:

$$D_{hkl} = \frac{K_s \cdot \lambda}{b \cos \theta_{hkl}}, \quad (2)$$

gdzie:

K_s – stała Scherrera, która dla polimerów przyjmuje wartość równą 1,
 λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego, $\lambda = 0,154$ nm,
 b – szerokość połówkowa piku dyfrakcyjnego dla płaszczyzn (hkl),
 θ_{hkl} – połowa kąta odbłyску dla płaszczyzn (hkl).

Szerokokątowe badania rentgenowskie, opisane w jednotematycznym cyklu publikacji omawianym w ramach niniejszego opracowania, przeprowadzono przy wykorzystaniu dyfraktometrów HZG 4 oraz URD 65 Seifert. Zastosowano promieniowanie $\text{CuK}\alpha$. Monochromatyzację wiązki uzyskano przez użycie filtra niklowego i analizatora wysokości impulsów. Jako detektor stosowano licznik scyntylicyjny. Szczegółowe parametry pracy aparatów, zakres kątowy rejestracji promieniowania rozproszonego i czas zliczeń impulsów podane zostały w tekście publikacji. W przypadku badania struktury włókien, dla uniknięcia efektów teksturalnych próbki proszkowano przy użyciu mikrotomu Hardy'ego.

Rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami uwarunkowane jest istnieniem w badanej próbce niejednorodności (fluktuacji) gęstości elektronowych, które w przypadku polimerów są spowodowane istnieniem w nich obszarów o różnym stopniu uporządkowania makrocząsteczek tzn. obszarów krystalicznych i amorficznych, tworzących

najczęściej układ lamelarny. Teoria małokątowego rozpraszania została opracowana przez Guinier'a [6]. W latach następnych teoretyczne opracowania dotyczące podstaw zastosowania metody do badania struktury układów skondensowanych przedstawili: Porod [7], Kratky [8], Vonk [9], Ruland [10], Strobl [11] i Glatter [12]. Na rodzimym gruncie naukowym, Włochowicz wraz ze współpracownikami z powodzeniem zastosowali metodę SAXS do wyznaczania parametrów struktury nadcząsteczkowej polimerów, kopolimerów oraz mieszanin polimerowych [13–16].

W ramach badań, które będą zaprezentowane w niniejszym opracowaniu, metodę SAXS zastosowano do wyznaczania wartości tzw. wielkiego okresu powtarzalności struktury (L_b i L_k) oraz średniej grubości lameli (L_c), przy wykorzystaniu odpowiednio: jednowymiarowej krzywej rozpraszania oraz funkcji korelacyjnej. Rejestrowana w warunkach pomiarowych intensywność promieniowania rozproszonego, odpowiada jednej wartości wektora rozpraszania $s = 2\sin\theta/\lambda$. Intensywności promieniowania rozproszonego całego układu dla pewnej wartości s są rozmieszczone w przestrzeni odwrotnej na powierzchni sfery o promieniu s . Stąd, jednowymiarowa funkcja rozpraszania $I_1(s)$ określona jest wzorem:

$$I_1(s) = 4\pi^2 s^2 I(s), \quad (3)$$

gdzie:

$I(s)$ – oczyszczona intensywność promieniowania rozproszonego,
 $4\pi^2 s^2$ – współczynnik Lorentza.

Maksima jednowymiarowej funkcji rozpraszania odpowiadają kolejnym rzędom refleksu Bragga. Na podstawie warunku Bragga wyznacza się wartość wielkiego okresu L_b :

$$L_b = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}, \quad (4)$$

gdzie:

λ – długość promieniowania,
 n – rząd refleksu,
 θ – połowa kąta odbłyску.

W układzie dwufazowym utworzonym z faz o gęstościach elektronowych ρ_1 i ρ_2 ułożonych w przestrzeni w sposób statystycznie izotropowy, funkcja korelacyjna określona jest wzorem:

$$\gamma(r) = \frac{(\overline{\Delta\rho_1}) \cdot (\overline{\Delta\rho_2})}{\overline{\Delta\rho^2}}, \quad (5)$$

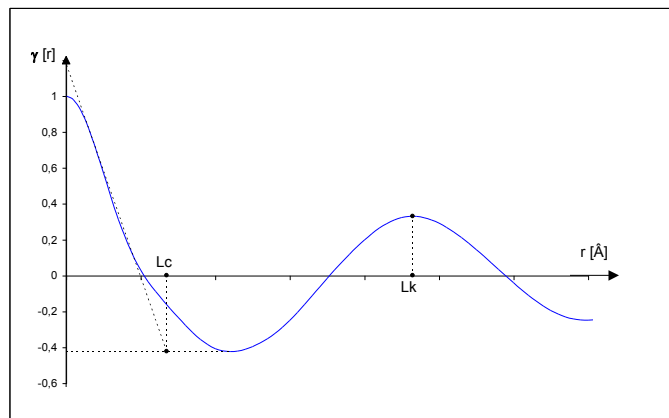
gdzie:

$\Delta\rho_1, \Delta\rho_2$ – lokalne odchylenia gęstości elektronowej od wartości średniej, odpowiednio w punktach 1 i 2, znajdujących się w odległości r ,
 $\Delta\rho^2$ – średni kwadrat fluktuacji gęstości elektronowej, w objętości układu.

Analityczną postać funkcji korelacyjnej dla badanego układu otrzymuje się przez odwrotną transformatę Fouriera rozkładu natężenia promieniowania. Dla układu lamelarnego jednowymiarowa znormalizowana funkcja korelacyjna wyrażona jest wzorem [9]:

$$\gamma(r) = \frac{\int_0^{\infty} s^2 I(s) \cdot \cos(2\pi r s) ds}{\int_0^{\infty} s^2 I(s) ds} \quad (6)$$

Znormalizowana funkcja korelacyjna (rys. 1) osiąga wartość maksymalną $\gamma(r) = 1$ dla $r = 0$. Dla $r = L$ końce odcinka r leżą w warstwach tego samego typu i funkcja osiąga maksimum. Na rysunku przedstawiono sposób wyznaczania wartości parametrów L_k i L_c .



Rys. 1. Jednowymiarowa funkcja korelacyjna dla realnego układu lamelarnego [17].

Badania rentgenowskie SAXS, diskutowane w niniejszym opracowaniu, zrealizowano przy użyciu dyfraktometru firmy MBraun z kamerą SWAX wykorzystującą konwencjonalny system kolimacyjny Kratky'ego. Źródłem promieniowania $\text{CuK}\alpha$ był generator Philips PW 1830, pracujący przy następujących parametrach: $U = 40 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ mA}$. Monochromatyzację wiązki zapewniono przez zastosowanie filtra $\text{Ni } \beta$ o szerokości szczeliny wejściowej $50 \mu\text{m}$. Promieniowanie rozproszone rejestrowano wykorzystując licznik pozycyjnie czuły MBraun PSD 50 o ilości kanałów 1024 i odległości między nimi $52 \mu\text{m}$. Eksperymentalne krzywe SAXS korygowano ze względu na absorpcję próbki i pozbawiono zniekształceń kolimacyjnych przy wykorzystaniu oprogramowania 3DVIEW firmy MBraun.

Obok metod dyfrakcyjnych WAXS i SAXS, trzecią metodą badawczą, którą wykorzystałem w większości omawianych w niniejszym opracowaniu publikacji była różnicowa kalorymetria skaningowa (ang. *Differential Scanning Calorimetry* – DSC). Metoda ta stanowi współcześnie najbardziej rozwiniętą technikę termooanalityczną, stosowaną m.in. również w dziedzinie badań strukturalnych polimerów [18]. Pomiar prowadzony metodą DSC polega na określeniu ilości ciepła, przekazywanej do lub przejmowanej od badanej próbki w jednostce czasu, koniecznej do utrzymania jednakowej temperatury preparatu i obojętnego odnośnika termicznego, w trakcie ich ogrzewania (bądź chłodzenia) ze stałą prędkością. Wartość strumienia cieplnego (dH/dt) zależy w pierwszej kolejności od rodzaju przemiany zachodzącej w próbce, a ponadto od czynników instrumentalnych pomiaru. Przy zachodzeniu w badanym materiale przemiany termicznej, konieczne staje się odprowadzenie lub

doprowadzenie określonej ilości ciepła, odzwierciedlające się w każdym przypadku odchyleniem krzywej sygnału kalorymetrycznego (krzywej DSC) od linii podstawowej.

W większości prac, które zastaną omówione w autoreferacie, klasyczną technikę DSC wykorzystałem zarówno w aspekcie technologicznym – m.in. do określenia odpowiednich warunków przetwarzania (formowania) metodą stopową, jak również w aspekcie aplikacyjnym – do oceny właściwości termicznych wytworzonych materiałów. Przede wszystkim jednak, wyniki badań kalorymetrycznych wykorzystałem do charakterystyki ukształtowania i transformacji nanostruktury badanych materiałów polimerowych, będącej wynikiem określonych procesów technologicznych lub zastosowanych modyfikacji, prowadząc pomiary w obszarach temperaturowych: zeszklenia, krystalizacji nieizotermicznej i topnienia.

Przemiana zeszklenia związana jest z przejściem materiału polimerowego pomiędzy jego stanem termodynamicznym szklistym i elastycznym. Obrazem tej przemiany, zachodzącej w określonym przedziale temperatur, na krzywej DSC jest charakterystyczny efekt związany ze skokową zmianą wartości ciepła właściwego polimeru w obszarze zeszklenia. Obszar ten bywa najczęściej charakteryzowany za pomocą tzw. temperatury zeszklenia T_g , której wartość jest miarą ilości energii potrzebnej do wyzwolenia w łańcuchu polimerowym kolektywnych ruchów segmentalnych. Zarówno wartość T_g , jak i temperaturowy zakres przemiany zeszklenia (niekiedy bardzo „rozmytej”), stanowią wielkości niezwykle istotne, zarówno z punktu widzenia badań struktury, jak też wszelkich możliwych aplikacji polimerów.

Termograficzna ocena zawartości frakcji krystalicznej w strukturze badanego materiału polimerowego polega na pomiarze entalpii (ciepła) topnienia i obliczeniu stopnia krystaliczności ze wzoru [19]:

$$\kappa = \frac{\Delta H}{\Delta H_0}, \quad (7)$$

gdzie:

ΔH – wyznaczona w pomiarze DSC wartość entalpii właściwej topnienia,

ΔH_0 – entalpia właściwa topnienia materiału w 100% krystalicznego.

Należy zaznaczyć, że powyższa zależność (7) stanowi klasyczne, powszechnie stosowane podejście do ilościowej charakterystyki struktury krystalicznej polimerów przy wykorzystaniu wyników pomiarów DSC. Metoda ta nie podaje informacji o zmianie zawartości fazy krystalicznej wraz ze zmianą temperatury. Jej interesująca, opracowana w ostatnich latach modyfikacja, w której wprowadzono wyznaczanie stopnia krystaliczności, w oparciu o pomiar ciepła właściwego $c_p(T)$, na podstawie termogramów DSC, określana też w literaturze jako tzw. metoda ekstrapolacji ze stopu [20], zostanie omówiona w dalszej części autoreferatu podczas prezentacji wyników pracy [B13].

Wszystkie badania DSC opisane w pracach prezentowanych w ramach jednotematycznego cyklu publikacji, wykonano przy użyciu systemu analitycznego TA Instruments 5100, wyposażonego w kalorymetr MDSC 2920 oraz sprężarkowy system chłodzący RCS. Pomiary prowadzono w atmosferze azotu (przepływ 40 cm³/min), ustalając każdorazowo indywidualny program temperaturowy i stosując w wybranych przypadkach

wielokrotne cykle pomiarowe. Krzywe DSC rejestrowano w układzie klasycznym (strumień ciepła w funkcji temperatury próbki), a ich analizę prowadzono wykorzystując oprogramowanie Universal Analysis V2.6D TA Instruments.

Badania procesu formowania oraz charakterystyka struktury nadcząsteczkowej włókien alginianowych

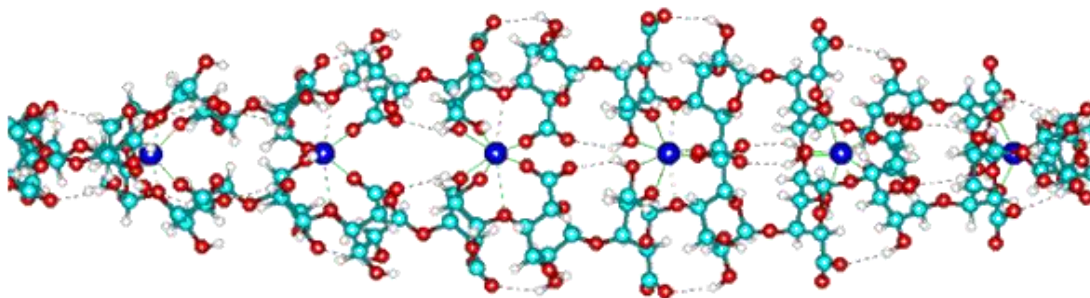
Przegląd prac zaliczonych przeze mnie do rozprawy habilitacyjnej, z uwagi na istotność wyników badań, pragnę rozpocząć od omówienia związanych ze sobą publikacji: [B1] *Supramolecular structure of alginate fibers for medical applications studied by means of WAXS and SAXS methods*, *Fibres Text. East. Eur.* **13**, 114–117 oraz [B2] *Alginate fibres for medical applications. The influence of parameters of forming on mechanical properties*, *e-Polymers* (<http://www.e-polymers.org>, ISSN 1618-7229). Prace te są podsumowaniem badań zrealizowanych w ramach kierowanego przeze mnie projektu „Włókna alginianowe do celów medycznych” (Nr 4 T08E 082 25). Ponadto wyniki badań uzyskanych w projekcie były prezentowane na międzynarodowych konferencjach: [K16], [K20], [K25] oraz [K42].

Obserwowany od dłuższego czasu dynamiczny rozwój w zakresie technologii materiałów polimerowych, dyktuje stale rosnące zapotrzebowanie na materiały o specjalnych właściwościach. Zainteresowanie to nie ogranicza się do tradycyjnych polimerów syntetycznych, ale obejmuje również polimery występujące w naturze, otrzymywane w warunkach kontrolowanych. Do takich materiałów należą włókna alginianowe (WA), wytwarzane w oparciu o pochodne kwasu alginowego. Wszystkie obecnie stosowane komercyjnie alginiany pozyskiwane są z alg morskich, głównie brunatnic i krasnorostów [21, 22], a proces technologiczny ich otrzymywania na skalę przemysłową jest procesem dość skomplikowanym i wieloetapowym.

Jak wykazały badania prowadzone w ciągu ostatnich lat, włókna alginianowe odznaczają się znakomitymi właściwościami fizyko mechanicznymi i biomedycznymi. Alginian w postaci włókien jest doskonale tolerowany przez organizm człowieka, łatwo się wchłania oraz posiada zdolność zwiększania krzepliwości krwi [23, 24].

Specyficzne właściwości włókien alginianowych mają swoje źródło w ich strukturze cząsteczkowej, nadcząsteczkowej i morfologicznej. Dlatego też celem kierowanego przeze mnie projektu badawczego była kompleksowa charakterystyka, która objęła wszystkie poziomy ukształtowania struktury tworzywa włókien. Do tej pory w pracach badawczych dotyczących WA wiele uwagi poświęcano optymalizacji warunków formowania oraz określenia kierunków potencjalnych zastosowań [25–28]. Badania strukturalne w zaproponowanym przeze mnie wymiarze nie były do tej pory prowadzone.

Alginiany to liniowe, nierozgałęzione kopolimery zawierające w łańcuchu określoną sekwencję reszt kwasu β -(1→4) D-mannuronowego (bloki M) oraz α -(1→4) L-guluronowego (bloki G), będących względem siebie epimerami [29]. Budowa stereochemiczna bloków G i usytuowanie grup kwasowych, umożliwia „zamknięcie” jonu wapniowego w przestrzeni pomiędzy sąsiednimi jednostkami merycznymi. W wyniku połączenia jonami wapnia sąsiednich makrocząsteczek zostaje utworzona przestrzeń, w której związane zostają jony wapnia (rys. 2) [30].



Rys. 2. Obraz struktury cząsteczkowej lewoskrętnej helisy alginianu wapnia, wzdłuż osi, uzyskany przy wykorzystaniu oprogramowania Hyperchem, AMBER-96 force field [30].

Formowanie włókien alginianowych odbywa się metodą z roztworu na mokro. Płynem przewodzącym jest najczęściej wodny roztwór alginianu sodowego o stężeniu 5–8% [K16]. Kąpiel koagulacyjną stanowi roztwór soli wielowartościowych metali (przeważnie chlorków), z niewielkim dodatkiem kwasu solnego. Proces zestalania zachodzi najczęściej w wyniku reakcji chemicznej wymiany jonów Na^+ na jony metali dwuwartościowych, z reguły Ca^{++} . Połączenie sąsiednich makrocząsteczek wiązaniami głównymi, powoduje powstanie alginianu metalu dwuwartościowego, którego rozpuszczalność w wodzie warunkowana jest stopniem podstawienia jonów sodowych.

Pierwotnie włókna alginianowe formowano z rozpuszczonego w wodzie alginianu sodowego wysokoguluronowego, otrzymywanego z wodorostów *Laminaria hyperborea*. Ta postać alginianu produkowana jest dotąd przez firmę Pronova Biopolymer pod nazwą handlową Protanal LF 10/60. Obecnie jednak wiadomo, że ilość jonów wapnia uwalniana z opatrunku alginianowego powinna być kontrolowana poprzez odpowiedni dobór polimeru i (lub) obróbkę alginianu. W celu wytworzenia włókien o różnym stopniu uwalniania jonów wapniowych, należy użyć roztworu przewodzącego z różnym udziałem alginianu wysokoguluronowego i wysokomannuronowego [31].

Na szybkość uwalniania jonów wapnia można wpłynąć poprzez obróbkę polimeru odczynnikami utleniającymi, a w szczególności podchlorynem sodowym. Zastosowanie czynnika utleniającego powoduje wzrost szybkości uwalniania jonów wapniowych. Większość wcześniejszych patentów opisuje wprowadzenie podchlorynu sodowego do roztworu przewodzącego [32]. Miało ono na celu zmniejszenie lepkości roztworu bez zmiany ciężaru cząsteczkowego oraz ułatwiało proces formowania włókien. Z punktu widzenia aplikacji WA wytworzonych we wskazanym wyżej projekcie – w charakterze resorbowalnych nici chirurgicznych, powyższa metoda wydała się nieakceptowalna. Stąd, w opisanych w pracy [B2] wieloaspektowych badaniach procesu formowania, we wszystkich wariantach wykorzystano alternatywną metodę przygotowania roztworu przewodzącego – bez udziału podchlorynu, opracowaną w Instytucie Biopolimerów i Włókien Chemicznych, w której można formować włókna zachowując stężenie polimeru w roztworze, na poziomie 6% [33]. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań należy przyjąć, że jest to maksymalna koncentracja alginianów w roztworze przewodzącym. Jej podwyższenie, nawet tylko o 1%,

skutkuje drastycznym zwiększeniem lepkości roztworu przędzalniczego [B2 tab. 1], całkowicie uniemożliwiając jego odpowietrzenie i podjęcie formowania.

W ramach badań objętych omawianymi publikacjami [B1 i B2], w roli podstawowych surowców do otrzymania włókien zastosowano handlowe alginiany sodowe o różnym udziale pochodnych kwasu guluronowego i mannuronowego. Alginiany te, o symbolach: Protanal LF 10/60 (wysokoguluronowy) oraz Protanal LF 10/60 LS (wysokomannuronowy) produkcji FMC Biopolymer (Drammen, Norwegia), przeznaczone są do wytwarzania włókien alginianowych do celów medycznych.

Roztwory przędzalnicze alginianu sodowego przygotowano zgodnie z opracowaną metodyką [B2], a następnie formowano multifilament wykorzystując filierę platynowo-rodową 300-otworową o średnicy dysz 80 μm . Jako kąpiel koagulacyjną stosowano wodne roztwory chlorku wapniowego, chlorku sodowego i/lub kwasu solnego.

Przeprowadzono dwie serie formowania, w trakcie których zmieniano poszczególne parametry procesu, takie jak: skład kąpeli koagulacyjnej, jej temperatura (30, 40 i 50°C), szybkość formowania (od 10 do 26,7 m/min), wielkość rozciągu (od 5 do 50%) oraz warunki płukania i suszenia włókien. Uzyskano bardzo bogaty materiał doświadczalny (kilkadziesiąt wariantów), który poddano wieloaspektowej ocenie (w oparciu o m.in. badania mechaniczne, spektrofotometryczne, termiczne i mikroskopowe), pod kątem wpływu parametrów formowania na jakość uzyskiwanych włókien. Z tego szerokiego wachlarza badań, w dyskutowanej pracy [B2] podjęto w sposób szczególny rozważenie wpływu: rodzaju surowca, warunków suszenia włókien oraz składu kąpeli koagulacyjnej na właściwości mechaniczne otrzymywanych włókien alginianowych. Uzyskane wyniki pozwoliły na ustalenie szeregu istotnych kwestii technologicznych. Formowanie włókien alginianowych przebiegało stabilnie przy stosowaniu w kąpeli koagulacyjnej chlorku wapniowego o stężeniu w zakresie 18–25 g/l. Optymalne właściwości mechaniczne posiadały włókna formowane do kąpeli koagulacyjnej zawierającej chlorek wapniowy o stężeniu równym 25 g/l. Natomiast formowanie włókien alginianowych do kąpeli zawierającej jedynie kwas solny przebiegało najgorzej. Ze względu na wyraźnie słabszą koagulację zaproponowano zmniejszenie prędkości formowania z 26,7 do 21,2 m/min i wielkości rozciągu z 50% do 15%, przy czym wykończenie włókien wymagało zastosowania stosunkowo dużej ilości alkoholu etylowego (jako środka odwadniającego). W zakresie testowanych parametrów procesu formowania, wytworzone WA suszone pod naprężeniem, charakteryzowały się porównywalnymi właściwościami mechanicznymi, w porównaniu do włókien suszonych w stanie luźnym.

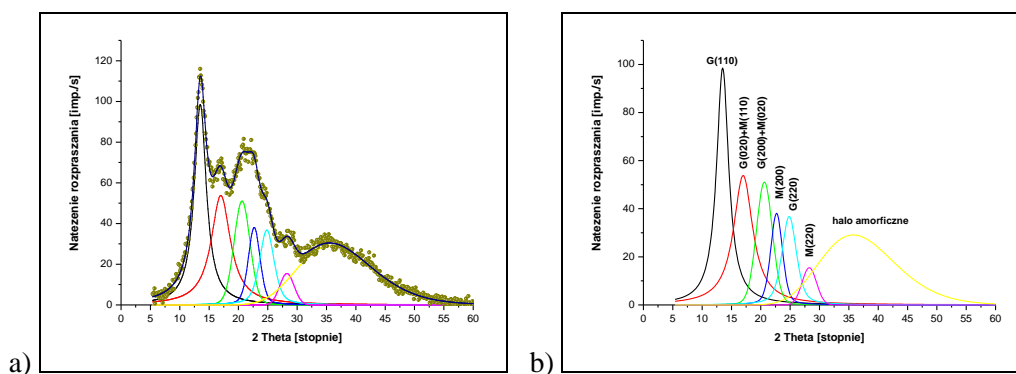
Różnorodnym aspektem technologicznym procesu formowania WA, oprócz pracy [B2], poświęcone były również m.in. obszerne opracowania konferencyjne [K16 i K25].

Bogaty materiał doświadczalny wytworzony w toku realizacji badań procesu formowania WA, został wykorzystany w badaniach strukturalnych, którym poświęcona została publikacja [B1].

Badania rentgenowskie WAXS ujawniły semikrystaliczny charakter otrzymanych włókien. Jednakże, z uwagi na brak jakichkolwiek doniesień literaturowych dotyczących badań rentgenowskich WA, o czym wspomniałem już wyżej, rozkład krzywych WAXS na

maksima (piki) dyfrakcyjne pochodzące od ugięcia promieniowania na poszczególnych płaszczyznach sieciowych w obszarach krystalicznych oraz od rozpraszania dyfuzyjnego od obszarów amorficznych włókien, stał się nie lada wyzwaniem. Wielowariantowe próby intuicyjnego określania wartości „startowych” parametrów charakterystycznych poszczególnych pików dyfrakcyjnych (położenia kąowego, intensywności i szerokości połówkowej), w procedurze optymalizacyjnej dopasowania krzywej teoretycznej i doświadczalnej, nie dawał spójnych rezultatów w ramach całej serii badawczej. Dopiero wykorzystanie danych strukturalnych komórek elementarnych struktur krystalicznych kwasu polimannuronowego i poliguluronowego, które zaczerpnąłem z prac Arnott’a [34], w wyniku wielokrotnie ponawianego studium literaturowego, przyniosło oczekiwany efekt. Kształt krzywej dyfrakcyjnej otrzymanej dla określonej próbki alginianu zależy ściśle od jego składu chemicznego, w szczególności od względnej rozpiętości oraz rozłożenia na długości łańcucha bloków polimannuronowych (M) i poliguluronowych (G). Komórka elementarna struktury kwasu polimannuronowego jest komórką ortorombową o wymiarach: $a = 0,76$ nm, $b = 0,86$ nm i $c = 1,04$ nm (c oznacza kierunek wzdłuż osi łańcucha). Komórka elementarna struktury kwasu poliguluronowego jest również komórką w układzie romboidalnym z grupy przestrzennej $P2_12_12_1$, o wymiarach odpowiednio: $a = 0,86$ nm, $b = 1,07$ nm, $c = 0,87$ nm. W obrazie dyfrakcyjnym dla tej grupy przestrzennej możliwe są jedynie refleksy od płaszczyzn o następujących wskaźnikach Millera: $(h00)$, $(0k0)$ i $(00l)$, gdzie: $h = k = l = 2n$ oraz, ze względu na centrowaną na podstawach komórkę elementarną, możliwe są refleksy $(hk0)$, w których $h + k = 2n$.

Bazując na rozwiązanych przez Arnott’a strukturach rozłożyłem elementarne krzywe WAXS na piki składowe. Dla obu struktur wyznaczyłem położenia kąowe refleksów spełniających wymienione reguły wyboru i porównałem je z położeniami kąowymi pików na doświadczalnej krzywej WAXS. W ten sposób można było określić ilość pików krystalicznych, które należy wydzielić z doświadczalnej krzywej WAXS. W prezentowanych badaniach z każdej krzywej dyfrakcyjnej wydzielono 1 halo amorficzne i 6 pików krystalicznych (rys. 3).



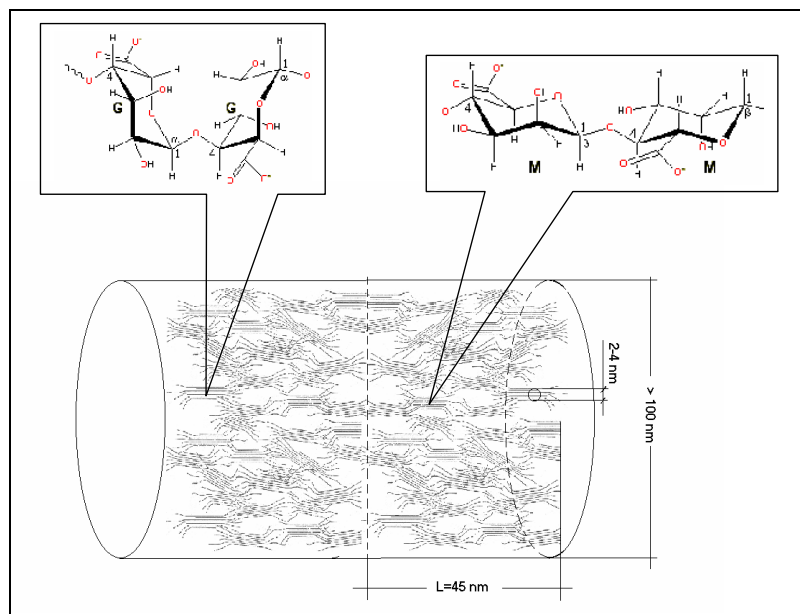
Rys. 3. Przykładowa krzywa WAXS dla próbki ciągłych włókien alginianowych (włókna zestalane w kąpeli koagulacyjnej nie zawierającej CaCl_2)
 a) krzywa doświadczalna i dopasowana krzywa teoretyczna rozłożona na piki składowe
 b) piki dyfrakcyjne od poszczególnych płaszczyzn sieciowych z zaznaczonymi wskaźnikami Millera; ze względu na zbliżone rozmiary komórek elementarnych kwasu poliguluronowego i polimannuronowego, refleksy od niektórych płaszczyzn pokrywają się.

Ilościowe opracowanie zarejestrowanych krzywych WAXS prowadzi do wniosku, że struktura nadcząsteczkowa ukształtowana w procesie formowania włókien z wodnych roztworów alginianu Protanal LF 10/60 LS charakteryzuje się względnie wysokim stopniem uporządkowania, np. masowy stopień krystaliczności wyznaczony dla włókien formowanych do kąpieli zestalającej nie zawierającej w swym składzie CaCl_2 osiąga wartość niemal 70%.

Zestawienie krzywych WAXS dla włókien formowanych w kąpieli koagulacyjnej o różnym składzie, warunkującym różną zawartość jonów Ca^{++} w strukturze, wskazuje na wyraźną zmianę obrazu dyfrakcyjnego wraz ze wzrostem zawartości wapnia [B1 rys. 5]. Pomimo, że intensywność rozpraszania włókien zawierających 9,0% Ca^{++} jest ponad dwukrotnie mniejsza od intensywności uzyskanej dla włókien o zawartości 0,7% Ca^{++} , stosunek natężenia rozpraszania od frakcji krystalicznej tworzywa włókien do natężenia pochodzącego od całości próbki (wyrażający się ilorazem odpowiednich pól), pozostaje niemal identyczny dla wszystkich rozważanych przypadków. W takim stanie rzeczy, przyczyn tak radykalnej zmiany szerokokątowego obrazu dyfrakcyjnego wraz ze wzrostem zawartości jonów wapnia, można jedynie upatrywać w zmianie wymiarów krystalitów. Jednoznacznego potwierdzenia powyższego wniosku dokonano w oparciu o analizę zmian średnich wymiarów krystalitów, wyznaczonych w kierunkach prostopadłych do płaszczyzn sieciowych wykazujących największą intensywność rozpraszania [K42].

Bardzo interesujące okazały się również wyniki rentgenowskich badań małokątowych, które przeprowadzono na włóknach ułożonych równolegle i nawiniętych na ramki. Mierzono rozkład natężenia rozpraszania promieniowania rentgenowskiego wzdłuż osi włókien. Dla WA nie zawierających CaCl_2 w kąpieli koagulacyjnej zaobserwowano bardzo silny pik odpowiadający odległości 45,4 nm. Pik ten wskazuje na periodyczność gęstości elektronowej, która jest wywołana budową blokową w obrębie fibryli. Sekwencje reszt kwasu poliguluronowego oraz polimannuronowego sąsiednich łańcuchów grupują się w bloki. Odległość 45,5 nm odpowiada odległości między sąsiednimi blokami zbudowanymi z tego samego rodzaju reszt kwasowych ($\text{G} \leftrightarrow \text{G}$ lub $\text{M} \leftrightarrow \text{M}$). Dyskutowany pik zanika [B1 rys. 6] wraz ze wzrostem zawartości jonów Ca^{++} we włóknach. Jony te wchodzą przede wszystkim do bloków utworzonych z reszt kwasu poliguluronowego. Ponieważ ich rozkład wzdłuż łańcuchów tego kwasu jest statystyczny (nieregularny) powoduje to zaburzenie periodyczności rozkładu gęstości elektronowej wzdłuż łańcuchów i zanik piku.

Przeprowadzone równolegle badania mikroskopowe SEM [K20] pokazały, że wszystkie badane przeze mnie włókna alginianowe wapniowo-sodowe, niezależnie od rodzaju zastosowanego alginianu oraz warunków formowania, na poziomie mikrostruktury wykazują hierarchiczną budowę fibrylarną. Pokazanie ich struktury na poziomie nadcząsteczkowym jedynie za pomocą obrazowania SEM nie jest możliwe. Stąd, w oparciu o wyniki dyskutowanych wyżej badań dyfrakcyjnych WAXS i SAXS, skonstruowano model budowy WA na poziomie nanostruktury [K42], którego wizualizację w uproszczeniu przedstawiłem na rysunku 4.



Rys. 4. Model budowy pojedynczej fibryli włókna alginianowego opracowany na podstawie parametrów strukturalnych wyznaczonych w badaniach WAXS i SAXS [K42].

Podsumowując powyższe rozważania należy raz jeszcze podkreślić fundamentalne znaczenie zaprezentowanych w pracy [B1] badań, gdyż do momentu jej ukazania się, brak było w literaturze przedmiotu jakichkolwiek publikacji dotyczących struktury nadcząsteczkowej WA, zwłaszcza w aspekcie jej ukształtowania, w zależności od określonych parametrów technologicznych procesu formowania. Brak było także badań dotyczących jej wpływu na właściwości użytkowe włókien [K34]. W późniejszych pracach podejmujących problematykę nanostruktury WA autorzy [35, 36] odwołują się do zaproponowanej w pracy [B1] metodyki. Stąd też, zaprezentowane wyżej wyniki badań oraz skonstruowany w oparciu o nie model struktury WA [K42], stanowią istotne poszerzenie aktualnej wiedzy z obszaru włókien chemicznych otrzymywanych z polimerów naturalnych.

Transformacja nanostruktury włókien polipropylenowych pod wpływem modyfikacji tworzywa włókien oraz w wyniku operacji technologicznej teksturowania połączonego z rozciąganiem

Włókna polipropylenowe (WP), ich struktura i właściwości są nieustannym tematem wielu prac badawczych. Utrzymującą się już od kilku dekad popularność WP zawdzięczają szeregowi zalet, wśród których dominuje prosta technologia wytwarzania oraz niskie koszty produkcji. Włókna te m.in. posiadają absolutną odporność na działanie wody, bardzo wysoką odporność chemiczną oraz na działanie mikroorganizmów, charakteryzują się niską gęstością, dobrymi właściwościami termoizolacyjnymi, a ponadto wykazują zupełną obojętność fizjologiczną. Jednakże obok ww. niewątpliwych zalet, WP posiadają również szereg istotnych wad skutecznie ograniczających ich zastosowania. Stąd też, by zmienić istniejący stan rzeczy, w wielu ośrodkach badawczych od lat podejmowane są intensywne prace dotyczące modyfikacji tworzywa tych włókien – izotaktycznego polipropylenu (iPP).

W niniejszym rozdziale zostaną przedstawione następujące prace zaliczone do rozprawy habilitacyjnej:

- [B4] *Processing and supermolecular structure of new iPP/PLA fibres*, *Fibres Text. East. Eur.* **13**, (2005), 126–128.
- [B12] *DSC investigations of biodegradable iPP/PLA fibres*, *Ann. Pol. Chem. Soc.* **2**, (2005), 345–349.
- [B6] *Supermolecular structure of polypropylene fibres modified by additives*, *Fibres Text. East. Eur.* **15**, (2007), 30–33.
- [B3] *Effect of draft ratio on crystallinity of polypropylene/copolyester blend fibers*, *Fibres Text. East. Eur.* **13**, (2005), 122–125.
- [B10] *Study of structure of polypropylene microfibrils modified with multi-walled carbon nanotubes*, *Fibres Text. East. Eur.* **23**, (2015), 38–44.
- [B14] *Effect of clay content and parameters of spinning on polymer crystalline morphology in iPP/MMT composite fibers*, *Pol. J. Appl. Chem.* **55(3-4)**, (2011), 97–104.
- [B13] *DSC and WAXS investigations of the polymorphous transition in isotactic polypropylene fibers during the thermal processes of drawing and texturing*, *Pol. J. Appl. Chem.* **53(2)**, (2009), 129–134.

Ponadto wyniki omawianych w rozdziale badań były prezentowane na międzynarodowych konferencjach naukowych: [K23], [K32], [K47] oraz [K90].

Przegląd pragnę rozpocząć od pracy [B4] *Processing and supermolecular structure of new iPP/PLA fibres*, *Fibres Text. East. Eur.* **13**, (2005), 126–128 oraz stanowiącej niejako jej dopełnienie w zakresie badań kalorymetrycznych DSC publikacji [B12] *DSC investigations of biodegradable iPP/PLA fibres*, *Ann. Pol. Chem. Soc.* **2**, (2005), 345–349.

Zasadniczą wadą WP, z punktu widzenia utylizacji odpadów i dbałości o stan środowiska naturalnego, jest ich całkowita odporność na biodegradację [37]. Dostrzeżenie wagi tego problemu, u początku poprzedniej dekady, skłoniło nas do podjęcia prób mających na celu otrzymanie modyfikowanych WP, przynajmniej częściowo biodegradowalnych. Przy czym owej częściowej biodegradowalności nie należy rozumieć tutaj dosłownie. Od początku bowiem, pod tym pojęciem rozumieliśmy uzyskanie przez włókna jedynie zdolności do defragmentacji pod wpływem oddziaływania warunków środowiskowych. Otrzymanie włókien o postulowanych właściwościach okazało się możliwe poprzez zastosowanie do przędzenia mieszaniny izotaktycznego polipropylenu (iPP) oraz polilaktydu (PLA). Najważniejszą zaletą PLA, jako składnika tych włókien, jest całkowita jego biodegradowalność. Ponadto, jest on termoplastycznym tworzywem włóknotwórczym uzyskiwanym obecnie na skalę przemysłową z surowców odnawialnych. Z uzasadnionych względów oczekiwano, że wprowadzenie dodatku PLA do WP, obok możliwości nadania włóknom owej częściowej biodegradowalności, spowoduje również korzystne zmiany innych właściwości, np. umożliwi ich wybarwialność metodą kąpielową.

Do otrzymania włókien użyto polipropylen do zastosowań włókienniczych Tatren TI 992 o indeksie płynięcia 30 g/10 min (230°C/2,16 kg) produkcji Slovnaft Petrochemicals Co. oraz polilaktyd RESOMER[®]L 207 produkcji Boehringer Ingelheim Pharma GmbH. Włókna wytwarzano metodą stopową przy użyciu laboratoryjnej maszyny przędzalniczej

wyposażonej w blokowy stapiacz surowca oraz mieszacz statyczny. Monofilament iPP/PLA formowano przy użyciu dyszy 0,2 mm z prędkością 500 m/min. Zakres temperaturowy przetwarzania opracowano na podstawie wstępnych badań kalorymetrycznych użytego polilaktydu [B4 rys. 1], uwzględniając optymalne właściwości reologiczne stopu przedzalniczego, zapewniające dobrą mieszalność komponentów.

Badania metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej pokazały, że fazę uporządkowaną w badanych włóknach iPP/PLA stanowi tzw. faza smektyczna iPP zwana również mezofazą lub fazą parakrystaliczną. Polilaktyd, chociaż jest polimerem zdolnym do krystalizacji, w badanych włóknach nie krystalizuje i jest w nich obecny w postaci amorficznej, co potwierdzono w oparciu o wyniki badań spektrofotometrycznych w podczerwieni. Na przykładowym widmie IR otrzymanym dla włókna zawierającego 20% PLA [B4 rys. 4], lokalizacja i szerokość pasm wskazują na obecność struktury amorficznej polilaktydu [38] w badanym włóknie mieszkankowym. Przy częstościach 1754 cm^{-1} i 1761 cm^{-1} zaznacza się asymetryczne pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym grupy C=O. Ponadto można zaobserwować silne pasma absorpcyjne w zakresie częstości od 1000 do 1250 cm^{-1} . W szczególności obserwujemy silnie zaznaczony dublet $1185/1215\text{ cm}^{-1}$, który przypisywany jest symetrycznym drganiom grup estrowych C–O–C.

Występowanie PLA we włóknach mieszkankowych w postaci amorficznej, oprócz badań spektrofotometrycznych, potwierdziłem dodatkowo w oparciu o wyniki badań kalorymetrycznych DSC, którym w całości poświęcona jest praca [B12].

W badaniach objętych tą publikacją wytworzono dodatkowo włókna mieszkankowe o większym udziale polilaktydu iPP/PLA (60%/40%) oraz włókna z czystego PLA. Zestawiając na wspólnym diagramie krzywe DSC począwszy od tych, które zarejestrowano dla włókien polilaktydowych, przez włókna mieszkankowe o zmniejszającym się udziale PLA, do włókien z czystego iPP, wyraźnie pokazałem jak zasadniczo zmienia się obraz termograficzny wyrażony przez występujące na krzywych efekty termiczne. Charakterystyczne dla PLA piki: relaksacji entalpii (endotermiczny towarzyszący przemianie zeszklenia) oraz zimnej krystalizacji i rekrystalizacji (egzotermiczne), stopniowo zanikają wraz ze zmniejszaniem się udziału PLA w tworzywie włókien. Co więcej, ściśle monotonicznym zmianom ulegają ich położenia na krzywych. Pik relaksacji entalpii przesuwa się w stronę wyższych temperatur, natomiast pik zimnej krystalizacji w kierunku przeciwnym. Świadczy to jednoznacznie o wzroście uporządkowania w amorficznych obszarach laktydowych wraz ze zmniejszaniem się tego składnika we włóknach. Co prawda, na krzywych DSC zarejestrowanych dla włókien mieszkankowych pojawia się niewielki (ale wyraźnie zaznaczony) pik topnienia PLA, jednakże po uwzględnieniu przeciwnego (egzotermicznego) efektu zimnej krystalizacji okazuje się, że entalpie właściwe powyższych efektów są niemalże idealnie sobie równe. Zatem obserwowana zimna krystalizacja dokonuje się w celi kalorymetru wskutek ogrzewania próbki podczas pomiaru.

W dyskutowanej pracy [B12] należy ponadto zwrócić uwagę na analizę zmian uporządkowania w obrębie amorficznych obszarów PLA, dokonujących się podczas ogrzewania próbki badanych włókien do odpowiedniej temperatury. W celi kalorymetru

dokonałem symulacji termicznie uwarunkowanych procesów technologicznych rozciągania i stabilizacji włókien. Celem tejże symulacji było poprawne ustalenie temperatur prowadzenia tych operacji. Dla uwydatnienia diskutowanych zmian, studium było przeprowadzone dla włókien z czystego PLA. W rzeczywistości wskazana przebudowa będzie zachodzić w obszarach amorficznych włókien mieszkankowych iPP/PLA, gdyż w pierwotnym zamierzeniu polilaktyd miał być jedynie modyfikatorem tworzywa włókien polipropylenowych.

W tym miejscu warto powrócić ponownie do komentarza odnoszącego się do badań rentgenowskich diskutowanych włókien iPP/PLA. Zarejestrowane dla nich dyfraktogramy WAXS [B4 rys. 2], mają kształt bardzo zbliżony do krzywej dyfrakcyjnej dla klasycznych włókien iPP wytwarzanych przy względnie małej szybkości odbioru [39], a jednocześnie bardzo szybkim przechłodzaniu formowanej strugi polimeru (dzięki zastosowaniu dyszy o średnicy 0,2 mm). Kształt ten jest zdominowany przez dwa rozmyte refleksy charakterystyczne dla fazy smektycznej iPP, o położeniach kątowych 2θ wynoszących odpowiednio: 14,8 i 21,2°. Rozkład krzywych dyfrakcyjnych na składowe pochodzące od rozpraszania w obszarach uporządkowanych i amorficznych, zaprezentowany nieco szerzej w pracy [A5], pozwolił ilościowo ocenić udział fazy smektycznej w badanych włóknach. Udział ten maleje od wartości 31,5% dla włókien zawierających 10% PLA do 26,6% dla włókien zawierających 40% PLA. Dla włókien z czystego polipropylenu i włókien mieszkankowych zawierających niewielką ilość polilaktydu (5% PLA), oprócz fazy smektycznej, stwierdzono występowanie najtrwalszej termodynamicznie odmiany krystalicznej α -iPP.

Mezofaza, podobnie jak mniej zdefektowane, a przede wszystkim ostro zdefiniowane formy krystaliczne polipropylenu (fazy α , β i niespotykana we włóknach γ), może tworzyć strukturę lamelarną. Stąd, dla jej oceny zastosowano małokątową dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego. Widoczne na krzywych SAXS [B4 rys. 3] wyraźne maksima interferencyjne jednoznacznie świadczą o istnieniu w badanych włóknach struktury lamelarnej. Określając położenia kątowe refleksów i stosując prawo Bragga wyznaczono wartości wielkiego okresu tej struktury. Stwierdzono, że jego wartość maleje nieznacznie wraz ze wzrostem zawartości PLA we włóknach, od 9,1 nm dla włókien z czystego iPP do 8,4 nm dla włókien zawierających 40% PLA.

W podsumowaniu powyższego fragmentu opracowania pragnę zauważyć, że dodawanie biodegradowalnych składników do polimerów „opornych” na biodegradację, w dalszym ciągu stanowi istotny problem w technologii materiałów polimerowych (choćby do wytwarzania opakowań), szczególnie zaś włókien. Należy podkreślić, że w momencie podejmowania opisanych w pracy [B4] badań, w literaturze przedmiotu nie odnotowano doniesień o wykorzystaniu do otrzymania włókien metodą stopową (i to bez konieczności użycia substancji kompatybilizującej), mieszaniny stanowiącej kompozycję polimerową biostabilnego iPP oraz wprowadzonej doń biodegradowalnej fazy w postaci PLA. Stąd, podjęte przez nas badania miały niewątpliwie wymiar pionierski, prowadzący do otrzymania włókien, które zwłaszcza wobec uwarunkowań ekologicznych, mogą być zaliczone do włókien polipropylenowych nowej generacji.

Prócz dyskutowanej powyżej kwestii odporności na biodegradację, lista wad WP jest jednak nieco dłuższa. Klasyczne włókna polipropylenowe, z uwagi na budowę chemiczną i właściwości fizykochemiczne iPP, praktycznie mogą być barwione wyłącznie w masie, co stanowi poważne ograniczenie zarówno dla samych włókien, jak również wytwarzanych z nich tekstyliów. Niewątpliwie kolejną „ciemniejszą stroną” WP są ich właściwości palne (w porównaniu chociażby do włókien PET), zwłaszcza w kontekście zastosowań technicznych – jako materiał do wykończania wnętrz obiektów użyteczności publicznej i środków transportu. Stąd też, następną pracą dotyczącą włókien polipropylenowych, którą postanowiłem w ramach prezentowanego cyklu krótko omówić, jest publikacja [B6], *Supermolecular structure of polypropylene fibres modified by additives*, *Fibres Text. East. Eur.* **15**, (2007), 30–33.

Przedstawione w dyskutowanej pracy badania dotyczą oceny wpływu cząsteczek wybranych barwników oraz związków modyfikujących właściwości palne (antypirenów) WP na kształtowanie się struktury nadcząsteczkowej włókien, w zależności od zmieniającej się szybkości ich formowania. Właściwie tekst publikacji zdominowany jest przez dyskusję wyników szerokokątowych badań rentgenowskich WAXS, ale wnioskowanie odwołuje się też do równolegle przeprowadzonych badań DSC, których nieco szersze omówienie zamieszczono w powiązanej tematycznie artykule [A8]. Pracy tej, do niniejszego jednotematycznego cyklu publikacji zdecydowałem się jednak nie dołączać, z uwagi na niższy (25%) współczynnik mojego w niej udziału.

Włókna poddane badaniom opisanym w publikacji [B6] formowano w dwóch seriach. W pierwszej zastosowano komercyjny polipropylen Mosten 52.945 (Chemopetrol, Czechy) charakteryzujący się wąskim rozkładem masy cząsteczkowej i względnie wysoką wartością indeksu płynięcia (MFI = 25 g/10 min), w drugiej – opisany już wyżej słowacki Tatren TI 992. Do barwienia włókien w masie zastosowano dwa pigmenty organiczne (0,5% w stosunku do masy polimeru): chinakrydowy – C.I. Pigment Violet 19 (Hoechst, Niemcy) oraz ftalocyjaninowy – C.I. Pigment Blue 15 (Wola Krzysztoporska, Polska). W charakterze modyfikatorów właściwości palnych użyto dwóch bromoorganicznych antypirenów: FR 372 (DSBG, Izrael) i PE 68 (Great Lakes Chemical Corporation, USA), dodawanych w ilościach, odpowiednio: 3, 5 i 10%_{wag.} Włókna formowano ze stopu o temperaturze 210°C przy wykorzystaniu laboratoryjnego ekstrudera firmy OHG Brabender (Niemcy). Zastosowano 5-otworową filierę przędzalniczą o średnicy dysz $\phi = 0,2$ mm. Prędkości odbioru włókien testowano w szerokim zakresie od 100 do 1350 m/min.

W dyskutowanej pracy rozważono wpływ na kształtowanie się struktury włókien dwóch różnych rodzajów dodatków. Dodatki te różniły się nie tylko celowością swojego działania (odpowiednio: służące do wybarwienia, bądź modyfikacji właściwości palnych) ale również sposobem (mechanizmem) oddziaływania na przebieg procesu krystalizacji nieizotermicznej, zachodzącej w trakcie formowania włókien ze stopu do ośrodka gazowego (powietrza) o temperaturze otoczenia.

Oba wykorzystane w pracy [B6] pigmenty są efektywnymi heteronukleantami w procesie krystalizacji iPP. Jak pokazały wyniki badań kalorymetrycznych [A8] ekstrapolowana temperatura początku krystalizacji (utożsamiana z temperaturą nukleacji),

w przypadku pigmentu ftalocyjaninowego przesuwają się o 13°C, a w przypadku chinakrydowego aż o 14,5°C w kierunku wyższych temperatur. Dodatkowo pigment chinakrydowy Violet 19 aktywnie promuje generowanie odmiany β -iPP [40, 41], co jednoznacznie potwierdziły również wyniki badań szerokokątowych WAXS zaprezentowane w dyskutowanej publikacji [B6 rys. 5]. Z kolei, na podstawie zaprezentowanych w publikacji wyników badań kalorymetrycznych [B6 rys. 1], obie substancje użyte przez nas w charakterze antypirenow, zdecydowanie nie wykazują zdolności przyspieszania procesu krystalizacji nieizotermicznej, przez akcelerację jej 1-go stadium tj. nukleacji. Jednakże, jak pokazuje analiza wyników przeprowadzonych badań szerokokątowych WAXS, wnioskowanie iż zastosowane modyfikatory właściwości palnych nie wpływają na proces krystalizacji, jedynie w oparciu o wyniki badań DSC, może okazać się błędne. Dotyczy to zwłaszcza sytuacji, gdy krystalizacja zachodzi w warunkach, w których w materiale generowany jest określony układ naprężeń ścinających. Z taką właśnie sytuacją mamy do czynienia w procesie kształtowania się struktury krystalicznej włókien, w tym przypadku polipropylenowych, podczas wyciągania strugi stopionego polimeru z dyszy przędzalniczej i równoczesnego jej zestalania.

Okazuje się bowiem, że określone modyfikatory mogą wpływać na przebieg krystalizacji (i w konsekwencji jej końcowy rezultat), poprzez zmianę lepkości krystalizującego układu, a tym samym efektywną zmianę układu naprężeń ścinających, które szybkość tejże krystalizacji determinują. Właśnie z taką sytuacją stykamy się w przypadku antypirenow, które zastosowano w pracy [B6]. Przekonująco pokazuje to analiza krzywych WAXS zestawionych na rysunkach: 2, 3 i 4. Obraz dyfrakcyjny modyfikowanych trudnozapalnie WP formowanych przy niewielkiej szybkości odbioru (100 m/min), jest typowy dla włókien wytwarzanych przy dużych szybkościach przechłodzenia i jest zdominowany przez 2 charakterystyczne piki mezofazowe, w położeniach kątowych 2θ wynoszących odpowiednio: 14,8 i 21,2°. Obraz ten jest w zasadzie identyczny, jak w przypadku włókien nie zawierających antypirenow. W miarę, jak wzrasta szybkość przędzenia, opisana struktura transformuje się w kierunku zwiększania udziału najbardziej stabilnej termodynamicznie formy α -iPP, z tym, że w przypadku obecności antypirenow w stopie transformacja zachodzi efektywniej. W rezultacie tego włókna z antypirenem, formowane w tych samych warunkach co włókna iPP bez modyfikatora, posiadają wyższy stopień krystaliczności. Występuje też wzajemne zróżnicowanie pomiędzy modyfikatorami.

Odmienne rzecz ma się z użytymi do badań pigmentami, które wykazują zdolność do heteronukleacji. W tym przypadku efektywność oddziaływania na proces krystalizacji jest największa przy niewielkich szybkościach formowania włókien [B6 rys. 5]. Do tego dochodzi jeszcze specyficzność ich oddziaływania (w naszym przypadku pigment chinakrydowy intensywnie promuje tworzenie się formy β -iPP). Należy jeszcze raz podkreślić, że niezależnie od mechanizmu oddziaływania modyfikatorów ich wpływ na proces krystalizacji zachodzący w trakcie formowania włókien ze stopu jest niezaniebdywalny, a odwoływanie się w jego ocenie wyłącznie do badań kalorymetrycznych, co jest często spotykana praktyką badawczą, nie jest postępowaniem właściwym.

W miarę wzrostu szybkości formowania wpływ dyskutowanych pigmentów na końcowy efekt procesu krystalizacji (wyrażany przez stopień krystaliczności włókien) maleje.

Zanika również specyficzność oddziaływania – w rozpatrywanym przypadku w strukturze generowana jest stabilna termodynamicznie odmiana α -iPP, niezależnie od zastosowanego pigmentu. W oparciu o wyniki badań WAXS, które przeprowadzono dla włókien iPP barwionych przy użyciu dwóch bardzo często stosowanych w technologii pigmentów stwierdzono, że przy prędkościach przędzenia powyżej 1300 m/min wpływ tych modyfikatorów na strukturę krystaliczną włókien zanika (otrzymano identyczną wartość stopnia krystaliczności dla włókien z czystego iPP i barwionych w masie [K47]). Ponieważ w klasycznej technologii wytwarzania WP stosowane szybkości odbioru są zdecydowanie niższe, stąd wyniki przedstawionych badań, również ze względów praktycznych, są wartościowe.

Problematykę poprawy właściwości włókien polipropylenowych pod kątem umożliwienia ich barwienia tradycyjną metodą kąpielową, opisano w kolejnej publikacji [B3] *Effect of draft ratio on crystallinity of polypropylene/copolyester blend fibers*, *Fibres Text. East. Eur.* **13**, (2005), 122–125, którą chciałem w kilku zdaniach, w ramach omawianego cyklu przedstawić.

Zadanie poprawy wybarwialności postanowiono osiągnąć poprzez zastosowanie modyfikacji tworzywa WP polegającej na fizycznym zmieszaniu w stopie izotaktycznego polipropylenu ze specjalnie zsyntetyzowanym, niekrystalizującym kopoliestrem (koPES) oraz kopolimerem etyleny i octanu winylu (EVA), użytym w charakterze kompatybilizatora.

Zastosowano komercyjny iPP Malen P – S 702 firmy PKN ORLEN S.A., jako bazowy komponent do wytworzenia stopu przędzalniczego. Kompatybilizator EVA był również produktem handlowym: Escorene Ultra FLO1418, firmy Exxon Chemical GmbH. Natomiast niekrystaliczny modyfikator kopoliestrowy otrzymano przez polikondensację mieszaniny wyjściowej o składzie: dimetylotereftalan, dimetyloizoftalan, glikol etylenowy oraz glikol dietylenowy, w ilościach odpowiednio: 45,0 / 11,5 / 25,5 / 18,0%_{wag}. W poszczególnych wariantach włókien mieszkankowych iPP/koPES zmieniano udział modyfikatora w dość szerokim zakresie 0–20%. Wytworzono próbki włókien pozbawionych udziału kompatybilizatora, jak również zawierających 2% EVA. Formowanie (temperatura 216°C, filiera 5-cio otworowa $L/D_o = 3,1/0,62$, szybkość odbioru 600 m/min) zrealizowano przy wykorzystaniu laboratoryjnej przędzarki ekstruderowej (IBWCh) z aparatem nawojowym firmy Neumag. Uzyskano włókna surowe o masie liniowej 64–72 dtex, które poddano procesowi rozciągania ($R = 2,6–4,8$). W czasie przędzenia i rozciągania nie zaobserwowano żadnych zakłóceń ani zrywów dla wszystkich testowanych składów mieszanin, w całym zakresie zastosowanych rozciągów.

Generalnie, diskutowana praca podejmuje bardzo wiele różnych aspektów badawczych, stąd w niniejszym opracowaniu zwrócę uwagę jedynie na te wzajemne relacje parametrów technologicznych i strukturalnych, które wydały mi się najbardziej istotnymi z punktu widzenia rozważanej problematyki.

W badaniach szerokokątowych WAXS, stosując standardową procedurę rozkładu [B3 rys. 2], wyznaczono masowy stopień krystaliczności (48–52%) wytworzonych włókien. Położenia kątowe maksimów dyfrakcyjnych okazały się typowe dla fazy krystalicznej α -iPP. Odnotowano też wystąpienie niewielkiej ilości mezofazy, szczególnie we włóknach

nierozciąganych. Nie stwierdzono natomiast obecności innych odmian polimorficznych iPP (w szczególności odmiany β). Zwiększenie udziału kopoliestru w mieszaninie, zgodnie z oczekiwaniami, zwiększa efektywność wybarwialności włókien w kąpielu (takie badania wykonano, choć nie stanowią one części omawianej publikacji). Ponadto zmniejsza stopień krystaliczności oraz wytrzymałość, jednakże w stopniu nie powodującym ich dyskwalifikacji do zastosowań w odzieżownictwie. Wraz ze wzrostem stopnia rozciągu włókien, w testowanym zakresie, wyraźnie wzrasta ich wytrzymałość [B3 rys. 7], moduł sprężystości oraz masowy stopień krystaliczności (do wartości ponad 51%), lecz charakter dyskutowanej relacji zmienia się w zależności od zastosowania kompatybilizatora EVA, bądź zrezygnowania z jego udziału w mieszaninie iPP/koPES [B3 rys. 5].

Wyniki rentgenowskich badań małokątowych, zgodnie z oczekiwaniami, potwierdziły istnienie w modyfikowanych włóknach iPP/koPES/(EVA), w obrębie fibrylarnych struktur (ujawnionych w badaniach mikroskopowych SEM [K32]), dobrze wykształconego układu lamelarnego w kierunku równoległym do osi włókien (wartość wielkiego okresu zmienia się w granicach 11,5–12,4 nm, w zależności od zmian stopnia rozciągu R w zakresie 2,6–4,8). Natomiast wielki okres powtarzalności struktury nieznacznie zmniejsza się, wraz ze wzrostem udziału koPES w tworzywie modyfikowanych włókien [K23].

Reasumując powyższe rozważania należy stwierdzić, że zaproponowana modyfikacja włókien polipropylenowych okazała się skuteczną i przewidywalną, biorąc pod uwagę jej implikacje strukturalne. Możliwość jej ewentualnej aplikacji w praktyce przemysłowej będzie ściśle determinowana kosztami syntezy modyfikatora.

Zagadnienie poprawy właściwości mechanicznych włókien polipropylenowych stanowi tematykę dwóch publikacji: [B10] *Study of structure of polypropylene microfibrils modified with multi-walled carbon nanotubes*, *Fibres Text. East. Eur.* **23**, (2015), 38–44 oraz [B14] *Effect of clay content and parameters of spinning on polymer crystalline morphology in iPP/MMT composite fibers*, *Pol. J. Appl. Chem.* **55(3-4)**, (2011), 97–104.

Praca [B10] jest fragmentem znacznie szerszych, wieloaspektowych badań poświęconych nowym włóknom kompozytowym, wytworzonym z iPP, jako matrycy oraz wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) użytych w charakterze napelnacza. W ogólnym zamierzeniu, modyfikacja tworzywa włókien iPP przy użyciu nanomodyfikatora MWCNT miała na celu nie tylko osiągnięcie wzrostu wytrzymałości, ale również zwiększenie odporności na starzenie oraz efektywną i trwałą poprawę właściwości palnych włókien.

Do wytworzenia opisanych w publikacji mikrowłókien kompozytowych, w roli matrycy zastosowano komercyjny polipropylen do zastosowań włókienniczych Tatren TI 922, którego podstawową charakterystykę przetwórczą w niniejszym opracowaniu już wcześniej przywołano. W charakterze napelnacza użyto wielościennych nanorurek węglowych (w ilości 0,2%_{wag} w stosunku do iPP). W roli surowca zawierającego MWCNT, które wprowadzano do matrycy polipropylenowej tworzywa włókien, zastosowano wyjściowy masterbatch *Plasticyl*[®] 2001 firmy Nanocyl SA. Należy on do unikalnej rodziny termoplastycznych koncentratów nanorurek węglowych, głównie do zastosowań wymagających przewodności elektrycznej lub ochrony przed wyładowaniami elektrostatycznymi (ESD). *Plasticyl*[®] 2001 zawiera wielościenne nanorurki węglowe

(20%_{wag}) o nazwie handlowej Nanocyl™ NC 7000, produkowane poprzez stosowany od 1996 roku proces chemicznego osadzania z par (ang. *Chemical Vapor Deposition* – CVD).

Właściwy masterbatch (z którego bezpośrednio formowano włókna) wytworzono na laboratoryjnej linii do wytłaczania Maris TM 58 MW40, przy wykorzystaniu wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej, wyposażonej w ślimaki o parametrach: $L/D = 40$; $\phi = 30$ mm. W konfiguracji użytych ślimaków występowały specjalne strefy intensywnego mieszania. Granulowanie wykonywano na zimno chłodząc wytłoczoną powietrzem.

Do wytworzenia ciągłych kompozytowych mikrowłókien iPP/MWCNT użyto prototypowej wytłaczarki laboratoryjnej, w której przetłaczanie stopu do głowicy formującej realizowano za pomocą sprężonego azotu, cylinder masowy stapiacza ogrzewany był elektrycznie, a głowica przędząca wyposażona była w mieszacz statyczny oraz zestaw filierowy. Zastosowano filierę do formowania monofilamentu $\phi = 0,2$ mm. Parametry technologiczne procesu formowania: temperatura stopu 240°C, ciśnienie gazu tłoczącego 0,2 MPa. Prędkości odbioru włókien wynosiły odpowiednio: v_0 – tzw. *gravity spun*, $v_1 = 123,5$ m/min, $v_2 = 247,0$ m/min, $v_3 = 358,8$ m/min oraz $v_4 = 460,6$ m/min.

W toku realizacji badań technologicznych opisanych w publikacji [B10] wytworzono modyfikowane mikrowłókna (zakres średnic: 4–16 μm ; po rozciągnięciu, odpowiednio: 2–8 μm) kompozytowe iPP/MWCNT o niespotykanych dotąd właściwościach mechanicznych. W najkorzystniejszym wariantcie ($v_2 = 247$ m/min; stopień rozciągu $R = 5$) uzyskano wartość wytrzymałości na poziomie ponad 120 cN/tex (ponad 1 GPa). Nawet zważywszy na względnie duży współczynnik zmienności (20–46% dla włókien rozciąganych [B10 tab. 2]), obrazujący znaczny rozrzut wyników, jest to niewątpliwie fakt godny podkreślenia. Do tej pory, spośród bardzo wielu wysiłków badawczych, podjętych w kierunku modyfikacji tworzywa włókien polipropylenowych przy użyciu substancji modyfikujących o rozdrobnieniu nanometrycznym, tylko nieliczne z nich zakończyły się powodzeniem [42–44]. Przy czym tylko badaczom chińskim udało się otrzymać zbliżoną wartość wytrzymałości [43], ale przy zastosowaniu nanorurek jednościennych (i znacznie wyższego stopnia rozciągu włókien), co z uwagi na finansowy wymiar przedsięwzięcia, w aspekcie ewentualnej komercjalizacji pomysłu, stanowi fakt zdecydowanie przemawiający na korzyść zaproponowanego w pracy [B10] rozwiązania.

Otrzymanie tak wysokiej wartości wytrzymałości włókien nie byłoby możliwe bez zapewnienia wystarczająco dobrej dyspersji MWCNT w objętości matrycy iPP. Na mikrofotografiach SEM, które zamieszczono w dyskutowanej publikacji, zobrazowano jedynie powierzchnię zewnętrzną (niemal idealnie gładką) wytworzonych włókien kompozytowych.

Potwierdzenie rzeczywistej obecności nanorurek w objętości iPP znajdujemy w jednolitej, czarnej barwie wytworzonych włókien. W omawianej pracy [B10] do instrumentalnego wykazania obecności modyfikatora w matrycy iPP i jego równomiernej dyspersji, posłużyłem się niekonwencjonalnym podejściem – wykorzystałem technikę różnicowej kalorymetrii skaningowej. Przebieg krzywych DSC zarejestrowanych podczas kontrolowanego schładzania ze stopu tworzywa włókien niemodyfikowanych (z czystego iPP) oraz zawierających nanorurki [B10 rys. 6], nie pozostawia w tym względzie żadnych

wątpliwości. Przesunięcie temperatury ekstrapolowanego początku krystalizacji $T_{c\ ON\ SET}$ o 8°C w kierunku wyższych temperatur, wyraźnie świadczy o obecności w objętości krystalizującego układu cząstek wykazujących bardzo silne właściwości nukleujące. Powtarzalność przebiegu rejestrowanych krzywych DSC dla kilku różnych próbek włókien kompozytowych (a zwłaszcza powtarzalność wartości $T_{c\ ON\ SET}$) świadczy o równomiernym zdyspergowaniu MWCNT w matrycy iPP [K90]. W przypadku tworzenia się aglomeratów modyfikatora, ich aktywność nukleacyjna jest różna w odróżnieniu od pojedynczych ziaren (drastyczna redukcja powierzchni) i w konsekwencji obserwuje się znaczną rozbieżność wartości temperatury ekstrapolowanego początku krystalizacji.

Wytworzone mikrowłókna kompozytowe iPP/MWCNT poddano rentgenowskim badaniom strukturalnym WAXS i SAXS. Zarejestrowane krzywe WAXS mają kształt charakterystyczny dla włókien iPP formowanych przy dużych szybkościach przechładzania krystalizującego stopu, który scharakteryzowałem dość wyczerpująco już wcześniej w ramach niniejszego opracowania.

Zestawienie wyników szerokokątowych badań dyfrakcyjnych oraz badań kalorymetrycznych pozwala na bardziej szczegółowe przedstawienie transformacji mezomorficznej fazy smektycznej do formy krystalicznej α -iPP, zachodzącej we włóknach podczas operacji technologicznej rozciągania (w temperaturze 95°C). Na krzywych WAXS transformacja ta jest odzwierciedlona poprzez zanikanie mezofazowych refleksów dyfrakcyjnych w położeniach 14,8 oraz 21,2°, przy jednoczesnym wzroście intensywności pików krystalicznych od płaszczyzn o wskaźnikach Millera: (110), (040) oraz (130), pochodzących od formy krystalicznej α -iPP [B10 rys. 8]. Z kolei na krzywych DSC dyskutowana przemiana polimorficzna manifestuje się poprzez zanik pików rekrytalizacji dla włókien po procesie rozciągania oraz zmianę kształtu endotermy topnienia (ang. *shoulder*) [B10 rys. 7]. Wyniki badań dyfrakcyjnych wykluczyły powstawanie w tej przemianie innej odmiany krystalograficznej (teoretycznie możliwej w przypadku iPP), stąd odkształcenie (rozszczerzenie) pików topnienia na krzywych DSC należy wiązać z pojawieniem się w strukturze dodatkowej frakcji krystalitów α -iPP. Frakcja ta powstaje właśnie podczas obróbki termicznej towarzyszącej operacji rozciągania włókien w wyniku transformacji mezofazy. Ponieważ mamy tu do czynienia z krystalizacją z fazy stałej, stąd na skutek m.in. bardzo dużych ograniczeń sterycznych, powstające w tej przemianie krystality α -iPP, są mniejsze i bardziej zdefektowane od tych pierwotnych. Skutkiem tego topią się w niższych temperaturach powodując dyskutowane zniekształcenie endotermy topnienia.

Obraz struktury nadcząsteczkowej w świetle wyników badań SAXS jest również konwencjonalny, tzn. analogiczny do wykazywanego przez typowe włókna otrzymywane metodą stopową z polimerów semikrystalicznych. Potwierdzono występowanie charakterystycznego uporządkowania w obrębie agregacji fibrylarnych w kierunku równoległym do osi włókna. Wyznaczono wielki okres powtarzalności tej struktury oraz – w oparciu o jednowymiarową krzywą korelacji – podstawowe parametry stosu lamelarnego tj. grubość (wysokość) lameli krystalicznej oraz amorficznej warstwy przekładkowej dla wszystkich wariantów mikrowłókien iPP/MWCNT [B10 tab. 7]. Podczas rozciągania włókien, zgodnie z oczekiwaniami, wartość wielkiego okresu wzrasta (charakterystyczne

przesuwaniu się piku na krzywej SAXS [B10 rys. 10]), przy zachowaniu wymiaru wzdłużnego lameli krystalicznej.

Badania opisane w pracy [B14] są ściśle związane z obserwowanym w ostatnim czasie intensywnym zainteresowaniem badawczym dotyczącym materiałów kompozytowych otrzymywanych z polimerów termoplastycznych wzmocnionych odpowiednio modyfikowanymi glinokrzemianami warstwowymi. W ramach realizacji tematu zaproponowano zastosowanie ww. kompozytów do otrzymywania modyfikowanych włókien polipropylenowych. Oczekiwano, że obok uzyskania wydatnej poprawy właściwości mechanicznych, wytworzenie włókien kompozytowych z udziałem modyfikowanego glinokrzemianu umożliwi również efektywną i trwałą poprawę właściwości palnych włókien polipropylenowych.

W toku realizacji tematu wytworzono układ kompozytowy złożony z iPP jako fazy ciągłej (matrycy) oraz organofilizowanego glinokrzemianu – montmorylonitu (MMT), jako fazy zdyspergowanej (wzmocniającej). Układ ten przetworzono we włókna kompozytowe metodą stopową. Za wyjątkiem etapu przygotowania kompozytu, całość technologii była realizowana przy zastosowaniu parku maszynowego wykorzystywanego do wytwarzania klasycznych włókien polipropylenowych. Do otrzymania włókien użyto, charakteryzowanego już w niniejszym opracowaniu, komercyjnego iPP Tatren TI 922 oraz modyfikowanego montmorylonitu Cloisite®15A (Southern Clay Products, Inc.).

Formowanie włókien realizowano przy wykorzystaniu prototypowej wylączarki laboratoryjnej PROMA (IPTS Metalchem, Toruń). Zastosowana maszyna jest urządzeniem jednogłowicowym. Stapianie polimeru i przetłaczanie masy przedniej odbywa się za pomocą ekstrudera jednoślimakowego. Cylinder masowy ekstrudera, ogrzewany jest elektrycznie i posiada 2 strefy grzejne: zasilania i mieszania. Ślimak ma profil walcowo-stożkowy umożliwiający efektywne mieszanie komponentów w stopie.

Włókna z czystego iPP oraz iPP/MMT, zawierające odpowiednio: 1, 2 i 5% glinokrzemianu, formowano ze stopu o temperaturze 180°C, stosując następujące szybkości odbioru: v_0 – *gravity spun*, $v_1 = 460$ m/min, $v_2 = 860$ m/min oraz $v_3 = 1200$ m/min. Wytworzone włókna poddano kompleksowym badaniom kalorymetrycznym DSC (nie omawianym w publikacji [B14]) oraz rentgenowskim metodami WAXS i SAXS.

Stwierdzono wzrost stopnia krystaliczności włókien zawierających MMT w porównaniu do stopnia krystaliczności włókien z czystego iPP. Dla włókien z nanonapełniaczem stopień krystaliczności zawierał się w przedziale 0,57–0,63, podczas gdy we włóknach bez udziału MMT w przedziale 0,37–0,55. Stwierdzono ponadto, że dla tej samej prędkości formowania, wzrost zawartości montmorylonitu powoduje wzrost stopnia krystaliczności o ok. 7%, a także wzrost wielkości kryształitów. Dwuwymiarowe badania rentgenowskie (2D WAXS), jak również badania metodą małokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego SAXS, pozwoliły na stwierdzenie, że warstwy montmorylonitu układają się równolegle do osi włókna. Prostopadle do tych warstw (a więc do osi włókna) formuje się struktura lamelarna polipropylenu. Nie stwierdzono jednakże istotnego wpływu zawartości MMT w kompozycie na wartość wielkiego okresu i grubość lamel krystalicznych. Brak wpływu glinokrzemianu na

strukturę lamelarną iPP jest spowodowany lokowaniem się pakietów MMT w przestrzeniach interfibrylarnych włókien.

Badania rentgenowskie w obszarze niskich kątów ugięcia pozwoliły natomiast zaobserwować zwiększanie się odległości międzywarstwowych w montmorylonicie wraz ze wzrostem szybkości formowania włókien [B14 rys. 1], a w szczególności po wygrzewaniu włókien w temperaturze 110°C. Przykładowo, dla włókien zawierających 2% MMT, formowanych z prędkością 460 m/min, odległość między warstwami MMT wynosiła 2,8 nm, a po wygrzaniu włókien wzrosła do wartości 3,8 nm [B14 rys. 2]. Zarówno wzrost szybkości formowania, jak również wygrzewanie włókien, spowodowały zatem zwiększenie stopnia eksfoliacji warstw MMT, co jednak nie przełożyło się na oczekiwaną poprawę właściwości mechanicznych włókien kompozytowych, w odniesieniu do włókien iPP nie poddanych modyfikacji. Zagadnienie zwiększania się odległości międzywarstwowych MMT na skutek wygrzewania włókien w 110°C, zostało w kolejnym etapie prac wyjaśnione w oparciu o dodatkowe badania kalorymetryczne i dyfrakcyjne [K43, K49]. Badania te nie weszły jednak w zakres omawianej publikacji [B14] i dlatego nie będą w niniejszym opracowaniu dyskutowane.

Podsumowując wyniki badań przedstawione w publikacjach [B10] i [B14] należy zwrócić uwagę na fakt, że drastyczna poprawa właściwości mechanicznych, spowodowana obecnością nanonapełniacza, w przypadku włókien iPP nie musi łączyć się z wyraźną przebudową struktury nadcząsteczkowej tych włókien ([B10]). Z kolei wyraźne zmiany strukturalne, nawet w pożądanym kierunku (eksfoliacja warstw MMT), niekoniecznie przekładają się na poprawę parametrów mechanicznych ([B14]).

Rozważania dotyczące włókien polipropylenowych, prowadzone w ramach niniejszego opracowania, chciałbym zakończyć omówieniem pracy [B13] *DSC and WAXS investigations of the polymorphous transition in isotactic polypropylene fibers during the thermal processes of drawing and texturing*, Pol. J. Appl. Chem. **53(2)**, (2009), 129–134, dotyczącej transformacji nanostruktury włókien pod wpływem wykończalniczych operacji technologicznych rozciągania i teksturowania.

Prezentowane w pracy rozważania strukturalne stanowią jedynie wąski fragment interesujących i zakrojonych na szeroką skalę badań, poświęconych modyfikacji technologii otrzymywania ciągłych włókien iPP, przeznaczonych do zastosowań w odzieżownictwie. Modyfikacja ta polegała na ok. 3-krotnym zwiększeniu szybkości formowania, by umożliwić otrzymywanie tzw. włókien częściowo zorientowanych POY (ang. *Partially Oriented Yarn*). Tak drastyczne zwiększenie prędkości przędzenia, oprócz wzrostu wydajności, stworzyło możliwość wyeliminowania oddzielnej operacji rozciągania stosowanej w technologii klasycznej. Rozwiązanie analogiczne stosowane jest z powodzeniem od wielu lat w technologii włókien poliestrowych. Prędkość odbioru włókien w testowanej technologii (finalnie 2800 m/min) dobrano w taki sposób, aby włókna POY posiadały wytrzymałość właściwą na zrywanie, odpowiadającą wartości osiąganą dla włókien wytwarzanych metodą klasyczną.

Do otrzymania włókien POY użyto komercyjny polipropylen Daplen RT 581 firmy Borealis AG, o indeksie płynięcia 35 g/10 min (230°C/2,16 kg). Technologiczne badania

procesu formowania prowadzono przy wykorzystaniu wydzielonej sekcji, przemysłowej prototypowej przędzarki stopowo – ekstruderowej firmy SML Lenzing GmbH, testowanej w PPHU Gumitex Sp. z o.o. w Łowiczu. Wytworzone włókna iPP POY poddawano operacji teksturowania z jednoczesnym dociąganiem ($R = \text{ok. } 1,6$) w temperaturze 150°C .

Pomimo zastosowania bardzo wysokiej szybkości przędzenia, szeroką otwartą obraz dyfrakcyjny struktury nadcząsteczkowej włókien iPP POY (dla włókien bezpośrednio po procesie formowania – tzw. *green fibres*), jest bardzo podobny do obrazu nanostruktury włókien polipropylenowych, otrzymywanych przy kilkukrotnie mniejszych szybkościach przędzenia, ale z zastosowaniem dysz o małych średnicach, warunkujących dużą dynamikę przechładzania formowanych włókien. Struktura taka była już wcześniej charakteryzowana. Również w przypadku włókien POY, fazę uporządkowaną (w znacznej mierze) stanowi tzw. faza smektyczna iPP, zwana również mezofazą, która przy zastosowaniu obróbki termicznej (towarzyszącej procesom technologicznym rozciągania, teksturowania i stabilizacji termicznej), transformuje się w kierunku zwiększania udziału stabilnej termodynamicznie fazy krystalicznej α -iPP [B13 rys. 2].

Najbardziej wartościową częścią omawianej publikacji, która zdecydowała o zaliczeniu jej do rozprawy habilitacyjnej, jest nowatorskie opracowanie wyników badań kalorymetrycznych.

W klasycznej, stosowanej od szeregu lat, metodzie DSC wyznaczania stopnia krystaliczności, dokładność wyniku uzależniona jest od prawidłowego określenia przebiegu linii podstawowej i wyznaczenia pola pod krzywą piku topnienia lub krystalizacji. Otrzymany w ten sposób masowy stopień krystaliczności (wzór podano już w metodyce na wstępie niniejszego opracowania), określający udział frakcji krystalicznej w badanym materiale, charakteryzuje proces krystalizacji w sposób statyczny – *post factum*, nie dając żadnej informacji o zmianie zawartości fazy krystalicznej, pod wpływem określonych przemian fazowych (nie tylko samego topnienia) następujących wraz ze zmianą temperatury. Tym samym klasyczna metoda nie umożliwia między innymi śledzenia zmian morfologii polimeru, dokonującej się (często w sposób niezamierzony przez eksperymentatora) w trakcie pomiaru kalorymetrycznego, prowadzonego w trybie ogrzewania. W powyższym kontekście, w omawianej pracy [B13] zastosowano alternatywną metodę wyznaczania stopnia krystaliczności, w oparciu o pomiar ciepła właściwego $c_p(T)$ na podstawie zarejestrowanych termogramów DSC [45]. Wyznaczany w tej metodzie masowy stopień krystaliczności jest funkcją temperatury i tym samym określa zmiany struktury nadcząsteczkowej warunkowane zmianami cieplnymi.

Odczytywaną bezpośrednio z krzywej DSC wartość różnicowego strumienia ciepła możemy wyrazić następującym wzorem:

$$\frac{dQ}{dt} = m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt}, \quad (8)$$

gdzie:

m – masa próbki,

$c_p(T)$ – ciepło właściwe tj. pojemność cieplna na jednostkę masy,

$\frac{dQ}{dt}$ – strumień ciepła dostarczany lub odprowadzany do układu,
 $\frac{dT}{dt}$ – szybkość ogrzewania lub chłodzenia.

Dzieląc obustronne wrażenie (8) przez masę oraz szybkość ogrzewania, możemy wyznaczyć ciepło właściwe w funkcji temperatury $c_p(T)$, które związane jest z entalpią następującą zależnością:

$$c_p(T) = \frac{dh(T)}{dT}. \quad (9)$$

Można zatem poprzez całkowanie funkcji $c_p(T)$ wyznaczyć entalpię $h(T)$.

Masowy stopień krystaliczności w funkcji temperatury obliczany jest w oparciu o wyznaczoną z krzywej DSC entalpię właściwą badanego polimeru $h(T)$ oraz entalpię odniesienia (wzorcową) fazy amorficznej $h_a(T)$ i fazy krystalicznej $h_c(T)$, które dla wielu najczęściej używanych polimerów, w formie stabilizowanej można znaleźć w opracowanej przez Wunderlicha [46, 47] bazie danych ATHAS (w czasie pisania niniejszego opracowania, zasób danych zgromadzonych w bazie ATHAS, w wersji internetowej był niedostępny). Dla modelu dwufazowego, przy założeniu addytywności entalpii fazy krystalicznej i amorficznej, wyrażenie na entalpię właściwą badanego polimeru opisuje równanie (10):

$$h(T) = w_c(T)h_c(T) + w_a(T)h_a(T), \quad (10)$$

gdzie:

$w_c(T)$ – udział masowy fazy krystalicznej,
 $w_a(T)$ – udział masowy fazy amorficznej.

Spełniona jest przy tym zależność:

$$w_c(T) + w_a(T) = 1. \quad (11)$$

Wyznaczając z powyższego równania $w_a(T)$ i podstawiając do równania (10), otrzymujemy zależność $w_c(T)$, która określa zawartość fazy krystalicznej w badanej próbce dla dowolnej temperatury:

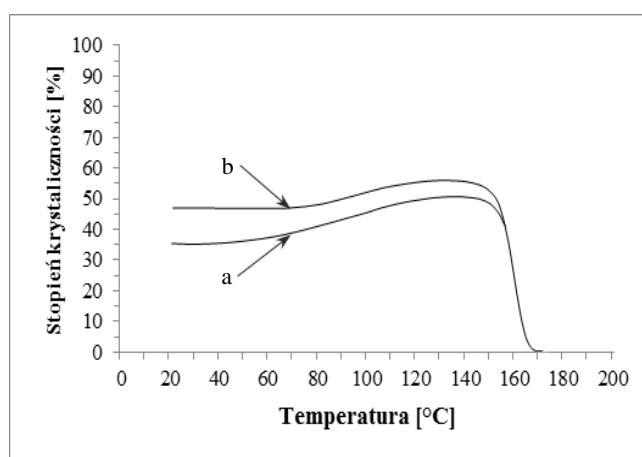
$$w_c(T) = \frac{h_a(T) - h(T)}{h_a(T) - h_c(T)}. \quad (12)$$

Licznik równania (12) można wyznaczyć w praktyczny sposób poprzez ekstrapolację krzywej DSC począwszy od temperatury odniesienia T_{ref} , wyższej od temperatury topnienia, – tzw. ekstrapolacja ze stopu. Ciepło właściwe fazy amorficznej $c_{pa}(T)$ dla polimerów jest funkcją liniową [45, 48]. Można przyjąć, że w temperaturach wyższych od temperatury topnienia w badanym materiale występuje jedynie nieuporządkowana faza amorficzna i poprzez aproksymację funkcji $c_{pa}(T)$ ze stopu, można otrzymać pole pomiędzy eksperymentalną krzywą DSC, a ekstrapolowaną linią prostą.

Należy zauważyć, że zaprezentowana metoda wykazuje dużą przewagę nad metodą klasyczną, gdyż umożliwia śledzenie zmian zawartości fazy krystalicznej podczas nieizotermicznych procesów ogrzewania i chłodzenia. Posiada też jednak wymierne

ograniczenie – konieczność znajomości zależności funkcyjnych $h_a(T)$ i $h_c(T)$ dla badanego materiału polimerowego, co w kontekście powszechnie stosowanych obecnie różnorodnych modyfikacji tworzyw – jest ograniczeniem poważnym.

W zaliczonej do rozprawy habilitacyjnej pracy [B13], badane włókna POY były formowane z czystego iPP – tworzywa, dla którego temperaturowe zależności entalpii frakcji krystalicznej i amorficznej są dokładnie znane. Dlatego też okazało się możliwe zastosowanie i zaprezentowanie walorów przedstawionej wyżej metody. W efekcie został ujawniony m.in. odmienny przebieg zależności $w_c(T)$ w przypadku włókien surowych (*green fibres*) oraz poddanych obróbce termicznej w trakcie wykończania (rys. 5).



Rys. 5. Krzywe $w_c(T)$ wyznaczone w oparciu o wykorzystanie metody ekstrapolacji ze stopu na podstawie wyników pomiarów DSC realizowanych w trybie ogrzewania, odpowiednio dla:
 a) włókien iPP POY po procesie formowania (*green fibres*),
 b) włókien poddanych operacji teksturowania (w temp. 150°C, połączonej z dociąganiem).

Stwierdzono, że proces przebudowy struktury, zachodzący w wyniku rekrytalizacji włókien w celi kalorymetru podczas pomiaru DSC, nie jest wierną symulacją analogicznego procesu zachodzącego w technologii. Surowe włókna POY w trakcie ogrzewania uzyskują wyraźnie niższy stopień uporządkowania struktury niż włókna technologicznie dociągane (w jednej operacji z teksturowaniem). Interesującym jest też przebieg zależności $w_c(T)$ dla tych włókien w temperaturach poniżej 60°C. Wynika z niego konieczność poddania surowych włókien POY technologicznej obróbce termicznej, nie tylko ze względu na poprawę parametrów mechanicznych, ale również na niezbędną stabilizację ich nanostruktury. Na rysunku 5 w przebiegu prezentowanych krzywych $w_c(T)$ uwzględniono pewną korektę w odniesieniu do [B13 rys. 4], która w tym miejscu nie będzie dyskutowana.

Podsumowując pragnę podkreślić, że badaniom strukturalnym, opisanym w przedstawionej publikacji, poddane zostały pierwsze, wytworzone w Polsce w warunkach przemysłowych, włókna iPP POY. Również po raz pierwszy, przy zastosowaniu tzw. metody ekstrapolacji ze stopu, została opisana transformacja metastabilnej nanostruktury szybko przedzielonych włókien polimerowych pod wpływem obróbki termicznej towarzyszącej operacji technologicznej teksturowania (połączonego z rozciąganiem). Stanowi to niewątpliwie element nowości naukowej w zakresie metodyki opracowania wyników pomiarów kalorymetrycznych DSC.

Wybrane modyfikacje trudnozapalne włókien poliestrowych PET oraz ich uwarunkowania strukturalne

Wskazanej problematyce poświęcone są dwie prace, które zaliczyłem do jednotematycznego cyklu publikacji: [B8] *Changes of crystalline structure of poly(ethylene terephthalate) fibers in flame retardant finishing process*, *Polimery* **7-8**, (2014), 557–561 oraz [B11] *Study of PET fibres modified with phosphorus-silicon retardants*, *J. Therm. Anal. Calorim.* **125(3)**, (2016), 1327–1334 (DOI 10.1007/s10973-016-5498-3).

Włókna wytwarzane z polimerów syntetycznych odznaczają się zróżnicowaną zapalnością. Standardowe włókna z poli(tereftalanu etylenu) (PET) zaliczają się do grupy włókien łatwopalnych, a w czasie palenia mają tendencję do kroplenia, co dodatkowo przyczynia się do rozprzestrzeniania się pożaru. Stanowi to bardzo ważny problem, ponieważ włókna te w dużej mierze wykorzystuje się do wytwarzania materiałów stosowanych do wykończenia wnętrz obiektów użyteczności publicznej i środków transportowych, a materiałom tym stawiane są bardzo wysokie wymagania dotyczące bezpieczeństwa pożarowego. Stąd, w celu podwyższenia odporności na zapalenie, poddaje się włókna PET koniecznej modyfikacji, stosując następujące metody:

- obróbkę powierzchniową w kąpeli z udziałem uniepalniaczy [49],
- wbudowanie w łańcuch główny makrocząsteczki polimeru cząsteczki antypirenu w trakcie procesu polikondensacji [50],
- fizyczne zmieszanie polimeru i antypirenu w stopie, w trakcie formowania włókien [51].

Metoda modyfikacji chemicznej, polegająca na wbudowaniu antypirenu w makrocząsteczkę PET, niewątpliwie skutecznie pozwala na uzyskanie trwałego efektu trudnozapalności, jednak stwarza poważne komplikacje technologiczne na etapie polikondensacji i obciążona jest wysokimi kosztami wytwarzania. Z kolei w przypadku zastosowania modyfikacji fizycznej, wymagane jest użycie względnie dużych ilości uniepalniacza, co bardzo często implikuje poważne trudności w procesie wytwarzania włókien. W tym kontekście, w badaniach, którym poświęcone są obie wymienione prace, do modyfikacji trudnozapalnej włókien PET wykorzystano pierwszą z wymienionych metod – metodę kąpielową HT (high temperature), analogiczną do barwienia włókien barwnikami zawieszinowymi.

Proces modyfikacji prowadzono przy użyciu barwiarki laboratoryjnej Ahiba Turbomat (Data Color, Szwajcaria). W celu usunięcia niezwiązanego z tkaniną środka obniżającego palność, próbki były poddane procesowi prania. Proces ten przeprowadzono z zastosowaniem pralnicy laboratoryjnej Ahiba Turbomat, zgodnie z normą: PN-EN 20105-CO3, w kąpeli piorącej zawierającej 5 g/l mydła Pretepon G (PCC Rokita, Brzeg Dolny).

Do oznaczenia palności zastosowano metodę krytycznego wskaźnika tlenowego (ang. *Limited Oxygen Index* – LOI), kierując się przy wyborze tej metody względną prostotą wykonania oznaczenia oraz dobrą powtarzalnością wyników.

W badaniach opisanych w pracy [B8] wykorzystano tkaninę testową wykonaną z multiflamentowej przędzy PET (Elana S.A., Toruń). Zastosowano komercyjny antypiren Roflam E – CAS115-96-8 (PCC Rokita, Brzeg Dolny) w następujących wariantach aplikacji:

temperatura, odpowiednio: 100, 110, 120 i 130°C, wielkość dodatku uniepalniacza, odpowiednio: 5, 10 i 15% w odniesieniu do masy tkaniny. Dla wszystkich modyfikowanych trudnozapalnie próbek wykonano testy palności metodą LOI, a następnie próbki te poddano rentgenowskim badaniom strukturalnym w zakresie szerokokątowym oraz badaniom metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej.

Stwierdzono, że w wyniku zastosowanej obróbki indeks LOI wzrasta w obrębie populacji wszystkich wariantów modyfikacji, od wartości 21,2% dla włókien niemodyfikowanych do 28,4% w przypadku uniepalnianych w kąpieli o temperaturze 130°C zawierającej 15%_{wag.} Roflamu E, co w tym najkorzystniejszym wariantcie stanowi wzrost niemal 34%-owy.

Analizując wyniki badań kalorymetrycznych zauważono, że niezależnie od temperatury obróbki termicznej oraz od ilości antypirenu w kąpieli, charakter krzywych DSC nie ulega zmianie. Na krzywych widoczne są 3 efekty termiczne odpowiadające procesom: rekrytalizacji, topnienia oraz trzeci endotermiczny pik o niewielkiej intensywności, występujący w zakresie 130–160°C, odzwierciedlający przebudowę struktury nadcząsteczkowej włókien w procesie ich obróbki termicznej. Kiedy temperatura zastosowanej obróbki wzrasta, pik ten przesuwa się w kierunku wyższych temperatur.

Położenie minimum pików topnienia, odpowiadające największej szybkości topnienia krystalitów, nie ulega znaczącej zmianie. Podobnie rzecz się ma z tzw. ekstrapolowaną temperaturą początku i końca topnienia. Można więc powiedzieć, że modyfikacja właściwości palnych poprzez zastosowanie antypirenu Roflam E wpływa na strukturę krystaliczną włókien PET, ale w bardzo specyficzny i ograniczony sposób. Na rysunku 2 w pracy [B8] zobrazowano wartości stopnia krystaliczności dla wszystkich wariantów modyfikacji (różne temperatury aplikacji oraz zawartości antypirenu w kąpieli). Należy zaznaczyć, że wartości stopnia krystaliczności κ zaznaczone na diagramie pozbawione są korekty uwzględniającej rekrytalizację tworzywa, zachodzącą w trakcie pomiaru DSC. Stąd wynika minimalna (i tylko pozorna) rozbieżność między wartościami zaznaczonymi na rysunku 2 (dla aplikacji antypirenu w 130°C), a tymi, które podano w tabeli 2.

Analiza wyników rentgenowskich badań szerokokątowych potwierdza wnioski wpływające z badań kalorymetrycznych. Zarejestrowane krzywe WAXS nie wykazują żadnych różnic jakościowych w zależności od temperatury modyfikacji i stężenia wartości antypirenu. Różnice wartości masowego stopnia krystaliczności mieszczą się w przedziale 2%. Tendencja niewielkiego spadku stopnia krystaliczności wraz ze wzrostem koncentracji antypirenu w kąpieli (wynikająca z analizy wyników badań kalorymetrycznych) została potwierdzona. Średni wymiar krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzny łańcucha głównego PET zawiera się w zakresie 5–6 nm.

Stosowane dotychczas powszechnie związki uniepalniające, zawierające chlor lub brom, są bardzo efektywnymi inhibitorami palenia (przykładem jest tu zastosowany w [B8] Roflam E), ale ze względu na emisję toksycznych gazów (HCl, HBr) oraz korozyjnych dymów, są one obecnie poważnie ograniczane w aplikacjach do polimerów. Stąd w ostatnim czasie wzrasta popularność badań mających na celu poszukiwanie związków uniepalniających nie zawierających atomów halogenowców. Do takich antypirenów należą związki fosforo-

organiczne oraz związki zawierające krzem. Szczególnie korzystne efekty trudnozapalności uzyskuje się stosując do modyfikacji, mieszaniny antypirenów o różnej budowie chemicznej – pojawiają się wówczas efekty synergiczne [52].

Dlatego w pracy [B11] postanowiono zastosować taki właśnie układ. Do badań wykorzystano przędzę z teksturowanych włókien poliestrowych ciągłych Torlen tex 167f32 (Elana S.A., Toruń). Natomiast w charakterze uniepalniacza zastosowano mieszaninę wodnego roztworu krzemianu sodu (szkło wodne sodowe R 145 (ZCh Rudniki S.A.) oraz antypirenu fosforoorganicznego Pekoflam PES (Clariant, Szwajcaria). Modyfikację prowadzono w kąpeli o temperaturze 130°C, stosując 6 różnych wariantów udziałów ww. antypirenów w mieszaninie, przy wykorzystaniu tych samych urządzeń, co w przypadku badań opisanych w pracy [B8].

Analiza uzyskanych wartości krytycznego wskaźnika tlenowego, jednoznacznie wykazuje wyraźną poprawę właściwości trudnozapalnych włókien [B11 tab.1]. W przypadku zastosowania mieszaniny antypirenów: szkła wodnego (WG) i Pekoflamu (PES), uzyskuje się zawsze wyższe wartości LOI niż przy zastosowaniu tylko jednego rodzaju uniepalniacza. W przypadku najkorzystniejszego wariantu modyfikacji (4%WG/16%PES) stwierdzono wzrost indeksu tlenowego o ponad 40% w odniesieniu do standardowych włókien PET.

Bardzo interesującym elementem metodyki badań opisanych w publikacji [B11] jest weryfikacja wyników uzyskanych metodą LOI, w oparciu o wykorzystanie analizy termogravimetrycznej w atmosferze powietrza. Wykorzystanie pomiarów TGA do głębszej analizy efektywności działania zastosowanych uniepalniaczy stało się możliwe, ponieważ w przypadku tworzywa badanych włókien, spalanie oraz dysocjacja termiczna zobrazowana na krzywych TG, są przemianami wyraźnie rozdzielonymi (linia sygnału dTG pomiędzy tymi przemianami osiąga wartość bliską 0). Analiza przebiegu krzywych dTG [B11 rys.2] dla włókien modyfikowanych przy użyciu obu antypirenów osobno, w mieszaninie oraz włókien niemodyfikowanych ujawnia, iż położenie maksimum lokalnego odpowiadającego największej szybkości ubytku masy, podczas spalania w powietrzu w komorze pomiarowej termowagi, jest temperaturowo dość wyraźnie zróżnicowane. Dla wariantu modyfikacji PES/WG (16%/4%), który na podstawie wyznaczonego indeksu LOI jest wariantem najkorzystniejszym, maksimum to jest najbardziej przesunięte w kierunku wyższych temperatur. W odniesieniu do włókien standardowych – niepoddanych obróbce trudnozapalnej, różnica w położeniu dyskutowanego maksimum na krzywej dTG wynosi aż ponad 15°C. W przypadku włókien niemodyfikowanych obserwujemy ponadto wyraźne przesunięcie inicjacji spalania, czyli samozapłonu próbki, w kierunku niższych temperatur. Zatem wykorzystując metodę analizy termogravimetrycznej uzyskano pełne potwierdzenie wyników otrzymanych podczas testów LOI.

Warto w tym miejscu podkreślić, że zastosowanie pomiarów termogravimetrycznych prowadzonych w atmosferze powietrza do monitorowania właściwości palnych, stanowi nawiązanie do metodyki wykorzystywanej już wcześniej przez innych autorów [53], jednakże tak szczegółowa interpretacja przebiegu linii sygnału dTG w przedziale temperatur

odpowiadającym spalaniu próbki, stanowi niewątpliwe novum zaproponowanego w tej pracy podejścia.

W oparciu o badania dyfrakcyjne WAXS włókien PET modyfikowanych trudnozapalnie przy użyciu mieszaniny antypirenów WG i PES stwierdzono, że dla wszystkich wariantów modyfikacji zrealizowanych w pracy [B11], wyznaczony stopień krystaliczności jest ponad 6% niższy niż w przypadku włókien standardowych. Przy zastosowaniu samego szkła wodnego różnica ta wynosi aż 11%. Jednakże nie można postawić tezy, że im niższy stopień krystaliczności, tym w konsekwencji wyższy wskaźnik LOI. Podobnie analiza wartości średniego rozmiaru krystalitów nie wykazuje jednoznacznej tendencji zmian. Można zatem, biorąc pod uwagę powyższe ustalenia stwierdzić, iż to nie struktura krystaliczna tworzywa włókien PET determinuje zróżnicowanie skuteczności oddziaływania zastosowanych antypirenów.

Użyteczną w rozwiązaniu tej kwestii okazała się skaningowa mikroskopia elektronowa. Analiza mikrofotografii SEM przełomów pozostałości po spalaniu włókien PET podczas testów LOI, prowadzi do wniosków sugerowanych w literaturze już wcześniej [54]. Reakcja pomiędzy związkiem uniepalniającym, a polimerem, w wysokiej temperaturze prowadzi do zmiany procesu jego rozkładu. Po spalaniu w fazie skondensowanej pozostaje zgorzelina, zawierająca fosfor i krzem, która stanowi efektywną barierę rozprzestrzeniania się płomienia, a jednocześnie pułapkę dla palnych gazów rozkładowych zasilających strefę płomienia. W przypadku kompozycji antypirenów PES i WG (16%/4%) zwartość, a zarazem skuteczność, owej bariery okazała największa [B11 rys. 8].

Reasumując przedstawione wyżej rozważania należy stwierdzić, że zastosowanie modyfikacji trudnozapalnej PET w kąpielach, analogicznie do barwienia włókien metodą HT, przy określonych eksperymentalnie wartościach antypirenu i dobranych właściwie temperaturach aplikacji daje pożądany efekt. Uzyskano podwyższenie wartości krytycznego wskaźnika tlenowego, w stosunku do włókien niepoddanych modyfikacji, o prawie 34% w przypadku zastosowania Roflamu E i aż o ponad 40% w przypadku najkorzystniejszego wariantu kompozycji antypirenów WG R 145 i Pekoflam PES. Należy przy tym dodać, że uzyskany efekt jest trwały, co nie jest bez znaczenia ze względu na konieczność konserwacji (prania) wyrobów.

Implikacje strukturalne występujące przy tym sposobie modyfikacji, chociaż subtelne (w porównaniu do modyfikacji chemicznej lub fizycznej w stopie), są jednak istotne. Wyniki eksperymentów technologicznych które przeprowadziliśmy pokazują, że aplikacja kąpielowa antypirenu w temperaturach poniżej 100°C, czyli poniżej temperatury początku przebudowy struktury określanej mianem „zimnej krystalizacji” jest zupełnie nieefektywna i nietrwała. Z kolei zastosowanie dla procesu uniepalniania temperatury kąpeli powyżej 135°C, powoduje bardzo wyraźne odkształcenia postaciowe poddawanych obróbce włókien i tkanin.

Zatem zważywszy na względny brak skomplikowania aplikacji, niskie koszty oraz wyraźny i trwały efekt poprawy właściwości trudnozapalnych włókien PET, z pewnością warto przedstawić tutaj metodę kąpielową rozwijać (kontynuując badania z udziałem innych antypirenów, a zwłaszcza ich kompozycji w układach synergicznych) oraz rekomendować do zastosowania w skali przemysłowej.

Włókna poliamidowe modyfikowane warstwowym glinokrzemianem – formowanie i ukształtowanie struktury na poziomie nadcząsteczkowym

Prezentację zagadnień dotyczących wybranych aspektów kształtowania struktury włókien polimerowych, prowadzoną w ramach niniejszego opracowania, chciałbym zakończyć w oparciu o omówienie publikacji [B5] *DSC and two-dimensional correlation infrared spectroscopy studies of PA6/montmorillonite composite fibres*, *Fibres Text. East. Eur.* **15**, (2007), 22–26. W pracy tej zaproponowano wykorzystanie techniki dwuwymiarowej spektroskopii korelacyjnej do ewaluacji zmian struktury nadcząsteczkowej włókien z poliamidu 6 (PA6) modyfikowanych organofilizowanym montmorylonitem. Zaproponowana metodyka stanowi element nowości naukowej w zakresie badań strukturalnych włókien.

Początkowy okres badań nanokompozytów polimerowych, w których matrycę stanowi PA6, a stosowanym napełniaczem są cząstki glinokrzemianów warstwowych, głównie MMT, był skoncentrowany głównie na układach otrzymywanych przez wytłaczanie ze stopu zhomogenizowanych, w jedno- lub dwuślimakowej wytłaczarce, komponentów. Badania te dotyczyły rozpoznania czynników, decydujących o stopniu rozdrobnienia montmorylonitu i metodach przetwórczych, prowadzących do uzyskania tego typu kompozytu. Pojawiła się tutaj także problematyka wpływu nanonapełniacza na strukturę nadcząsteczkową matrycy poliamidowej, gdyż ona również wpływa ona na właściwości użytkowe otrzymanego nanokompozytu. Potwierdzono, że montmorylonit jest silnym nukleotorem formy krystalograficznej γ poliamidu [55]. Jest to wynik specyficznych oddziaływań pomiędzy matrycą a nanonapełniaczem. Krystality odmiany polimorficznej γ powstają wskutek epitaksjalnego wzrostu lamel polimeru, inicjowanego wytworzeniem wiązań wodorowych pomiędzy komponentami.

W kolejnym etapie prac, podjęto badania technologiczne formowania włókien z nanokompozytów PA6/MMT oraz badania strukturalne. Struktura nadcząsteczkowa tych włókien jest wynikiem złożonych procesów przebiegających w czasie formowania i jest zależna od parametrów tego procesu (m.in. temperatury stopu i prędkości odbioru włókien). Podczas formowania włókien PA6/MMT krystalizacja poliamidu zachodzi w warunkach nieizotermicznych pod wpływem naprężeń rozciągających. Przebieg tego procesu jest zależny od prędkości chłodzenia zestalającej się strugi i orientacji makrocząsteczek. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na proces krystalizacji jest obecność cząstek nanonapełniacza MMT, znajdujących się w objętości zestalającego się włókna.

Omawiana praca dotyczy badań, metodami DSC i spektroskopii w podczerwieni (FTIR), struktury nadcząsteczkowej włókien otrzymywanych w skali laboratoryjnej z mieszaniny poliamidu (komercyjny PA6 Tarnamid T27) z nanonapełniaczem, którym był, opisany już w ramach niniejszego opracowania, organicznie modyfikowany montmorylonit Cloisite®15A. Badano zarówno włókna z czystego PA6, jak również zawierające odpowiednio: 1, 2, i 5% MMT. Włókna były formowane ze stopu o temperaturze 240°C, z czterema różnymi prędkościami odbioru: 1200 m/min, 860 m/min, 460 m/min i 26 m/min (*gravity spun*).

Przeprowadzone badania kalorymetryczne potwierdziły obecność w strukturze włókien PA6/MMT fazy krystalicznej γ -PA6, której silnym nukleotorem jest zastosowany

nanomodifikator Cloisite® 15A [56]. Obecność odmiany γ wyraża się poprzez pojawienie się na krzywej DSC zarejestrowanej dla włókien zawierających 5% MMT, dodatkowego wyraźnego pik w obszarze przemiany topnienia z minimum w temperaturze 209,9°C. Sytuacja ta ma miejsce jedynie w przypadku włókien odbieranych z prędkością *gravity spun* [B5 rys. 1]. Przy większych szybkościach formowania, wskazany pik zupełnie zanika i na krzywej zostaje tylko pik topnienia odmiany krystalicznej α -PA6 z minimum w temperaturze 220–221°C. Wykazuje on tendencję do niewielkiego przesuwania się w kierunku niższych temperatur wraz ze wzrostem szybkości formowania. Jest to zatem przypadek zupełnie analogiczny do opisanego we wcześniejszym rozdziale niniejszego opracowania, poświęconym nanostrukturze włókien polipropylenowych. Przypadek ten dotyczył wpływu pigmentu chinakrydowego na kształtowanie struktury (a w szczególności na polimorfizm iPP) włókien barwionych w masie. Mechanizm oddziaływania MMT w procesie krystalizacji PA6 jest taki sam. Wyraża się on poprzez heteronukleację odmiany γ , przy czym wpływ nanomodifikatora jest najbardziej efektywny przy niewielkich szybkościach formowania i wraz z jej wzrostem praktycznie zanika.

W badaniach FTIR włókien, skoncentrowano się głównie na pasmach: 976 cm⁻¹, 1122 cm⁻¹ i 1234 cm⁻¹ przypisanych drganiom w fazie γ -PA6, pasmach: 929 cm⁻¹, 959 cm⁻¹ i 1201 cm⁻¹ przypisanych fazie α -PA6 oraz pasmach: 1018 cm⁻¹ i 1046 cm⁻¹ odpowiadających drganiom grupy Si–O w montmorylonicie. W zakresie pasm amidowych badano pasma 1548 cm⁻¹ (γ -PA6) i 1562 cm⁻¹ (α -PA6).

Do śledzenia zmian intensywności pasm zastosowano uogólnioną dwuwymiarową analizę korelacyjną (2D FTIR), dostarczającą użytecznych informacji, które nie są łatwo dostępne w pierwotnym zestawie konwencjonalnych widm 1D [57]. W analizie tej z zestawu widm 1D otrzymuje się dwa typy widm dwuwymiarowych, w postaci map konturowych. Pierwszy rodzaj, tzw. widmo synchroniczne, reprezentuje jednoczesne zmiany w mierzonej serii widm. Widmo to jest zawsze symetryczne wzdłuż przekątnej i ma pasma na przekątnej. Intensywność tych pasm (zwanymi także autokorelacją) reprezentuje siłę pasm. Pasma poza przekątną nazywane są pasmami krzyżowymi i reprezentują stopień korelacji. Gdy pasmo jest dodatnie, to oba pasma zmieniają się w tym samym kierunku (zarówno zwiększenie jak i zmniejszenie). Gdy jest ujemne, pasma zmieniają się w różny sposób (jedno maleje, a inne wzrasta). Drugi rodzaj, tzw. widmo asynchroniczne, reprezentuje sekwencyjne lub kolejne zmiany mierzonej serii widm. Jest zawsze antysymetryczne wzdłuż przekątnej i nie posiada pasm na przekątnej. Kiedy pasma krzyżowe są dodatnie, to pasmo z pierwszego widma rośnie wcześniej lub bardziej intensywnie niż pasmo z widma drugiego i *vice versa*.

Analiza widma synchronicznego dla badanych w pracy włókien z nanokompozytów PA6/MMT pokazuje istnienie dodatnich pasm krzyżowych pomiędzy wszystkimi pasmami γ -PA6 i pasmami MMT, co świadczy o silnym zwiększaniu się zawartości fazy γ wraz ze wzrostem zawartości MMT we włóknach. Zaobserwowanie z kolei słabych, dodatnich pasm krzyżowych pomiędzy pasmami α -PA6 i pasmami MMT wskazuje na znacznie słabszy wpływ montmorylonitu na tworzenie się odmiany krystalograficznej α .

W omawianej pracy wykonano także, przy pomocy mikroskopu promieniowania podczerwonego „Continuum”, badania stanu równomiernego zdyspergowania MMT

we włóknach. Otrzymana dla włókien zawierających 5% MMT mapa widmowa, wykonana w poprzek osi włókna, uwidoczniała zmiany intensywności pasma 1046 cm^{-1} MMT, będące efektem zmian zawartości montmorylonitu wzdłuż średnicy włókna. Jest to efekt wywołany procesem zestalania się strugi PA6 z modyfikowanym montmorylonitem, w trakcie którego następuje częściowe zagęszczenie montmorylonitu w wewnętrznych częściach włókna. Zestalający się od zewnątrz poliamid spycha częściowo montmorylonit do wnętrza włókna.

Oryginalne wyniki, osiągnięte w prezentowanej pracy [B5] dzięki zastosowaniu zaawansowanej analizy badań spektroskopowych, zostały zauważone przez twórcę metody uogólnionej dwuwymiarowej analizy korelacyjnej, prof. Isao Node i zacytowane w jego przeglądowej publikacji [58].

Charakterystyka nanostruktury terpolimeru poli(L-laktyd-glikolid-trimetylowęglan) i jej transformacja w procesie biodegradacji. Strukturalne uwarunkowania zjawiska pamięci kształtu.

Przegląd prac zaliczonych przeze mnie do rozprawy habilitacyjnej, pragnę zakończyć na omówieniu dwóch publikacji poświęconych badaniom transformacji struktury nadcząsteczkowej terpolimeru poli(L-laktyd-glikolid-trimetylowęglan), zachodzącym w procesie jego biodegradacji. Są to prace: [B7] *DSC, WAXD and SEM studies of biodegradation of poly(L-lactide-glycolide-trimethylene carbonate) shape memory terpolymer*, J. Therm. Anal. Calorim. **113**, (2013), 413–417 oraz [B9] *Structural transformation of terpolymer poly(L-lactide-glycolide-trimethylene carbonate) with shape memory effect during the degradation process*, Polimery **7-8**, (2014), 562–568.

Termoplastyczny i biodegradowalny poli(L-laktyd-glikolid-trimetylowęglan), będący przedmiotem badań w ww. pracach, w odróżnieniu od wszystkich pozostałych opisywanych w niniejszym opracowaniu, nie jest typowym polimerem włóknotwórczym, choć niewątpliwie takie właściwości również posiada [K165] i dlatego mieści się w formule określonej w tytule rozprawy. Dyskutowany terpolimer wykazuje ponadto właściwość pamięci kształtu (ang. *shape memory polymer* – SMP) i jest materiałem docelowo przeznaczonym do wytwarzania resorbowalnych systemów chirurgicznych (stentów i klamer).

Obie wymienione na wstępie prace, dotyczą wątku strukturalnego badań prowadzonych w ramach projektu rozwojowego MEMSTENT „*Polimerowe chirurgiczne systemy resorbowalne z pamięcią kształtu*”, realizowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach programu „Innowacyjna Gospodarka w latach 2009–2013. Pełniąc funkcję pełnomocnika kierownika projektu, koordynowałem prace prowadzone przez zespół badawczy z Akademii Techniczno-Humanistycznej, w ramach konsorcjum. Uzyskane w projekcie i dyskutowane w niniejszym rozdziale wyniki badań, związane z treścią ww. publikacji, były ponadto prezentowane na następujących międzynarodowych konferencjach naukowych: [K77], [K82], [K86], [K93], [K94] i [K98] oraz konferencjach krajowych: [K159], [K162] i wspomnianej już wyżej [K165].

Projekt MEMSTENT był poświęcony opracowaniu podstaw technologii otrzymywania nowej generacji w pełni biozgodnych systemów chirurgicznych charakteryzujących się unikalnymi nowymi właściwościami: pamięcią kształtu indukowaną w zakresie temperatur

ciała ludzkiego [59] oraz całkowitą biodegradacją na nietoksyczne produkty wchłaniane w trakcie procesów metabolicznych.

Obecnie stosowane w praktyce medycznej stenty i klamry wykonane są z rozmaitych materiałów, zależnie od zastosowania i miejsca przeznaczenia. Najczęściej wykorzystuje się stal nierdzewną 316L, stopy kobaltowo-chromowe, nitinol, silikon oraz teflon. Stenty wykonane z powyższych, trwałych materiałów pozostają w leczonym narządzie na stałe, zwiększając ryzyko późnych niepożądanych zdarzeń klinicznych. Przykładowo, w przypadku naczyń krwionośnych problemem są reakcje zapalne, restenozy (nawroty zwężeń) oraz zakrzepice, natomiast w przypadku stentów tchawiczych jest to ziarninowanie wywołane obecnością ciała obcego, skłonność do ich przemieszczania się oraz problemy związane z nieprawidłową sekrecją wydzieliny drzewa oskrzelowego.

W związku z powyższym, niezwykle obiecujące rozwiązanie stanowią systemy chirurgiczne wykonane z materiału bioresorbowalnego, który ulega całkowitemu rozpuszczeniu w leczonym segmencie, eliminując tym samym ryzyko tzw. późnych zdarzeń klinicznych i umożliwiając dalsze postępowanie medyczne. Takie właściwości posiada badany w projekcie MEMSTENT terpolimer poli(L-laktyd-glikolid-trimetylowęglan).

Zespół badawczy Instytutu Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych ATH, współpracując w interdyscyplinarnym gronie specjalistów z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, Śląskiego Uniwersytetu Medycznego oraz Politechniki Wrocławskiej, podjął się zadania charakterystyki ukształtowania struktury nadcząsteczkowej badanego terpolimeru, w zależności od warunków syntezy, opisu przebudowy tej struktury w procesie biodegradacji oraz określenia strukturalnych uwarunkowań zjawiska pamięci kształtu.

Badania syntezy [60] materiału, obejmujące m.in. eksperymenty w zakresie zmiany udziału poszczególnych komonomerów, rodzaju stosowanych surowców i parametrów reakcji polimeryzacji, były prowadzone w CMPW PAN w Zabrze. Dla serii zsyntezowanych próbek w Akademii Techniczno-Humanistycznej wykonano kompleksowe badania kalorymetryczne i dyfrakcyjne, w celu opisu struktury oraz określenia parametrów przetwórczych [K77].

W toku badań DSC wykazano m.in., iż wszystkie zsyntezowane wariantowo próbki są termicznie stabilne do temp. nieco ponad 200°C, co ma pierwszoplanowe znaczenie z punktu widzenia postulowanej metody przetwarzania badanego materiału SMP do postaci stentów, czy klamer, metodą wtrysku. Zarówno badania kalorymetryczne, jak i dyfrakcyjne ujawniły 2-fazowy charakter struktury terpolimeru. W obszarze temperaturowym przejścia szklistego na krzywych DSC występuje bardzo wyraźny pik relaksacji entalpii świadczący o samorzutnym porządkowaniu struktury w czasie, w obrębie fazy amorficznej. Pojawia się też słaby efekt endotermiczny w przedziale temperatur 110–130°C. Z kolei na krzywych WAXS widoczne są piki dyfrakcyjne dla kątów ugięcia 2θ : 12,5° i 16° wskazujące na występowanie krystalitów α -PLA, utworzonych przez część laktydylowych sekwencji łańcuchów (L-La)-GI-TMC. Krystality te zlokalizowane są w obrębie bloków, występowanie których zostało potwierdzone w badaniach NMR [K162]. Wyznaczony stopień krystaliczności, dla próbek terpolimeru w postaci poreakcyjnej (rys. 6a), mieści się w zakresie 2,9–6,5%, w zależności od wielkości udziału komonomeru laktydowego. W toku

późniejszych badań WAXS, przeprowadzonych dla terpolimeru przetworzonego w postaci tentów, bądź klamer chirurgicznych (rys. 6b, c), ustalono, że wartość stopnia krystaliczności jest ponadto silnie uzależniona od warunków termicznego przetwarzania (przy zbyt szybkim przechładzaniu stopu, laktyd nie krystalizuje).



Rys. 6. Bioresorbowalny terpolimer poli(L-laktyd-glikolid-trimetylowęglan) wykazujący właściwość pamięci kształtu, odpowiednio:
a) w postaci poreakcyjnej,
b) przetworzony w postaci klamry chirurgicznej,
c) przetworzony w postaci stentu tchawiczego.

Dyfraktogramy SAXS dla wszystkich badanych próbek mają postać gładkich krzywych dyfuzyjnego rozpraszania. Wynika stąd wniosek, że stanowią one obraz dyfrakcyjny jednorodnego, nieuporządkowanego układu dwufazowego w postaci bloków laktydowych zawierających krystality α -PLA (których obecność wykazano w oparciu o wyniki badań WAXS i DSC), zdyspergowanych izotropowo (bloki nie tworzą nadstruktury) w amorficznej matrycy, utworzonej przez skłębione łańcuchy (L-La)-GL-TMC. W związku z przedstawionymi wynikami badań strukturalnych, przyjęto hipotezę, według której wspomniane wyżej bloki laktydowe stanowią węzły „quasi sieci” istniejącej w strukturze badanego terpolimeru SMP, umożliwiając rewersyjność odkształceń pod wpływem bodźca termicznego, czyli warunkując zachodzenie zjawiska pamięci kształtu [K82]. W dalszej części badań przetestowano zachowanie się tej struktury, pod wpływem zróżnicowanych warunków przetwarzania termicznego próbek SMP. Ustalono, iż możliwe jest odpowiednie dobranie zarówno: temperatury przetwarzania terpolimeru do określonego systemu chirurgicznego, jak również szybkości schładzania formy wtryskowej, umożliwiające wytworzenie w strukturze krystalitów α -PLA, w ilości warunkującej odpowiednią sztywność bloków laktydowych. Sztywność ta determinuje z kolei podstawowe parametry zjawiska pamięci kształtu – czas i siłę powrotu ze stanu tymczasowego (odkształconego) do permanentnego (zapamiętanego).

Jak wspomniano na wstępie, obie prezentowane w tym rozdziale opracowania publikacje, dotyczą badań procesu biodegradacji terpolimeru poli(L-laktyd-glikolid-trimetylowęglan), prowadzonej odpowiednio: w warunkach *in vitro* [B9] oraz *in vivo* [B7].

Badania procesu biodegradacji materiałów przeznaczonych do wytwarzania systemów chirurgicznych są niezwykle istotne. Z uwagi na spełnianie konkretnej funkcji terapeutycznej, każdy system musi charakteryzować się określoną wytrzymałością na działanie sił mechanicznych. Z uwagi na zachodzący w czasie proces biodegradacji wytrzymałość ta będzie się zmniejszać. Zatem w każdym przypadku konieczne jest określenie niezbędnego okresu terapeutycznego, w którym stent, czy klamra, muszą wykazywać stabilność

parametrów mechanicznych. W przypadku stentu tchawiczego (pierwszoplanowy cel aplikacyjny badanego terpolimeru SMP) zakłada się, że projektowany stent powinien zapewnić maksymalne podparcie w okresie pierwszych 6–8 tygodni od implantacji. Po tym czasie, z uwagi na stopniową utratę masy stentu w mechanizmie degradacji polimeru, dochodzić będzie do stopniowej utraty siły radialnej i wytrzymałości. Przyjmuje się jednak, że zachodzące w tym okresie procesy gojenia i przebudowy ściany tchawicy umożliwią stabilizację jej średnicy. Istotne jest również, aby proces degradacji nie przebiegał zbyt intensywnie ponieważ może to teoretycznie spowodować wystąpienie reakcji zapalnej w ścianie tchawicy.

Badania przedstawione w pracy [B9] dotyczyły klamer chirurgicznych wytworzonych w temperaturze 130°C, z terpolimeru poli(L-laktyd-glikolid-trimetylowęglan) o następującym udziale jednostek monomerycznych:

- 68,6% jednostek laktydylowych,
- 12,4% jednostek glikolidylowych,
- 19,0% jednostek węglanowych.

Klamry poddano procesowi degradacji w warunkach *in vitro*, w temperaturze 39°C, symulującej warunki organizmu świni, w roztworze buforu fosforanowego o pH = 7,4. Degradację prowadzono w okresie 18 tygodni, w warunkach ciągłego wytrząsania (co tydzień bufor wymieniano i uzupełniano świeżym).

W obrazie dyfrakcyjnym WAXS badane klamry przed procesem biodegradacji są praktycznie amorficzne. Na dyfraktogramie nie obserwuje się w zasadzie żadnych efektów interferencyjnych od struktur uporządkowanych na poziomie atomowym, za wyjątkiem bardzo słabego, rozmytego piku dla kąta $2\theta \approx 12,5^\circ$. Pik ten, jak pokazały dalsze badania, związany jest z porządkiem się segmentów polilaktydowych [B9 rys. 7]. Struktura nadcząsteczkowa klamer nie ulega zmianie w ciągu 8 kolejnych tygodni degradacji. Wyraźną zmianę obrazu dyfrakcyjnego, a tym samym badanej struktury, obserwuje się dopiero po 10 tygodniach prowadzenia procesu. Na krzywej WAXS widoczne są już wyraźne piki dla kątów ugięcia $2\theta \approx 12,5^\circ$ i $2\theta \approx 16^\circ$. Wydłużanie czasu biodegradacji powoduje dalszą ewolucję zmian struktury nadcząsteczkowej badanych klamer, w kierunku wykształcania się struktury krystalicznej, która po 18 tygodniach jest w pełni uformowana [B9 rys. 8]. Na podstawie położenia pików obserwowanych na dyfraktogramie, jednoznacznie zidentyfikowano utworzoną strukturę krystaliczną, jako odmianę krystalograficzną α -PLA.

Pełne potwierdzenie, ujawnionego w badaniach dyfrakcyjnych WAXS, wyraźnego rozdziału okresu prowadzenia biodegradacji na 2 różne przedziały czasowe, uzyskano w toku przeprowadzonych badań termogravimetrycznych. Analiza przebiegu krzywych dTG wykazuje praktycznie niezmienną wartość położenia (w granicach 2°C) temperaturowego maksimum, odpowiadającego największej szybkości ubytku masy, w okresie obejmującym pierwsze 8 tygodni biodegradacji. W drugim okresie temperatura ww. maksimum na krzywych dTG zmniejsza się radykalnie o 80°C.

Wyjaśnienie przyczyny wystąpienia, wykazanego w badaniach WAXS i TGA, wyraźnego podziału okresu biodegradacji prowadzonej w warunkach *in vitro* na 2 etapy czasowe, przyniosło zastosowanie różnicowej kalorymetrii skaningowej. Na podstawie

analizy krzywych DSC stwierdzono systematyczne obniżanie się temperatury zeszklenia (T_g) wraz z postępem biodegradacji [B9 rys. 4]. Przy czym, po 10 tygodniach inkubacji, T_g terpolimeru osiąga wartość niższą niż temperatura środowiska. To właśnie jest bezpośrednią przyczyną wystąpienia diskutowanego podziału. Drugi etap procesu biodegradacji prowadzony jest już powyżej T_g badanego terpolimeru, czyli w jego stanie lepkosprężystym. Z jednej strony, skutkuje to zwiększeniem mobilności makrocząsteczek, wyrażające się wzrostem uporządkowania struktury w obrębie bloków polilaktydowych. Stopień krystaliczności rośnie od wartości 34% po 10 tygodniach degradacji do niemal 62% po 18 tygodniach. Z drugiej strony, obserwujemy zwiększenie dynamiki procesu biodegradacji na skutek hydrolizy obszarów amorficznych terpolimeru z dużym udziałem trimetylowęglanowych sekwencji łańcuchów (L-La)-GI-TMC. Dla uzyskania pełniejszego obrazu zmian zachodzących w trakcie badanej biodegradacji w warunkach *in vitro*, warto w tym miejscu dodać, że opisanej wyżej transformacji nanostruktury, towarzyszą określone zmiany w skali makroskopowej. Wyrażają się one zwiększaniem się ubytku masy polimeru oraz towarzyszącej temu erozji i defragmentacji tworzywa zobrazowanej na zdjęciach SEM [B9 rys. 2].

W pracy [B7] przedstawione zostały wyniki badań strukturalnych, przeprowadzonych dla próbek terpolimeru SMP wszczepionych do ciała świni. Badany terpolimer został przetworzony z postaci poreakcyjnej, analogicznie jak w omówionej wyżej pracy [B9]. Materiał przed implantacją poddano sterylizacji wiązką elektronów, o dawce 25 kGy. Próbkę implantowano podskórną, a następnie po określonym czasie reimplantowano do ponownych badań strukturalnych. Zgodnie z przyjętą metodyką badań, wszystkie świny, którym implantowano polimer oraz wszystkie miejsca wszczepu były porównywalne jakościowo, stąd też jedynym parametrem, który miał wpływ na charakterystykę i właściwości badanych próbek był czas implantacji. Proces biodegradacji w warunkach *in vivo* badany był w przedziale czasu 0–10 tygodni. W dłuższym okresie sam zabieg reimplantacji i ponowne badania strukturalne stały się niewykonalne, z uwagi na daleko posuniętą erozję i defragmentację próbek. Po 10 tygodniach biodegradacji możliwe było pozyskanie jedynie ok. 10%_{wag.} materiału wszczepianego. Najkrócej rzecz ujmując należy stwierdzić, że wyniki badań kalorymetrycznych, dyfrakcyjnych i mikroskopowych, przeprowadzone na materiale po reimplantacji, w pełni potwierdziły opis transformacji nanostruktury terpolimeru, przedstawiony szczegółowo w trakcie omawiania publikacji [B9]. Oczywiście z uwagi na wskazane wyżej ograniczenie czasowe (do 10 tygodni), możliwości monitorowania dalszego przebiegu biodegradacji w warunkach *in vivo*, transformacja struktury na poziomie nadcząsteczkowym ograniczyła się w tym przypadku do pierwszego etapu wyróżnionego w pracy [B9]. Zatem można stwierdzić, że prowadząc symulację biodegradacji poprzez eksperyment *in vitro* możliwe stało się opisanie transformacji struktury w dalszym stadium zaawansowania procesu, niż jest to możliwe w warunkach rzeczywistego układu biologicznego.

Transformację nanostruktury terpolimeru poli(L-laktyd-glikolid-trimetylowęglan) pod wpływem biodegradacji, w pracach [B7] i [B9] przedstawiono jedynie w oparciu o wyniki badań mikroskopowych, termicznych i dyfrakcyjnych. Publikacje te nie obejmowały,

zrealizowanych również w ramach projektu MEMSTENT, badań procesu biodegradacji przy użyciu metod GPC, FTIR oraz NMR [K162] i dlatego nie będą one tutaj dyskutowane.

Podsumowując powyższe rozważania w szerszym kontekście należy stwierdzić, że w wyniku podjętych badań, których efektem m.in. są również omówione wyżej prace [B7] i [B9], wytworzono biodegradowalny i biozgodny terpolimer, wykazujący właściwość pamięci kształtu w zakresie temperatur ciała ludzkiego. Scharakteryzowano nanostrukturę materiału i opisano jej transformację pod wpływem biodegradacji. Określono również wszystkie parametry przetwórcze do postaci stentu tchawiczego lub klamry chirurgicznej. Zaprojektowano również system wprowadzania stentu, który jest obecnie w fazie procedury patentowej. Wykorzystanie zdobytej wiedzy i doświadczeń w tym zakresie pozwoli na opracowanie technologii wytwarzania nowych, w skali światowej, systemów chirurgicznych, szczególnie przydatnych w chirurgii małoinwazyjnej.

Podsumowanie

Wieloletnie doświadczenie w badaniach technologicznych habilitanta, połączone z wiedzą oraz umiejętnościami w zakresie prowadzenia i opracowywania wyników badań termicznych oraz dyfrakcyjnych, zaowocowały powstaniem szeregu prac opublikowanych w czasopiśmie o międzynarodowej cyrkulacji. Wybrane spośród nich zostały przedstawione jako jednotematyczny cykl publikacji zatytułowany: *„Formowanie oraz wybrane aspekty nanostruktury włóknotwórczych materiałów polimerowych w oparciu o badania termiczne i dyfrakcyjne”*, będący podstawą postępowania habilitacyjnego.

Wśród zaprezentowanych w nim zagadnień, do najważniejszych osiągnięć, stanowiących elementy nowości naukowej w zakresie technologii, jak również metodyki badań, należy zaliczyć:

- i. Opis ukształtowania struktury nadcząsteczkowej włókien alginianowych i pokazanie jej relacji do parametrów technologicznych formowania oraz do właściwości włókien. Zbudowanie uogólnionego modelu struktury.
- ii. Określenie parametrów technologicznych procesu wytwarzania resorbowalnych stentów naczyniowych oraz klamer chirurgicznych z terpolimeru poli(L-laktyd-glikolid-trimetylowęglan), posiadającego właściwość pamięci kształtu. Charakterystyka ich nanostruktury z opisem jej transformacji w procesie biodegradacji.
- iii. Otrzymanie oraz analiza struktury częściowo biodegradowalnych włókien iPP/PLA w pełnym zakresie zmian stężeń składników układu.
- iv. Wytworzenie włókien polipropylenowych o ultra wysokiej wytrzymałości, modyfikowanych wielościennymi nanorurkami węglowymi oraz charakterystyka ich struktury na poziomie nadcząsteczkowym.
- v. Opracowanie modyfikacji trudnozapalnej włókien poliestrowych PET w oparciu o analogiczną do barwienia metodę kąpielową, przy wykorzystaniu ekologicznego antypirenu w postaci szkła wodnego. Podanie strukturalnego uwarunkowania aplikacji.

Zastosowanie analizy przebiegu krzywych dTG do precyzyjnego określenia efektywności działania uniepalniacza.

- vi. Wytworzenie włókien polipropylenowych i poliamidowych (PA6) modyfikowanych organofilizowanym montmorylonitem. Nowatorskie zastosowanie 2-wymiarowej spektroskopii korelacyjnej FTIR do analizy struktury nadcząsteczkowej włókien PA6/MMT Cloisite®15A.
- vii. Ilościowy opis transformacji struktury krystalicznej włókien polipropylenowych POY w procesie technologicznym teksturowania w oparciu o wyniki badań kalorymetrycznych DSC z wykorzystaniem tzw. metody ekstrapolacji ze stopu.

Bibliografia

- [1] A.M. Hindeleh, D.J. Johnson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4**, (1971), 259
- [2] H.H. Rosenbrock, S. Storey, *Computational Techniques for Chemical Engineers*, Pergamon Press 1966
- [3] M. Rabiej, *Polimery* **48**, (2003), 288
- [4] M. Rabiej, *Fibres Text. East. Eur.* **11(5)**, (2003), 83-90
- [5] L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Wiley, New York 1969
- [6] A. Guinier, G. Fournet, *Small-angle scattering on X-rays*, Wiley, New York 1995
- [7] G. Porod, *Acta Phys. Austriaca* **2**, (1948), 133
- [8] O. Kratky, *J. Polym. Sci.* **3**, (1948), 195
- [9] C.G. Vonk, G. Kortleve, *Koll. Z.Z. Polym.* **220**, (1967), 19
- [10] W. Ruland, *J. Appl. Cryst.* **4**, (1971), 70
- [11] G.R. Strobl, *Koll. Z.Z. Polym.* **250**, (1972), 1039
- [12] O. Glatter, *J. Appl. Cryst.* **10**, (1977), 415
- [13] A. Włochowicz, J. Janicki, *Cz. Ślusarczyk, Compos. Interface.* **5**, (1997), 1
- [14] J. Janicki, A. Włochowicz, *Journal de Phys.* **3**, (1993), 21
- [15] A. Włochowicz, J. Janicki, *Acta Polym.* **41**, (1990), 159
- [16] *Cz. Ślusarczyk, J. Alloy. Compd.* **382**, (2004), 68
- [17] S. Rabiej, *Zastosowanie metody SAXS w badaniach struktury nadcząsteczkowej polimerów semikrystalicznych*, Wyd. ATH, Bielsko-Biała 2009
- [18] E. Turi (ed.), *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, London 1997
- [19] M. Dole, *J. Polym. Sci. Part C*, **18**, (1967), 57
- [20] V.B.F. Mathot, *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Hanser Publishers, München 1994
- [21] O. Smidsrod and G. Skjak-Braek, *Trends Biotechnol.* **8**, (1990), 71
- [22] D. Fanuci, J. Seese, *Ostomy Wound Manag.* **37**, (1991), 16
- [23] O. Smidsrod and K.I. Draget, *Carbohydr. Eur.* **14**, (1996), 6
- [24] G. Skjak-Braek, T. Espevik, *Carbohydr. Eur.* **14**, (1996), 19
- [25] T. Mikołajczyk, *Fibres Text. East. Eur.* **9**, (2001), 20
- [26] H. Struszczyk, *Alginate and Chitosan Fibers for Medical Uses*, in: N. Weston, F.T. Wallenberger (ed.), *Natural Fibers, Plastics and Composites*, Kluwer Academic Publishers, USA 2004
- [27] Pat. europ. WO 94/17227, (1992)
- [28] Pat. US6080420, (2000)
- [29] E.D.T. Atkins, I.A. Nieduszinski, W. Mackie, K.D. Parker and E.D. Smolko, *Biopolymers* **12**, (1973), 1865
- [30] J. Aqvist, *J. Phys. Chem.* **94**, (1990), 8021
- [31] Y. Qin, C. Agboh, X. Wang, K. Gilding, *Alginate fibres and dressings*, The Textile Institute's 77th World Conference, Proceedings vol. 1(2), 407-413, Tampere (Finland), May 21-24, 1996
- [32] Pat. 0 072 680, (1982), Courtoolds Ltd.
- [33] Pat. europ. WO 89/12471 (1989)

- [34] S. Arnott, W. Bian, R. Chandrasekaran, B.R. Manis, *Fibre Diffraction Review* **9**, (2000), 44
- [35] M. Boguń, T. Mikołajczyk, S. Rabiej, *J. Appl. Polym. Sci.* **114**, (2009), 70
- [36] M. Boguń, S. Rabiej, *Polym. Compos.* **31**, (2010), 1321
- [37] J. Karger-Kocsis (ed.), *Polypropylene. An A-Z reference*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1999
- [38] G. Kister, G. Cassanas, M. Vert, *Polymer* **39**, (2003), 267
- [39] J. Broda, *J. Appl. Polym. Sci.* **89**, (2003), 3364
- [40] W. Stocker, M. Shumacher, S. Graff, A. Thierry, J. C. Wittman, B. Lotz, *Macromolecules* **31**, (1998), 807
- [41] C. Mathieu, A. Thierry, J.C. Wittman, B. Lotz, *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.* **40**, (2002), 2504
- [42] A. Marcincin, M. Hricova, A. Ujhelyiova, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* **64**, (2014), 012004
- [43] Y. Gao, G. Zong, H. Bai, Q. Fu, *Chinese J. Polym. Sci.* **2**, (2014), 245
- [44] T. Soitong, J. Pumchusak, *J. Mat. Sci.* **46**, (2011), 1697
- [45] A. Todo, T. Haschimoto, H. Kwai; *J. Appl. Cryst.* **11**, (1978), 558
- [46] <http://www.utk.edu/~athas> (2009-05-28)
- [47] B. Wunderlich, *Pure Appl. Chem.* **67**, (1995), 1019
- [48] V.B.F. Mathot, *Thermochim. Acta* **335**, (2000), 1
- [49] D.Q. Chen, Y.Z. Wang, X.P. Hu, D.Y. Wang, M.H. Qu, B. Yang, *Polym. Degrad. Stab.* **88**, (2005), 349
- [50] J. Zhang, Q. Ji, Y. Xia, Q. Kong, *Polym. Degrad. Stab.* **95**, (2010), 1211
- [51] N. Didane, S. Giraud, E. Devaux, G. Lemort, *Polym. Degrad. Stab.* **97**, (2012), 879
- [52] G. Fei, Y. Liu, Q. Wang, *Polym. Degrad. Stab.* **93**, (2008), 1351
- [53] G. Janowska, P. Rybiński and R. Jantas, *J Therm Anal. Cal.* **87(2)**, (2007), 511
- [54] M. Lewin, *Polym. Degrad. Stab.* **88**, (2005),13
- [55] J. Cho, D.R. Paul, *Polymer* **42**, (2001), 1083
- [56] D.M. Lincoln, R.A. Vaia, Z.G. Wang, B.S. Hsiao, R. Krishnamoorti, *Polymer* **42**, (2001), 9975
- [57] I. Noda, Y. Ozaki, *Two-dimensional correlation spectroscopy - application in vibrational and optical spectroscopy*, John Wiley and Sons, 2005
- [58] I. Noda, *J. Mol. Struct.* **974**, (2010), 3
- [59] S.S. Venkatraman, L.P. Tan, J.F.D. Joso, Y.C.F. Boey, X. Wang, *Biomaterials* **27**, (2006), 1573
- [60] E. Zini, M. Scandola, P. Dobrzyński, J. Kasperczyk, M. Bero, *Biomacromolecules* **8**, (2007), 3661

Numeracja cytowanych w opracowaniu publikacji i materiałów konferencyjnych współautorstwa habilitanta odwołuje się do Załącznika nr 6.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

5. a) Staże w zagranicznych ośrodkach naukowych

Obecnie moja działalność dydaktyczna, z przyczyn bezpośrednio ode mnie niezależnych, w dużym stopniu związana jest z prowadzeniem zajęć z przedmiotów związanych z gospodarką energetyczną oraz projektowaniem instalacji budowlanych w zakresie systemów grzewczych. Ponieważ obszar moich zainteresowań badawczych, co wynika chociażby z lektury przedstawionej rozprawy habilitacyjnej, jest zasadniczo inny, staję przed koniecznością stałego samokształcenia i pogłębiania wiedzy przekazywanej studentom. Implikuje to różnorodne formy aktywności (udział w szkoleniach i konferencjach) oraz działania organizacyjne z mojej strony. Jednym z takich działań jest również staż odbyty w VSB-Technical University of Ostrava (Faculty of Mining and Geology, Institute of Geological Engineering) – 1–12.04.2014. Obejmował on wygłoszenie wykładów z zakresu efektywności energetycznej. W programie wykładów znalazły się m.in: energia geotermalna i inne alternatywne źródła energii.

5. b) Wyróżnienia wynikające z prowadzenia badań naukowych

- nagrody Prorektora Politechniki Łódzkiej w latach od 1993 do 1999,
- nagrody Rektora Akademii Techniczno-Humanistycznej w latach od 2001 do 2004 oraz od 2007 do 2009,
- nagroda Rektora Akademii Techniczno-Humanistycznej za okres: 2010–2013.

5. c) Działalność recenzencka

Wykonałem recenzje co najmniej kilku manuskryptów z Listy Filadelfijskiej (aktualnie nie jestem w stanie podać ich dokładnej liczby; w 2015 roku – 2 manuskrypty), do wymienionych niżej czasopism:

- Polymer Composites,
- Fibres & Textiles in Eastern Europe,
- Polimery,
- Food Chemistry.

5. d) Udział w projektach badawczych

Po uzyskaniu doktoratu brałem (bądź aktualnie biorę) udział w realizacji 2 międzynarodowych i 17 krajowych projektów badawczych.

Projekty międzynarodowe:

1. Projekt BIOCELSOL „*Biotechnological process for manufacturing cellulosic products with added value*”, realizowany w ramach 6 PR Unii Europejskiej, termin realizacji: 01.04.2004 – 31.03.2007, wykonawca.
2. Projekt Era IB2 ELMO „*Novel carbohydrate modifying enzymes for fibre modification*”, realizowany ze środków NCBiR, ERA-NET-IB/ELMO/08/2014, termin realizacji: 01.03.2014 – 28.02.2017, wykonawca.

Projekty krajowe:

1. Projekt badawczy Nr 7 T08E 009 17 „*Badanie struktury celulozy bakteryjnej*”, termin realizacji: 01.08.1999 – 31.03.2002, wykonawca.
2. Projekt badawczy Nr 7 T08E 027 20 „*Morfologia i własności termiczne jednorodnych kopolimerów etylenowo-1-alkenowych*”, 01.04.2001 – 30.09.2003, wykonawca.
3. Projekt badawczy Nr 7 T08E 069 18 „*Struktura włókien polipropylenowych formowanych z dodatkiem środków nukleujących*”, termin realizacji: 01.01.2000 – 30.06.2002, główny wykonawca 1.
4. Projekt badawczy Nr 7 T08E 070 18 „*Badania struktury nadcząsteczkowej i własności mechanicznych folii polisiloksanouretanomocznikowych*”, termin realizacji: 01.01.2000 – 31.12.2002, wykonawca.

5. Projekt badawczy Nr 4T08E 077 25 „*Włókna polipropylenowe modyfikowane kopoliestrem-ocena struktury nadcząsteczkowej*”, termin realizacji: 2003 – 2005.
6. Projekt badawczy Nr 4 T08E 075 25 „*Trudnozapalne włókna polipropylenowe*”, termin realizacji: 25.11.2003 – 24.05.2006, wykonawca.
7. Projekt badawczy zamawiany Nr PBZ-KBN-095/T08/2003 „*Włóknotwórcze nanokompozyty molekularne z PP, PA 6 i HDPE z oligomerami ciekłokrystalicznymi do specjalnych zastosowań*”, termin realizacji: 2003 – 2006.
8. Projekt badawczy Nr 4 T08E 082 25 „*Włókna alginianowe do celów medycznych*”, termin realizacji: 01.11.2003 – 30.09.2006, kierownik.
9. Projekt badawczy Nr 3T08E 014 26 „*Struktura nadcząsteczkowa i wybrane właściwości włókien z modyfikowanych kopoliamidów*”, termin realizacji: 2004 – 2006.
10. Projekt badawczy Nr 3 T08E 086 28 „*Aerodynamiczne formowanie włókien z supercienkich włókien ze stopionych polimerów*”, termin realizacji: 2005 – 2008, wykonawca.
11. Projekt POL-POSTDOK III Nr PBZ/MNiSW/07/2006/53 „*Opracowanie technologii wytwarzania modyfikowanych hydroksyapatytem włókien węglowych przeznaczonych na podłoża dla inżynierii tkankowej*”, termin realizacji: 20.06.2007 – 19.06.2010.
12. Projekt badawczy Nr N N508 469034 „*Rola metastabilnej formy β w procesie (re)krystalizacji i topnienia poliamidu 6: synchrotronowe badania w czasie rzeczywistym*”, termin realizacji: 02.06.2008 – 01.05.2011, wykonawca.
13. Projekt 0342/T02/2010/70 Iuventus Plus „*Badania in vitro i in vivo włóknistych podłoży dla inżynierii tkankowej kości*”, termin realizacji: 13.12.2010 – 31.12.2011.
14. Projekt badawczy Nr N N507 550938 „*Biomimetyczne resorbowalne podłoża modyfikowane hydroksyapatytem dla inżynierii tkankowej kości*”, termin realizacji: 09.04.2010 – 08.04.2013, wykonawca.

Projekty krajowe realizowane przez Akademię Techniczno-Humanistyczną – jako partnera – w ramach konsorcjów badawczych:

15. Projekt badawczy zamawiany Nr PBZ/BZC/1/2008 „*Biodegradowalne kompozyty włókninowe do celów filtracyjnych*”, termin realizacji: 01.01.2008 – 10.12.2010, wykonawca.
16. Projekt kluczowy BIOGRATEX „*Biodegradowalne wyroby włókniste*”, realizowany ze środków Unii Europejskiej w ramach programu „Innowacyjna Gospodarka”, nr umowy o dofinansowanie: POIG.01.03.01-10-007/08, termin realizacji: 17.11.2008 – 28.02.2014, wykonawca.
17. Projekt rozwojowy MEMSTENT „*Polimerowe chirurgiczne systemy resorbowalne z pamięcią kształtu*”, realizowany ze środków Unii Europejskiej w ramach programu „Innowacyjna Gospodarka”, nr umowy o dofinansowanie: POIG.01.03.01-00-123/08-03, termin realizacji: 01.04.2009 – 30.09.2013, pełnomocnik kierownika projektu.

Szczegółowe dane dotyczące składu konsorcjów, w projektach realizowanych przez ATH jako partnera (oba projekty międzynarodowe i trzy krajowe), zamieszczono w pkt. III E Załącznika nr 6.

5. e) Publikacje

- Całkowita liczba publikacji: **60 (53 po doktoracie)**.
- W bazie Journal Citation Reports (JCR): **19 (17 po doktoracie)**.
- współautorstwo rozdziału w monografii: „*Wytwarzanie włókien ze stopu termoplastycznej celulozy*”, I. Krucińska (red.), „*Biodegradowalne wyroby włókniste*”, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2014, 88–109.
- Ogólna liczba cytowań: **75**.
- Liczba cytowań bez autocytowań: **70**.
z czego jedna praca była cytowana 17 razy, a dwie 10 razy.
- Indeks Hirscha: **h = 6**.
- Sumaryczny *impact factor*: **19,680**.
- Łączna ilość punktów MNiSW: **496**.

Stan na dzień 15.08.2016 r., według bazy ISI Web of Science.
Wykaz wszystkich publikacji jest zawarty w Załączniku nr 6.

5. f) Uczestnictwo w konferencjach naukowych

Organizacja konferencji:

Od kilku lat Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska ATH, wspólnie z Polskim Stowarzyszeniem Geosyntetycznym oraz Stowarzyszeniem Producentów Geotekstyliów, organizują cykliczną konferencję naukowo-techniczną poświęconą zastosowaniom geosyntetyków, a w szczególności geotekstyliów, w budownictwie i inżynierii środowiska. Wielokrotnie brałem udział w tej konferencji prezentując moje badania z obszaru szeroko rozumianego recyklingu materiałów polimerowych. W 2015 roku poszerzono jej formułę i zmieniono nazwę: Konferencja Naukowo-Techniczna BGL Budownictwo Geosyntetyki Logistyka „Szkola metod projektowania obiektów inżynierskich z zastosowaniem geotekstyliów”. Pierwsza edycja odbyła się w dniach: 18–20.11.2015 w Ustroniu. Wchodziłem w skład komitetu organizacyjnego tej konferencji.

Referaty wygłoszone samodzielnie:

- **J. Fabia**, 1999, *Zmiany konduktywności termoplastycznych kompozytów przewodzących PP/PANi pod wpływem dodatku kompatybilizatora*, Konferencja Naukowa z okazji 30-lecia Filii Politechniki Łódzkiej w Bielsku-Białej.

- **J. Fabia**, A. Włochowicz, H. Struszczyk, Cz. Ślusarczyk, 2000, *Supermolecular structure of PP-POY filament modified with elastomers*, The First Central European Conference on Fibre-Grade Polymers, Chemical Fibres and Special Textiles, Łódź.
- **J. Fabia**, 2008, *Wdrażanie systemu certyfikacji energetycznej budynków w Polsce, w myśl dyrektywy EPHB*, XV Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Zapobieganie zanieczyszczeniu, przekształcaniu i degradacji środowiska”, Szczyrk.
- J. Janicki, **J. Fabia**, Cz. Ślusarczyk, 2009, *Transformation of nanostructure of PP/PLA fibres under the influence of degradation process*, World Textile Conference AUTEX 2009, Cesme-Izmir.
- M. Rom, J. Janicki, **J. Fabia**, J. Grzybowska-Pietras, Z. Lewandowski, 2010, *Physicochemical properties of PLA melt-blown nonwovens*, 6th Central European Conference on Fibre-Grade Polymers, Chemical Fibres and Special Textiles CEC 2010, Bratislava.
- **J. Fabia**, Cz. Ślusarczyk, J. Janicki, M. Rom, J. Kasperczyk, P. Dobrzyński, 2013, *Polimerowe systemy chirurgiczne z pamięcią kształtu: badania procesu degradacji w warunkach in vitro*, Konferencja naukowa „Polimery z pamięcią kształtu w medycynie i farmacji”, Targanice k. Andrychowa.

6. Przebieg pracy naukowej

6. a) Okres przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

Studia magisterskie odbyłem w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie w Instytucie Energochemii Węgla i Fizykochemii Sorbentów, gdzie w 1989 roku uzyskałem dyplom mgr inż. chemika, pisząc pracę magisterską z zakresu materiałów węglowo-grafitowych dla elektrometalurgii, zatytułowaną: „*Wpływ parametrów technologicznych prasowania mas elektrodowych na jakość elektrod testowych*”. Za wyniki w nauce osiągnięte w trakcie studiów byłem wyróżniony kolejno: brązową, srebrną i złotą odznaką Stanisława Staszica, przyznawaną przez Rektora najlepszym studentom Akademii. Po ukończeniu studiów otrzymałem nagrodę Prezesa Rady Ministrów i wpis do albumu utalentowanych absolwentów polskich uczelni rocznika 1989.

Z uwagi na tematykę badawczą dotyczącą węglowych materiałów włóknistych, realizowaną w tamtym czasie w Filii Politechniki Łódzkiej w Bielsku-Białej przez zespół badawczy skupiony wokół prof. Andrzeja Włochowicza i dr inż. Włodzimierza Mikołajczyka, plany współpracy w tym zakresie z AGH oraz moje rodzinne związki z Podbeskidziem, wiosną 1990 roku podjąłem pracę w Instytucie Włókienniczym Filii PŁ w Bielsku-Białej na etacie inżyniersko-technicznym. Moje obowiązki związane były wówczas z prowadzeniem badań w ramach projektu badawczo-rozwojowego realizowanego wspólnie z Politechniką Wrocławską i Głównym Instytutem Górnictwa w Katowicach, dotyczącym opracowania technologii wytwarzania włókien węglowych z paków. Następnie przez długi czas w ramach zespołu, w którym pracowałem, zajmowałem się wytwarzaniem włókien z różnych mieszanin polimerowych. W tym czasie, głównie pod kierunkiem dr inż. W. Mikołajczyka, zyskałem

możliwość poznania zupełnie nowej dla mnie dziedziny wiedzy i praktyki inżynierskiej, związanej z technologią włókien chemicznych. Od października 1991 r. podjąłem prowadzenie zajęć dydaktycznych w tym zakresie, najpierw u boku prof. Henryka Struszczyka, a później prof. ATH Zbigniewa Lewandowskiego. Dydaktykę tą kontynuuję do dnia dzisiejszego.

Równocześnie od początku lat 90-tych podjąłem badania z zakresu analizy termicznej materiałów, głównie polimerowych materiałów włóknotwórczych. Z tą tematyką badawczą związany jestem również do chwili obecnej. Podjęcie badań z obszaru szeroko pojętej analizy termicznej wiązało się z przejściem opieki nad Pracownią Analizy Termicznej Filii PŁ, a później ATH.

Po reorganizacji związanej z likwidacją zespołu Włókien Chemicznych przez pewien czas pracowałem w stworzonym przejściowo Zespole Chemii Fizycznej kierowanym przez prof. Mieczysława Łapkowskiego, a później przez prof. ATH Stefana Boryńca. Wiązało się to z faktem, iż w tym czasie rozpocząłem prowadzenie zajęć dydaktycznych z chemii fizycznej, głównie laboratoriów i ćwiczeń rachunkowych, które kontynuuję do dnia dzisiejszego. W tym też czasie, pod kierunkiem prof. A. Włochowicza, podjąłem wspólnie z dr Czesławem Ślusarczykiem i mgr inż. Ryszardem Fryczkowskim, obecnie profesorami ATH, badania mające na celu otrzymanie włókien przewodzących w oparciu o klasyczne termoplastyczne polimery włóknotwórcze, zawierających polianilinę i polifosforany, jako czynnik protonujący. Badania te były realizowane przez Filię Politechniki Łódzkiej w Bielsku-Białej w ramach projektu badawczego wspólnie z Politechniką Warszawską oraz Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych w Łodzi. Prace z tego zakresu, obejmujące głównie badania kalorymetryczne warunków przetwarzania oraz badania wpływu stosowanego kompatybilizatora na przewodnictwo i strukturę, prowadziłem aż do roku 2005. W ich wyniku powstały m.in. 2 publikacje w czasopismach z Listy Filadelfijskiej oraz inne prace i materiały prezentowane na konferencjach naukowych.

Przez kilka następnych lat pracowałem w Zakładzie Fizyki i Badań Strukturalnych, stworzonym i kierowanym przez prof. A. Włochowicza. Pracując w tym zakładzie realizowałem różnorodne prace i projekty badawcze z zakresu struktury nadcząsteczkowej, głównie włókien i polimerowych materiałów włóknotwórczych. W tym czasie współrealizowałem łącznie 7 projektów finansowanych ze środków KBN, których szczegółowe dane zamieszczono w Załączniku nr 6. Pracując w gronie specjalistów z zakresu badań strukturalnych polimerów, uważanych za jednych z najlepszych w kraju, zwłaszcza w zakresie dyfrakcyjnych badań małokątowych, miałem możliwość zyskania bogatych doświadczeń w tej dziedzinie. Tematyce badań strukturalnych poświęcona była także moja praca doktorska zatytułowana „*Struktura nadcząsteczkowa włókien polipropylenowych modyfikowanych elastomerami*”. Rozprawę będącą zwieńczeniem badań, dotyczących zastosowania nowych japońskich elastomerów hSBR Dynaron z grupy uwodornionych kauczuków butadienowo-styrenowych, obroniłem w listopadzie 2001 roku na Wydziale Inżynierii Włókienniczej i Ochrony Środowiska powstającej wówczas Akademii Techniczno-Humanistycznej. Z uwagi na wysoki poziom zaprezentowanych badań, na wniosek recenzentów, Rada Wydziału postanowiła wyróżnić pracę.

6. b) Okres po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Od stycznia 2002 r. do grudnia 2013 r. byłem zatrudniony w Instytucie Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych ATH na stanowisku adiunkta, a od stycznia 2014 r. przeszedłem na etat starszego wykładowcy.

Bezpośrednio po doktoracie kontynuowałem pracę w Zakładzie Fizyki i Badań Strukturalnych, prowadząc badania związane w znacznej mierze z realizacją grantów KBN, dotyczących struktury nadcząsteczkowej włókien alginianowych oraz wielokierunkowo modyfikowanych włókien polipropylenowych, w odniesieniu do parametrów technologicznych procesów przetwórczych. Badania te zostały opisane w części rozprawy habilitacyjnej.

Ponadto, w latach 2004–2007 uczestniczyłem w realizacji międzynarodowego projektu BIOCELSOL „*Biotechnological process for manufacturing cellulosic products with added value*”. Celem projektu było zbadanie możliwości wytwarzania włókien oraz folii z roztworów enzymatycznie modyfikowanej celulozy. Zadaniem ATH, jako partnera w projekcie, była charakterystyka struktury nadcząsteczkowej modyfikowanej celulozy, a następnie badanie nanostruktury produktów (głównie włókien i folii) otrzymywanych w wyniku jej przetworzenia. Badano m.in. stopień krystaliczności, a w przypadku włókien również ich orientację.

Wraz z powołaniem przez prof. Jarosława Janickiego Zakładu Materiałów Polimerowych, podjąłem współpracę w nowym zespole badawczym, w którym moja działalność badawcza jeszcze bardziej się zdynamizowała. Do chwili obecnej wziąłem udział w kilku poważnych projektach, z których, z uwagi na wielkość mojego zaangażowania badawczego i organizacyjnego, na pierwszym miejscu należy wymienić realizowany w okresie 2009–2013 projekt rozwojowy MEMSTENT „*Polimerowe chirurgiczne systemy resorbowalne z pamięcią kształtu*”. Przedsięwzięciu temu poświęciłem już sporo uwagi w rozprawie habilitacyjnej, stąd w tym miejscu nie będę już do niego wracał.

Niemalże w tym samym czasie, uczestniczyłem w realizacji projektu zamawianego „*Biodegradowalne kompozyty włókninowe do celów filtracyjnych*”. Głównym celem projektu było wytworzenie materiałów filtracyjnych do sprzętu AGD z termoplastycznych materiałów biodegradowalnych. W toku realizacji projektu wytworzono kompozytowe gradientowe materiały filtracyjne o wysokiej skuteczności filtracji na bazie polilaktydu. Zbadano właściwości włóknin wytworzonych techniką pneumatyczną i ich stabilność w określonych warunkach magazynowania. Ponadto poddano ocenie zmianę parametrów struktury nadcząsteczkowej przetworzonego we włókna PLA w funkcji czasu. Podjęto również kwestię możliwości wykorzystania wytworzonych włóknin pneumatycznych w charakterze podłoży w hodowlach komórkowych. Efektem prac badań zrealizowanych w ramach projektu, była m.in. publikacja w czasopiśmie *Engineering of Biomaterials = Inżynieria Biomateriałów* **14(104)**, (2011), 5–7 oraz liczne wystąpienia konferencyjne.

W latach 2009–2013, w ramach zespołu badawczego z ATH, wziąłem również udział w realizacji projektu kluczowego BIOGRATEX „*Biodegradowalne wyroby włókniste*”. Głównym celem projektu było opracowanie metod wytwarzania nowych polimerów biodegradowalnych, w tym celulozy termoplastycznej, kopoliestrów alifatycznych oraz

modyfikowanego polipropylenu. Zadaniem naszej Uczelni, jako członka konsorcjum, była m.in. charakterystyka struktury nadcząsteczkowej biodegradowalnych materiałów opracowanych w ramach projektu. Jak wykazałem to już w autoreferacie, posiadam w tym obszarze duże doświadczenie badawcze. Mój wkład w prowadzone w ramach projektu prace polegał na wykonywaniu badań termicznych i wyraził się również współautorstwem rozdziału 6 „Wytwarzanie włókien ze stopu termoplastycznej celulozy”, w monografii: I. Krucińska (red.), „Biodegradowalne wyroby włókniste”, Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 2014, 88–109.

Ponadto, w latach 2009–2013 brałem udział w badaniach prowadzonych pod kierunkiem dr inż. Izabelli Rajzer w ramach trzech projektów:

- „Opracowanie technologii wytwarzania modyfikowanych hydroksyapatytem włókien węglowych przeznaczonych na podłoża dla inżynierii tkankowej”,
- „Badania *in vitro* i *in vivo* włóknistych podłoży dla inżynierii tkankowej kości”,
- „Biomimetyczne resorbowalne podłoża dla inżynierii tkankowej kości”.

W badaniach, które realizowano w dość szerokim gronie, obejmującym również specjalistów z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, zajmowałem się określeniem warunków wytwarzania oraz formowaniem włókien kompozytowych na bazie polilaktydu i polikaprolaktonu z dodatkiem syntetycznego nano-hydroksyapatytu oraz wykonywałem badania DSC i TGA. Wytwarzane włókna stanowiły półprodukt do otrzymywania trójwymiarowych włókien do zastosowań w inżynierii tkankowej. W badaniach wykazano poprawę właściwości biologicznych podłoża na skutek wprowadzenia nano-hydroksyapatytu do włóknistej matrycy polimerowej. Efektem ww. prac jest m.in. 5 publikacji w czasopiśmie *Engineering of Biomaterials = Inżynieria Biomateriałów*:

- „*Electrospinning: carbon nanofibers from polyacrylonitrile modified by nanohydroxyapatite. Study of stabilization process*” **12(86)**, (2009), 22–27,
- „*Poly(lactic acid)/hydroxyapatite melt spun composite fibers*” **12(89–91)**, (2009), 149–150,
- „*Effect of simulated Body Fluid on the microstructure of melt spun composite fibers*” **12(88)**, (2009), 2–4,
- „*Evaluation of PCL and PCL/n-HAp fibers processed by melt spinning*” **16(118)**, (2013), 2–4,
- „*Needle-punched fibrous polycaprolactone scaffold for bone tissue engineering*” **16(121)**, (2013), 2–5.

Szczegółowe dane bibliometryczne ww. publikacji zamieszczono w Załączniku nr 6.

Aktualnie uczestniczę w pracach prowadzonych w ramach międzynarodowego projektu badawczego Era IB2 ELMO „*Novel carbohydrate modifying enzymes for fibre modification*”, koordynowanym przez Teknologian Tutkimuskeskus VTT (Finlandia), którego realizacja przewidziana została na lata 2014–2017. Celem projektu jest opracowanie nowych enzymów do modyfikacji celulozy drzewnej z drewna drzew iglastych i liściastych, w kierunku nadania celulozie zwiększonej rozpuszczalności w roztworach NaOH, jak również w kierunku zwiększenia możliwości usuwania lignin oraz hemiceluloz z masy celulozowej. Rolą ATH – jako partnera w tym projekcie, jest badanie metodami instrumentalnymi zmian, jakie obróbka

enzymatyczna wywołuje w masach celulozowych (stopień krystaliczności, zawartość wilgoci, porowatość). W miarę postępu prac, systematycznie prowadzę badania termogravimetryczne.

W okresie mojej pracy po doktoracie, aż do chwili obecnej, kieruję Pracownią Analizy Termicznej, co stanowi główną domenę mojej działalności badawczej. W ciągu wielu kolejnych lat podejmowałem ustawiczne działania mające na celu wyposażenie laboratorium w nowoczesną aparaturę, umożliwiającą prowadzenie badań na jak najwyższym poziomie. Nawiązałem w tym zakresie współpracę z amerykańską firmą TA Instruments, będącą światowym liderem wśród producentów systemów termoanalitycznych. Współpraca ta zaowocowała wyposażeniem pracowni w analizatory: DMA 2980, TGA Q 500, kalorymetr MDSC 2920 oraz spektrometr masowy Pfeiffer Vacuum GSD 301 T3. Będąc członkiem Polskiego Towarzystwa Kalorymetrii i Analizy Termicznej, od ponad 20 lat uczestniczę aktywnie w międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych, prezentując wyniki swoich badań, głównie z obszaru właściwości termicznych materiałów polimerowych, w kontekście ich uwarunkowań strukturalnych. Moja działalność badawcza w tym zakresie zaowocowała powstaniem publikacji, które zaliczyłem do rozprawy habilitacyjnej oraz szeregu innych prac, opublikowanych w czasopismach o międzynarodowej renomie, których wykaz znajduje się w Załączniku nr 6. Z moją działalnością w obszarze analizy termicznej związana jest również wieloletnia współpraca z innymi jednostkami naukowo-badawczymi w kraju oraz działalność usługowa i konsultingowa w odniesieniu do instytucji państwowych oraz podmiotów gospodarczych.

Jeżeli chodzi o aktualne zaangażowanie dydaktyczne, jak wspomniałem już wcześniej, wraz z systematycznym poszerzaniem oferty edukacyjnej na Wydziale, w ostatnim czasie o nowe kierunki Budownictwo i Inżynieria Materiałowa, wystąpiła konieczność znacznego zwiększenia moich wysiłków w tym obszarze. Do prowadzonych dotychczas przedmiotów, dołączyły zajęcia związane z gospodarką energetyczną, projektowaniem instalacji budowlanych w zakresie systemów grzewczych oraz technologie materiałowe. Ponieważ obszar moich zainteresowań badawczych jest zasadniczo inny, stwarza to konieczność stałego samokształcenia i pogłębiania przekazywanej wiedzy. Pomimo iż podejmowanie coraz to nowych wyzwań dydaktycznych wymaga z mojej strony znacznego wysiłku, praca ze studentami zawsze była dla mnie źródłem dużej satysfakcji. Poza działalnością dydaktyczną, podejmowałem również inne aktywności mające na celu popularyzację nauki wśród młodzieży. Wykaz wszystkich przedmiotów prowadzonych przeze mnie od początku zatrudnienia w Uczelni do chwili obecnej oraz pozostałych form mojej działalności dydaktycznej został przedstawiony w Załączniku nr 6.

W trakcie mojej ponad 25-letniej pracy, brałem czynny udział w życiu Uczelni i Wydziału, w wymiarze opisanym również w Załączniku nr 6. W obszarze działalności organizacyjnej chciałbym w tym miejscu przywołać przykładowo członkostwo w dwóch kadencjach Rady Wydziału oraz odpowiedzialność za wdrożenie na Wydziale Systemu Zapewniania Jakości Kształcenia (ankietyzacja i hospitacja zajęć) w latach 2008–2012.

