

## Załącznik 3 – dr Michał Puchalski

### Autoreferat

#### Spis treści

1	Dane personalne.....	2
2	Posiadane tytuły i stopnie naukowe.....	2
3	Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych .....	2
4	Wskazanie osiągnięcia naukowego, uzyskanego po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiącego znaczący wkład w rozwój dyscypliny Włókiennictwo zgodnie 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. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311) .....	4
4.1	Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego.....	4
4.2	Wykaz prac naukowych .....	4
4.3	Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania. ....	8
4.3.1	Wprowadzenie.....	8
4.3.2	Część 1: Rola <i>mezo</i> -fazy i transformacji formy krystalicznej $\alpha'$ do formy $\alpha$ w optymalizacji właściwości fizycznych i użytkowych wyrobów włókienniczych z polilaktydu i jego kopolimerów .....	12
4.3.3	Część 2: Transformacja formy krystalicznej $\alpha'$ do formy $\alpha$ oraz zmiana stopnia krystaliczności, jako wskaźniki oceny degradacji PLA w środowiskach zbliżonych do naturalnych .....	27
4.3.4	Podsumowanie .....	36
4.3.5	Literatura .....	39
5	Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych.....	40

## 1 Dane personalne

Michał Puchalski

## 2 Posiadane tytuły i stopnie naukowe

- Stopień doktora nauk fizycznych – 2010 Uniwersytet Łódzki, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej,  
- temat rozprawy doktorskiej: „Badanie własności fizycznych nanocząstek metali na przykładzie nanosrebra”  
Promotor: dr hab. Wielisław Olejniczak, prof. UŁ (Uniwersytet Łódzki)  
Recenzenci: prof. dr hab. inż. Krzysztof Jan Kurzydłowski (Politechnika Warszawska)  
prof. dr hab. Ryszard Czajka (Politechnika Poznańska)  
Kopie dokumentu nadania stopnia doktora nauk fizycznych przedstawiam w **Załączniku 1** do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego.
- Tytuł magistra fizyki – 2005 r. Uniwersytet Łódzki, Wydział Fizyki i Chemii,  
- temat pracy magisterskiej: „Badanie ziaren srebra o nanometrowych średnicach w zastosowaniu dla elektroniki”  
Praca nagrodzona na konkursie prac magisterskich łódzkiego oddziału PTCh  
Promotor: dr hab. Wielisław Olejniczak, prof. UŁ  
Recenzent: dr Sławomir Pawłowski

## 3 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

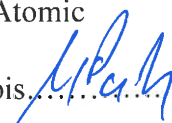
**2009 – do dnia dzisiejszego.** Politechnika Łódzka, Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów, Katedra Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej:

**2009 – 2010** – starszy referent techniczny.

**2010 – 2011** – adiunkt w grupie pracowników naukowych;

**od 2011** – adiunkt, pracownik naukowo-dydaktyczny;

Pracę na Politechnice Łódzkiej rozpocząłem w listopadzie 2009 roku na stanowisku starszego referenta technicznego w ówczesnej Katedrze Fizyki Włókna i Metrologii Włókienniczej (dziś Katedra Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej) w Laboratorium A działającego w ramach Centrum Zaawansowanych Technologii Tekstyliów Przyjaznych dla Człowieka PRO HUMANO TEX. Do zakresu moich obowiązków należało prowadzenie prac badawczych z użyciem technik mikroskopowych, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM, ang. Scanning Electron Microscopy) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM, ang. Atomic



Force Microscopy), co wynikało z doświadczenia zdobytego w ramach realizacji pracy doktorskiej na Uniwersytecie Łódzkim. Dodatkowo przejąłem obowiązki związane z prowadzeniem prac badawczych z zakresu oceny struktury nadcząsteczkowej polimerów z wykorzystaniem technik rentgenograficznych, szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej (WAXD, ang. Wide Angle X-ray Diffraction) oraz rozpraszania promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami (SAXS, Small-Angle X-ray Scattering). Od 2010 roku po uzyskaniu stopnia doktora nauk fizycznych objąłem funkcje kierownika następujących pracowni w Katedrze Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej, którymi opiekuję się do dnia dzisiejszego:

- Pracowni Badań Strukturalnych;
- Pracowni Mikroskopii Elektronowej i Mikroanalizy Rentgenowskiej (SEM-EDS);
- Pracowni Mikroskopii Sił Atomowych.

Oprócz działalności naukowo-dydaktycznej aktywnie uczestniczę w pracach organizacyjnych Politechniki Łódzkiej pełniąc następujące funkcje do dnia dzisiejszego:

- od 2015** – Pełnomocnik Dziekana WTMiWT ds. współpracy ze szkołami średnimi;
- od 2015** – Członek zespołu ds. Promocji Wydziału Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów;
- od 2015** – Członek zespołu ds. Promocji Kolegium Towaroznawstwa;
- od 2014** – Członek komisji przetargowej dotyczącej zamówień publicznych dla Katedry Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej;
- od 2014** – Administrator licencji oprogramowania komputerowego w Katedrze Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej;
- dotatkowo:**
- w 2015** – Członek zespołu organizacyjnego obchodów 70-lecia Politechniki Łódzkiej;
- w 2017** – Członek zespołu organizacyjnego obchodów 70-lecia Wydziału Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów.



#### **4 Wskazanie osiągnięcia naukowego, uzyskanego po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiącego znaczący wkład w rozwój dyscypliny Włókiennictwo zgodnie 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. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311)**

Zgodnie 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. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311) niniejszym przedstawiam cykl publikacji powiązanych tematycznie.

Cykl badań naukowych i prac rozwojowych zaprezentowanych w cyklu publikacji obejmuje obszar nauk technicznych z dziedziny Włókiennictwo i wpisuje się w trendy badawcze poszukiwań nowych produktów i metod oceny ich jakości wykraczających poza ramy tradycyjnego włókiennictwa. Ze względu na interdyscyplinarność prowadzonych przeze mnie badań naukowych i prac rozwojowych cykl ten obejmuje kompetencje z zakresu fizyki polimerów, fizyki włókna, inżynierii materiałowej i towaroznawstwa.

##### **4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego**

**„Rola uporządkowania struktury nadcząsteczkowej polilaktydu i jego kopolimerów w optymalizacji właściwości fizycznych i użytkowych wyrobów włókienniczych, a także w ocenie sposobu ich degradacji”**

##### **4.2 Wykaz prac naukowych**

Osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę do wniosku habilitacyjnego, obejmuje cykl publikacji w skład którego wchodzi 7 publikacji naukowych, 3 rozdziały w monografiach oraz prawo własności intelektualnej w postaci 1 zgłoszenia patentowego.

Wykaz publikacji:

- P1. S. Sztajnowski, I. Krucińska, K. Sulak, **M. Puchalski**, H. Wrzosek, J. Bilska „Effects of the Artificial Weathering of Biodegradable Spun-Bonded PLA Nonwovens in Respect to their Application in Agriculture”, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 2012, 20, 89-95, **pkt MNiSW=25, IF= 0,801, Liczba cytowań (WoS)=12.**  
*Mój udział w pracy polegał na przeprowadzeniu analizy zmian struktury nadcząsteczkowej tworzywa włóknin metodą szerokokątowej dyfraktometrii*

rentgenowskiej (WAXD) i wykazaniu wzrostu krystaliczności PLA bez transformacji formy krystalicznej  $\alpha'$  do formy  $\alpha$  w procesie przyspieszonego symulowanego starzenia w warunkach klimatu umiarkowanego i subtropikalnego. Jestem autorem opisu metodyki WAXD (strona 90), Tabeli 6 i Rysunku 5, a także opisu i dyskusji wyników prezentowanych na stronach 93 i 94.

**Mój udział w publikacji szacuję na 20%.**

- P2. **M. Puchalski**, I. Krucińska, K. Sulak, M. Chrzanowski, H. Wrzosek „Influence of the calendar temperature on the crystallization behaviors of polylactide spun-bonded non-woven fabrics”, Textile Research Journal, 2013, 83, 1775-1785, **pkt MNiSW=40, IF= 1,332, Liczba cytowań (WoS)=11.**

*Jestem głównym autorem publikacji. Napisałem artykuł w oparciu o wyniki badań, których jestem autorem. Moje wyniki to wyniki badań WAXD oraz wyniki badań z użyciem metody odbiciowej mikroskopii optycznej. Opracowałem graficznie wszystkie rysunki i tabele zamieszczone w publikacji. Jestem autorem opisu wyników badań i ich interpretacji. W publikacji wykazałem istotny wpływ warunków formowania włóknin na zmianę właściwości mechanicznych włóknin i powiązałem te zmiany z ze zmianami struktury nadcząsteczkowej tworzywa w tym z transformacją formy krystalicznej  $\alpha'$  do formy  $\alpha$  w PLA.*

**Mój udział w publikacji szacuję na 40%.**

- P3. J. Czekalski, I. Krucińska, S. Kowalska, **M. Puchalski** „Effect of Twist Stabilisation and Dyeing on the Structural and Physical Properties of Agricultural Strings”, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 2013, 21, 39-44, **pkt MNiSW=25, IF= 0,541, Liczba cytowań (WoS)=3.**

*Mój udział w pracy to analiza zmian struktury nadcząsteczkowej tworzywa sznurków metodą WAXD. W pracy wykazałem wpływ zmian strukturalnych tworzywa badanych materiałów takich jak wzrost krystaliczności PLA oraz transformacja formy krystalicznej  $\alpha'$  do formy  $\alpha$  w procesie barwienia i stabilizacji sznurków na ich właściwości mechaniczne. Moja interpretacja jest bardzo istotnym naukowo wnioskiem pracy. Jestem autorem opisu metodyki WAXD (strony 41 i 42), Rysunku 3, Tabeli 4, a także opisu i dyskusji wyników WAXD na stronach 42 i 43.*

**Mój udział w publikacji szacuję na 36%.**

- P4. **M. Puchalski**, K. Sulak, M. Chrzanowski, S. Sztajnowski, I. Krucińska “Effect of processing variables on the thermal and physical properties of poly(L-lactide) spun bond fabrics”, Textile Research Journal, 2015, 85, 535-547, **pkt MNiSW=40, IF= 1,299, Liczba cytowań (WoS)=7.**

*Jestem głównym autorem publikacji. Artykuł został oparty głównie o wyniki moich autorskich badań. Opracowałem graficznie wszystkie rysunki i tabele zamieszczone w publikacji. Jestem autorem opisu wyników badań i ich interpretacji w tym wykazania w oparciu o analizę wyników WAXD, DSC i FTIR wpływu wstępnej orientacji tworzywa włókien w kanale formującym na strukturę nadcząsteczkową i właściwości mechaniczne włóknin z PLA.*

**Mój udział w publikacji szacuję na 44%.**



- P5. **M. Puchalski**, S. Kwolek, G. Szparaga, M. Chrzanowski, I. Krucińska „Investigation of the Influence of PLA Molecular Structure on the Crystalline Forms ( $\alpha$  and  $\alpha'$ ) and Mechanical Properties of Wet Spinning Fibres, Polymers 2017, 9, 18,

**pkt MNiSW=40, IF= 2,935, Liczba cytowań (WoS)=2.**

*Jestem głównym autorem publikacji. Zaplanowałem eksperyment w tym dokonałem wyboru polimerów, opracowałem metodykę badawczą a także brałem udział doborze parametrów technologicznych procesu wytwarzania włókien. Artykuł został oparty głównie o wyniki moich autorskich badań. Moje wyniki to wyniki badań WAXD. Opracowałem graficznie wszystkie rysunki i tabele zamieszczone w publikacji. Jestem autorem opisu wyników badań i ich interpretacji w tym wykazania w oparciu o analizę wyników WAXD, wpływu parametrów technologicznych na uporządkowanie struktury nadcząsteczkowej tworzywa włókien oraz wynikających z tego uporządkowania zmian właściwości mechanicznych. W pracy wykazałem możliwość tworzenia się mezo-fazy w PLA o zawartości izomeru D-laktydu wyższej niż 10 % a także istnienie warunków formowania powodujących transformację krystalograficzną PLA formy  $\alpha'$  do formy  $\alpha$ .*

**Mój udział w publikacji szacuję na 50%.**

- P6. **M. Puchalski**, P. Siwek, T. Biela, S. Sztajnowski, M. Chrzanowski, S. Kowalska, I. Krucińska “Influence of the household composting conditions on the structural changes of polylactide spun-bonded nonwovens during degradation” Textile Research Journal, 2017, 87, 2541–2549,

**pkt MNiSW=40, IF= 1,540, Liczba cytowań (WoS)=1**

*Jestem głównym autorem publikacji. Artykuł został oparty głównie o wyniki moich autorskich badań. Moje wyniki to wyniki badań WAXD, obrazy zarejestrowane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), a także wyniki badań mechanicznych. Opracowałem graficznie wszystkie rysunki i tabele zamieszczone w publikacji. Jestem autorem opisu wyników badań, które wykonałem wraz ich interpretacją, a także jestem współautorem wniosków podsumowujących całą pracę.*

**Mój udział w publikacji szacuję na 40%**

- P7. P. Król, G. Szparaga, T. Mikołajczyk, **M. Puchalski**, M. Boguń “Glycolide/L-lactide copolymer (PGLA) fibers formed by wet spinning from solution and modified with ceramic nanoadditives, Autex Research Journal 2018 DOI: 10.1515/aut-2017-0035

**pkt MNiSW = 25, IF = 0,957, Liczba cytowań (WoS)=1**

*Mój udział w pracy polegał na analizie zmian struktury nadcząsteczkowej tworzywa włókien metodą WAXD na skutek zmian parametrów technologicznych oraz zastosowanych nanododatków. Ważnym osiągnięciem zaprezentowanym w pracy jest wykazanie możliwości porządkowania struktury nadcząsteczkowej tworzywa włókien z PLGA w procesie technologicznym. Jestem autorem opisu metodyki badań WAXD (strona 5), Rysunku 5, Tabeli 6, a także opisu i dyskusji wyników WAXD na stronach 7-8.*

**Mój udział w publikacji szacuję na 15%.**



Wykaz rozdziałów w monografii:

- M1. M. Boguń, P. Król, G. Szparaga, **M. Puchalski** „Technologia włókien z kopoliestrów alifatycznych i ich kompozycji metodą z roztworu na mokro” w „Biodegradowalne wyroby włókniste” pod red. I. Krucińskiej, Monografia Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2015, ISBN 978-83-7283-639-7, strony: 73-87.  
*Mój udział w pracy to analiza zmian struktury nadcząsteczkowej metodą WAXD tworzywa włókien kopoliestrów alifatycznych pod wpływem zmian parametrów technologicznych oraz zastosowanych nanododatków. Ponadto jestem autorem wyników SEM oraz mikroanalizy rentgenowskiej EDS. Ważnym moim osiągnięciem zaprezentowanym w pracy jest wykazanie możliwości porządkowania struktury nadcząsteczkowej PLGA w procesie technologicznym jakim było przędzenie włókien z roztworu polimeru metodą na mokro. Jestem autorem rysunków 5.3, 5.6 - 5.10, a także opisu i dyskusji wyników WAXD i SEM-EDS na stronach: 83, 84, 87, 88, 89.  
**Mój udział w publikacji szacuję na 20%.***
- M2. B. Lipp-Symonowicz, S. Kowalska, **M. Puchalski**, S. Sztajnowski, M. Chrzanowski, H. Wrzosek, I. Krucińska „Wybarwialność włókien PLA w aspekcie ich budowy wyjściowej oraz jej zmian pod wpływem wstępnej obróbki termicznej” w „Biodegradowalne wyroby włókniste” pod red. I. Krucińskiej, Monografia Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2015, ISBN 978-83-7283-639-7, strony: 199-216.  
*Mój udział w pracy to analiza zmian struktury nadcząsteczkowej tworzywa włóknin metodą WAXD i wykazanie zmian stopnia krystaliczności PLA oraz transformacji krystalograficznej formy  $\alpha'$  do formy  $\alpha$  towarzyszącym procesom barwienia i stabilizacji włókien odcinkowych. Jestem autorem opisu metodyki badań WAXD na stronie 228, Tabeli 13.2 a także opisu i dyskusji wyników WAXD na stronach 234 i 235.  
**Mój udział w publikacji szacuję na 20%.***
- M3. **M. Puchalski**, P. Siwek, I. Krucińska, „Badanie biodegradacji włóknin PLA przeznaczonych na cele rolnicze w warunkach polowych” w „Biodegradowalne wyroby włókniste” pod red. I. Krucińskiej, Monografia Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2015, ISBN 978-83-7283-639-7, strony: 453-466  
*Jestem głównym autorem rozdziału w monografii. Rozdział został oparty głównie o wyniki moich autorskich badań. Moje wyniki to wyniki badań WAXD. Przygotowałem wszystkie zdjęcia, rysunki i tabele zamieszczone w publikacji. Jestem autorem opisu wyników badań, które wykonałem w raz ich interpretacją, a także wniosków podsumowujących całą pracę.  
**Mój udział w publikacji szacuję na 50%.***

Wykaz zgłoszeń patentowych:

- ZP1. **M. Puchalski**, B. Paperski, I. Krucińska, K. Sulak, M. Chrzanowski, A. Komisarczyk i S. Kowalska, „Kompozytowy materiał przeznaczony do zastosowania w przemyśle obuwniczym, zwłaszcza na wkładki do obuwia”, zgłoszenie patentowe nr P. 424752 z dnia 05.03.2018 r.

*Jestem głównym pomysłodawcą innowacji będącej przedmiotem zgłoszenia patentowego. Zaprojektowałem materiał kompozytowy uwzględniając budowę nadcząsteczkową zastosowanego tworzywa.  
Mój udział to 45%.*

#### **4.3 Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.**

##### **4.3.1 Wprowadzenie**

Głównym obszarem moich zainteresowań naukowo-badawczych, rozwijanych w ramach prac realizowanych w Katedrze Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej Politechniki Łódzkiej, było i jest optymalne wykorzystanie polimerów biodegradowalnych, poliestrów i kopoliestrów alifatycznych, do wytwarzania innowacyjnych wyrobów włókienniczych. W mojej pracy szczególną uwagę poświęciłem budowie wyjściowej tj. strukturze cząsteczkowej i nadcząsteczkowej polimerów i ich wpływie na zaprogramowane właściwości innowacyjnych wyrobów. Drugim aspektem naukowym mojej pracy jest ocena procesu degradacji tych wyrobów. Ta tematyka badawcza wpisuje się w aktualny ogólnoswiatowy nurt badawczy związany z syntezą, oceną właściwości, a także biodegradacją nowych grup polimerów pozyskiwanych ze źródeł odnawialnych. Wzrost ilości trudno-degradowalnych odpadów polimerowych, którymi są tworzywa sztuczne, poszukiwanie alternatywnych rozwiązań dla recyklingu, a także światowy i ekonomiczny trend związany z zastąpieniem liniowego modelu gospodarki modelem gospodarki cyrkulacyjnej dążącej do zamkniętego cyklu życia produktu, były moją motywacją do podjęcia tej tematyki badawczej.

Prace badawczo-rozwojowe realizowałem od 2010 roku w ramach projektu kluczowego „Biodegradowalne wyroby włókniste – BIOGRATEX” finansowanego z Funduszy Strukturalnych UE, gdzie poliestry i kopoliestry alifatyczne były podstawowymi tworzywami opracowanych innowacyjnych produktów.

Poliestry i kopoliestry alifatyczne to obecnie szeroko znana grupa polimerów otrzymywana głównie ze źródeł odnawialnych lub częściowo odnawialnych. Możemy wyróżnić następujące grupy polimerów i kopolimerów:

- grupa wytwarzana metodami chemicznymi z surowców petrochemicznych i częściowo odnawialnych: poli(bursztynian butylenowy) (PBS), kopolimer



bursztynianu butylenowego i bursztynianu adypinowego (PBSA), polikaprolakton (PCL),

- grupa wytwarzana metodami chemicznymi z surowców odnawialnych: poli(kwas mlekowy), polilaktyd (PLA), kopoliester kwasu mlekowego z glikolidem (PGLA),
- grupa wytwarzana metodami biotechnologicznymi lub chemicznymi z surowców odnawialnych: polihydroksyalkaniany (PHA) m in. poli(3-hydroksymaślan) P(3HB) oraz poli(3-hydroksywalerian) P(3HV).

W większości swoich prac wykorzystywałem i badałem najpopularniejszy poliester alifatyczny produkowanym w ilościach wielkotonażowych, a mianowicie polilaktyd o nazwie handlowej Ingeo™ firmy NatureWorks™ Cargill Dow LLC (Stany Zjednoczone). Szczegółowy opis polimerów oraz ich właściwości fizyczne zostały szerzej opisane w pracy **B2** (Załącznik 5 do wniosku)

Polilaktyd (PLA), jest biodegradowalnym liniowym poliestrem alifatycznym otrzymywanym z kwasu mlekowego pozyskiwanego z całkowicie odnawialnych źródeł takich jak biomasa. W zależności od metody prowadzenia procesu syntezy rozróżniamy poli(kwas mlekowy) otrzymywany metodą bezpośredniej polimeryzacji kondensacyjnej oraz polilaktyd, który jest wytwarzany w procesie polimeryzacji z otwarciem pierścienia laktydu (ROP, ang. Ring Opening Polymerization) charakteryzujący się większą masą molową i niższą dyspersją tej masy [1].

Przetwórstwo, właściwości użytkowe oraz biodegradacja PLA silnie zależą od struktury nadcząsteczkowej, głównie od stopnia krystaliczności oraz kształtu komórki elementarnej sieci przestrzennej [2]. Zdolność PLA do krystalizacji uwarunkowana jest przez stereochemiczną postać makrocząsteczki wśród której wyróżniamy: izotaktyczny poli(L-laktyd) lub poli(D-laktyd), syndiotaktyczny poli(*mezo*-laktyd), poliataktyczny (*mezo*-laktyd) lub poli(D,L-laktyd). PLLA/PDLA stanowi natomiast stereokompleksy i kopolimery z losowym poziomem *mezo*-, L- i D- laktydu [3].

Homopolimer poli(L-laktyd) PLLA jest typowym poliestrem o budowie semikrystalicznej o odmianach krystalicznych sieci przestrzennej  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ , których powstanie związane jest głównie z warunkami procesu krystalizacji. Stabilne i najczęściej powstające to pseudo-rombowe ( $a=1,06$  nm,  $b=0,61$  nm,  $c=2,88$  nm i  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ), lub rombowe ( $a=1,05$  nm,  $b=0,61$  nm,  $c=2,88$  nm i  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) kryształy formy  $\alpha$ , które można łatwo uzyskać z typowych metod przetwórczych, takich jak



formowanie z roztworu lub stopu polimeru. Kryształy o budowie heksagonalnej komórki elementarnej ( $a=1,052$  nm,  $b=1,052$  nm,  $c=0,88$  nm i  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ ) lub rombowej ( $a=1,031$  nm,  $b=1,821$  nm,  $c=0,90$  nm i  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) formy  $\beta$  powstają w procesie rozciągania w wysokiej temperaturze z polimeru o formie  $\alpha$  przy zastosowaniu bardzo wysokiego rozciągu. Kryształy rombowe formy  $\gamma$  ( $a=0,995$  nm,  $b=0,625$  nm,  $c=0,88$  nm i  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) wytwarzane są natomiast za pomocą metody epitaksji molekularnej [4].

W 2007 roku P.J. Pan z zespołem [5] zaobserwował, co następnie potwierdził J. Zhang z zespołem [6], że PLLA wykazuje inną modyfikację krystaliczną, która jest bardzo podobna do postaci pseudo-rombowej formy  $\alpha$  ( $a=1,06$  nm,  $b=0,61$  nm,  $c=2,88$  nm i  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) z nie w pełni uporządkowaną strukturą łańcucha w komórce krystalicznej. Modyfikacja ta zwyczajowo określona została przez większość naukowców jako forma  $\alpha'$ . Taką formę uporządkowania makrocząsteczek można osiągnąć, gdy proces krystalizacji zachodzi w temperaturze poniżej  $120^\circ\text{C}$ . Ponieważ ta forma jest metastabilna to w wyniku ogrzewania może zostać przekształcona w stabilną formę  $\alpha$  [6]. Ponadto, wykazano, że rozciąganie amorficznego PLLA także indukuje formę  $\alpha'$  z możliwością transformacji do formy  $\alpha$ , co związane jest z występowaniem mezomorficznej fazy i indukowanej z niej formy  $\alpha'$  [7].

Badania właściwości fizycznych formy krystalicznej  $\alpha'$  i warunków jej transformacji krystalograficznej do formy  $\alpha$  prowadzone były z użyciem dobrze zdefiniowanego materiału jakim był homopolimer PLLA. Ważnym wyzwaniem naukowym było więc przeprowadzenie prac badawczych z użyciem polimeru produkowanego w ilościach wielkotonażowych, który w celu uzyskania odpowiednich właściwości użytkowych produktu końcowego jest domieszkowany w różnym stopniu izomerem D-laktydu. Dodatkowo interesującym naukowo-badawczym zagadnieniem, było sprawdzenie w jaki sposób procesy technologiczne formowania struktur włóknistych wpływają na krystalizację i kształt komórki elementarnej PLA w aspekcie optymalizacji właściwości użytkowych materiału końcowego, a także jego późniejszej degradacji. W literaturze pojawiły się prace opisujące formowanie włókien z PLA metodą ze stopu polimeru, ale pomimo szczegółowych opisów i analizy procesu teksturowania, nie wskazywały jednoznacznie jaka komórka elementarna charakteryzuje fazę krystaliczną i czy jest obserwowana transformacja formy  $\alpha'$  do  $\alpha$  [8,9]. Wyrażna luka w zakresie wiedzy o strukturze i właściwościach polilaktyd

oraz o jego przetwórstwie włókienniczym stała się motywacją do podjęcia przez mnie tej tematyki badawczej.

Polilaktyd jest polimerem biodegradowalnym, a więc oczekuje się, że produkty wykonane z tego polimeru ulegną rozkładowi w środowisku naturalnym nie wpływając na nie negatywnie. Mechanizmy degradacji PLA oraz innych poliestrów alifatycznych były i są nadal interesującym tematem badawczym [10-13]. Proces degradacji w środowisku naturalnym jest procesem etapowym składającym się z: dezintegracji, fragmentacji i mineralizacji. W pierwszym etapie następuje zniszczenie struktury makromolekularnej, rozpad łańcucha polimeru, co powoduje wyraźne pogorszenie właściwości fizycznych materiału, w tym również jego fragmentację. Procesy powodujące fragmentację zależnie od czynnika je wywołującego określamy jako: degradację termiczną (oddziaływanie cieplne), fotodegradację (oddziaływanie promieniowaniem UV), oksydegradację (oddziaływanie oksydacyjne aktywnym tlenem), degradację hydrolityczną (proces hydrolizy w środowisku wody) oraz biodegradację (oddziaływanie mikroorganizmów i enzymów przez nie wytwarzanych) [14]. Fragmenty materiału o rozmiarach molekularnych ulega następnie mineralizacji, do CO<sub>2</sub>, wody i komórkowej biomasy (warunki tlenowe) lub do CH<sub>4</sub>, wody i komórkowej biomasy (warunki beztlenowe). Mineralizacja jest wynikiem działania mikroorganizmów, które przyswajają produkty organiczne degradacji polimeru w warunkach tlenowych i beztlenowych, i przetwarzają je na naturalne produkty fermentacji. Podstawowym wskaźnikiem oceny mineralizacji substancji organicznych zgodnie z obowiązującymi normami dla biodegradacji, jest pomiar ilości powstałego, CO<sub>2</sub> (lub CH<sub>4</sub>) i porównanie wyniku z teoretyczną ilością obliczoną na podstawie zawartości węgla w badanej próbce tworzywa polimerowego. Uwolnienie z próbki lotnych związków węgla dowodzi, że materiał uczestniczył w naturalnym cyklu węglowym, nie ulegając jedynie rozkładowi do stabilnych biologicznie mikrocząstek, które są trudne do wykrycia i mogą pozostawać w środowisku (lub żywym organizmie) przez nieprzewidywalnie długi okres czasu [14, 15].

Tematyka związana z oceną degradacji wyrobów włókienniczych w warunkach naturalnych lub zbliżonych do naturalnych również należała do kręgu moich zainteresowań naukowo-badawczych co stanowiło naturalne połączenie całego cyklu badawczego wpisującego się w cykl życia produktu.

**Głównym celem naukowym** prezentowanego osiągnięcia była ocena wpływu struktury cząsteczkowej i orientowanej w procesach przetwórczych struktury nadcząsteczkowej w tym formy krystalicznej PLA na optymalizację właściwości użytkowych wyrobów włókienniczych, a także zmiany struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej w procesach ich degradacji w warunkach naturalnych.

Ze względu na charakter prowadzony przeze mnie badań jakie stanowią moje osiągnięcia naukowe i podstawę wniosku habilitacyjnego wyróżniłem następujące dwie jego części:

1. Rola *mezo-fazy* i transformacji formy krystalicznej  $\alpha'$  do formy  $\alpha$  w optymalizacji właściwości fizycznych i użytkowych wyrobów włókienniczych z polilaktydu i kopolimerów.

Publikacje: **P2, P3, P4, P5, P7**

Rozdziały w monografiach: **M1, M2**

Zgłoszenie patentowe: **Z1**

2. Transformacja formy krystalicznej  $\alpha'$  do formy  $\alpha$  oraz zmiana stopnia krystaliczności jako wskaźniki oceny procesu degradacji polilaktydu w środowiskach zbliżonych do naturalnych.

Publikacje: **P1, P6**

Rozdziały w monografiach: **M3**

#### **4.3.2 Część 1: Rola *mezo-fazy* i transformacji formy krystalicznej $\alpha'$ do formy $\alpha$ w optymalizacji właściwości fizycznych i użytkowych wyrobów włókienniczych z polilaktydu i jego kopolimerów**

Pierwszą część mojego osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę do wniosku habilitacyjnego stanowi opis prac, jakie przeprowadziłem w temacie optymalizacji właściwości użytkowych wyrobów włóknistych z PLA i kopolimerów z uwzględnieniem procesów krystalizacji i przemian fazowych sieci krystalicznej.

W swoich pracach naukowo-badawczych skupiłem się głównie na analizie rzadziej opisywanych w literaturze procesach formowania struktur włóknistych z polilaktydu, a mianowicie formowaniu włókien metodą spod filiiery (ang. spun-bonded) i formowaniu włókien metodą z roztworu polimeru na mokro (ang. wet

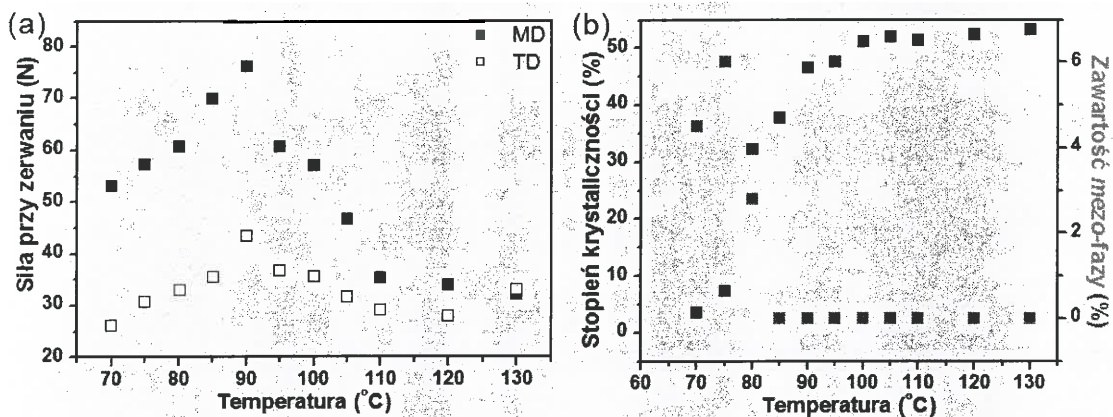
spinning, wet forming). Dodatkowym tematem badawczym była analiza zmian strukturalnych w procesie barwienia i stabilizacji włókien oraz przędz.

Pierwszym przeanalizowanym procesem technologicznym był proces formowania włókien metodą spod filiiery. Analizie poddałem wpływ procesu kalandrowania, w którym następuje konsolidacja i stabilizacja runa, na strukturę nadcząsteczkową i właściwości fizyczne włókniny. **Wyniki tych badań przedstawiłem w publikacji P2.**

Prace zostały przeprowadzone z użyciem polimeru Ingeo™ PLA 6251D zawierającego 1,4% D-laktydu o masie molowej  $M_n = 45\ 800$  g/mol i dyspersji  $D = 1,29$ , który według danych producenta był odpowiednim polimerem do formowania włókien metodą spod filiiery. **Moim osiągnięciem, poza napisaniem artykułu i przygotowaniem metodologii badawczej, były opis i interpretacja wyników zmian właściwości mechanicznych włókien w funkcji temperatury kalandra, w oparciu o ocenę zmian struktury nadcząsteczkowej analizowane metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXD, ang. Wide Angle X-ray Diffraction) i potwierdzone badaniami metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC, ang. Differential Scanning Calorimetry) oraz oceną dwójłomności optycznej włókna metodą mikroskopii polaryzacyjno-interferencyjnej (MPI).**

W przeprowadzonym eksperymencie zaobserwowano, że wytrzymałość włókien wzrasta w funkcji temperatury kalandrowania do temperatury 90°C, a po zastosowaniu wyższych temperatur maleje (Rysunek 1a). Zgodnie z zaprezentowanymi na Rysunku 1b wynikami numerycznej analizy dyfraktogramów WAXD można zauważyć, że w temperaturach kalandrowania niższych niż 90°C zmiany wytrzymałości wynikają ze wzrostu krystaliczności tworzywa włókien i przemiany *mezo*-fazy w fazę krystaliczną, czego można było oczekiwać, ponieważ jest znanym zjawiskiem obserwowanym dla większości polimerów termoplastycznych, w których występuje faza przejściowego uporządkowania – *mezo*-faza. Natomiast w wyższych temperaturach nie odnotowano znaczącego wzrostu krystaliczności i można przyjąć, że udział tworzywa krystalicznego rzędu 50% wyznaczone metoda WAXD i 55% wyznaczone metoda DSC, odpowiadają uporządkowaniu tworzywa włókniny w maksymalnym stopniu. Bazując na wyznaczonych wskaźnikach, które powszechnie się stosuje w ocenie uporządkowania tworzywa materiałów włóknistych, nie była możliwa pełna interpretacja zmian właściwości mechanicznych włókien.





Rysunek 1. Zmiany wytrzymałości (a) oraz uporządkowania struktury nadcząsteczkowej (b) włókien formowanych metoda spod filiera w funkcji temperatury kalandra.

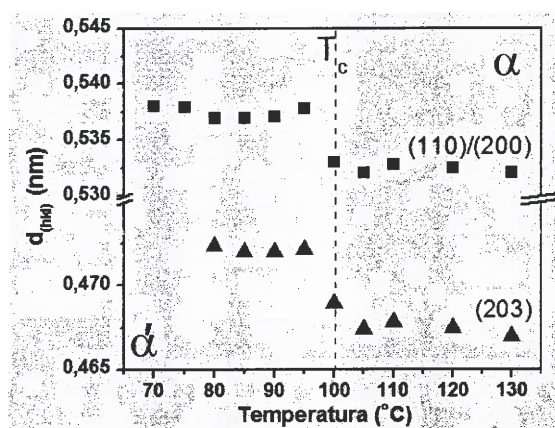
Źródło: Opracowanie własne na podstawie M. Puchalski, I. Krucińska, K. Sulak, M. Chrzanowski, H. Wrzosek „Influence of the calender temperature on the crystallization behaviors of polylactide spun-bonded non-woven fabrics”, *Textile Research Journal*, 2013, 83, 1775-1785

W celu dokładniejszej weryfikacji zmian budowy na poziomie nadcząsteczkowym tworzywa badanych materiałów w kontekście obserwowanych zmian właściwości mechanicznych włókien w funkcji temperatury kalandrowania zdecydowałem się **zastosować nowatorski**, jak dla wyrobów włóknistych z PLA, **sposób oceny zmian strukturalnych ich tworzywa**. W oparciu o zebrane widma dyfrakcyjne wyznaczyłem zgodnie z prawem Braggów odległości między płaszczyznowe  $d_{(hkl)}$  dla fazy krystalicznej:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

gdzie  $\lambda$  jest długością fali zastosowanego promieniowania rentgenowskiego (0.15418 nm) a  $\theta$  jest kątem ugięcia promieniowania na sieci krystalicznej. Wyznaczając wartości  $d_{(hkl)}$  dla najbardziej intensywnych pików dyfrakcyjnych udało się zaobserwować wyraźne zmniejszenie odległości międzypłaszczyznowej dla temperatur kalandra wyższych niż 100°C (Rysunek 2). Dodatkowo wyznaczając stałe sieci komórki elementarnej zaobserwowałem zmniejszenie wymiarów komórki z  $a=1,074$  nm,  $b=0,620$  nm i  $c=2,969$  nm do  $a=1,064$  nm,  $b=0,614$  nm i  $c=2,952$  nm świadczące o transformacji krystalograficznej formy  $\alpha'$  do formy  $\alpha$ . **Zastosowana przeze mnie autorska ocena zmian w strukturze nadcząsteczkowej tworzywa włókien z PLA pozwoliła sformułować następującą tezę, że w procesie technologicznych formowania włókien z PLA metodą spod filiera występuje krytyczna wartość**

temperatury kalandrowania ( $T_c$ ) powyżej której nie następuje znaczący wzrost krystaliczności tworzywa a zachodzące zmiany strukturalne tworzywa włóknin w tym transformacja formy krystalicznej  $\alpha'$  do formy  $\alpha$  powodują znaczący spadek wytrzymałości materiału. Zgodnie z uzyskanymi wynikami, materiały wysoko-krystaliczne o kryształach formy  $\alpha$  cechowały się niską wytrzymałością, co prawdopodobnie wynika z różnych trudno mierzalnych zjawisk, jak oddziaływanie pomiędzy fazą amorficzną, a krystaliczną oraz orientacją makrocząsteczek w fazie amorficznej [16]. Prowadzenie procesu technologicznego w temperaturach bliskich temperatury topnienia polimeru może też powodować zmiany na poziomie budowy cząsteczkowej, co ma znamiona procesu degradacji termicznej. W opracowanej przeze mnie metodyce oceny jakości wyrobów, mierzalnym wskaźnikiem świadczącym o niekorzystnych zmianach wytrzymałości włóknin w przypadku przeprowadzonych badań była ocena zmian wymiarów komórki elementarnej kryształu PLA. Wyznaczone przeze mnie parametry strukturalne, stałe sieci, różnią się nieznacznie od danych literaturowych, co jest z pewnością związane ze strukturą cząsteczkową użytego polimeru. W pracach dotyczących oceny zjawiska transformacji formy krystalicznej  $\alpha'$  do formy  $\alpha$  stosowano dobrze zdefiniowany homopolimer PLLA, natomiast polimery komercyjne w celu poprawy właściwości przetwórczych modyfikowane są izomerem D-laktydu.



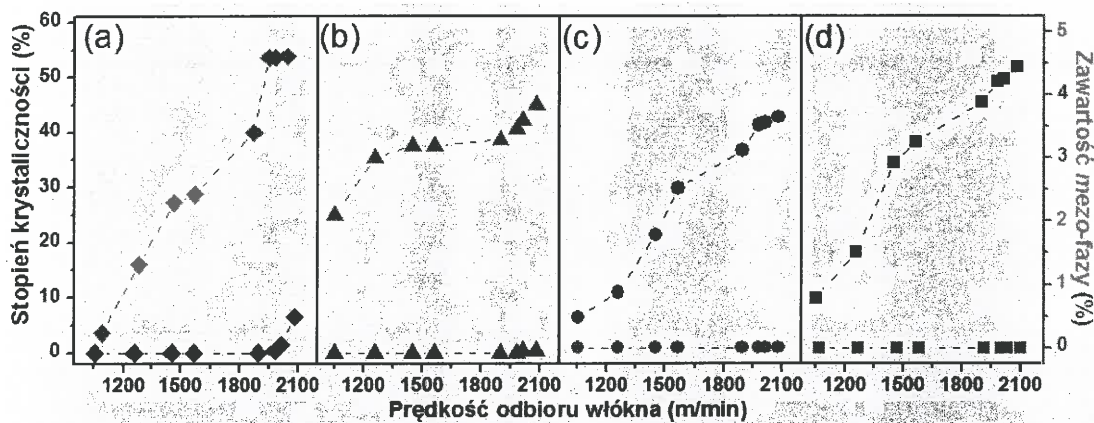
Rysunek 2. Zmiana odległości międzypłaszczyznowej  $d_{(hkl)}$  kryształu PLA w funkcji temperatury kalandrowania.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie M. Puchalski, I. Krucińska, K. Sulak, M. Chrzanowski, H. Wrzosek „Influence of the calender temperature on the crystallization behaviors of polylactide spun-bonded non-woven fabrics”, *Textile Research Journal*, 2013, 83, 1775-1785

Ze względu na złożoność procesu formowania włóknin metodą spod filiiery prace badawcze z zakresu analizy wpływu parametrów technologicznych na strukturę nadcząsteczkową były kontynuowane, a **uzyskane wyniki przedstawiłem w publikacji P4.**

W pracy **P4** analizie poddano wpływ uporządkowania struktury nadcząsteczkowej uformowanego runa na strukturę nadcząsteczkową i właściwości mechaniczne włókniny. Zmianę uporządkowania tworzywa we włóknach runa uzyskano poprzez zmianę wartości parametru ciśnienia w kanale formującym włókna wpływającego na prędkość odbioru elementarnego włókna. **Moim osiągnięciem** poza napisaniem artykułu i przygotowaniem metodologii badawczej **było potwierdzenie wyników prezentowanych w publikacji P2 i ich uzupełnienie o ocenę wpływu wstępnej orientacji tworzywa na etapie formowania runa na zmiany struktury nadcząsteczkowej tworzywa włókniny ocenione metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXD) i potwierdzone metodami: spektrofotometrią absorpcyjną w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR, ang. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) oraz skaningową kalorymetrią różnicową (DSC).**

Przeprowadzone badania wykazały możliwość wstępnego porządkowania tworzywa już na etapie formowania runa w postaci *mezo*-fazy, której ilość jest zależna od prędkości odbioru włókna (Rysunek 3a). Otrzymane wyniki potwierdziły przypuszczenie, że ciśnienie powietrza w kanale formującym włókno wpływa na orientację wstępną tworzywa PLA, a przy prędkościach odbioru bliskich 2100 m/min warunki są nawet sprzyjające nieznacznej krystalizacji jego tworzywa. Wstępne uporządkowanie tworzywa wpływa na jego krystalizację w procesie kalandrowania, w którym następuje konsolidacja i stabilizacja struktury włókniny, co prezentują wykresy na Rysunku 3. Warto zauważyć, że temperatura kalandra 65°C, zbliżona do temperatury zeszklenia PLA, sprzyja nieznacznemu pogorszeniu uporządkowania tworzywa, ale i w tym przypadku nadal widoczny jest wpływ prędkości odbioru na zawartość *mezo*-fazy w materiale.

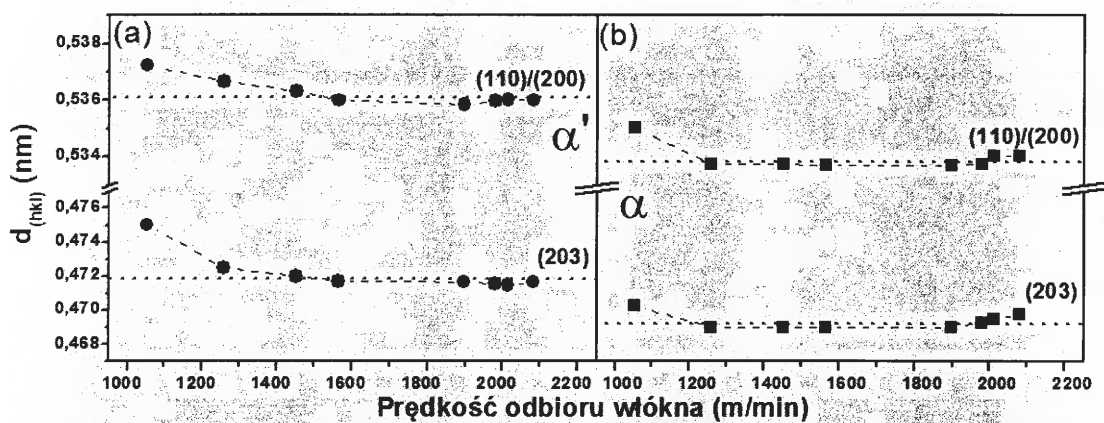


Rysunek 3. Analiza wpływu prędkości odbioru na zawartość mezo-fazy i fazy krystalicznej w tworzywie włókniny przeprowadzona dla: runa (a) włókniny kalandrowanej w temp. 65°C (b), włókniny kalandrowanej w temp. 90°C (c), włókniny kalandrowanej w temp. 110°C (d).

Źródło: Opracowanie własne na podstawie M. Puchalski, K. Sulak, M. Chrzanowski, S. Sztajnowski, I. Krucińska "Effect of processing variables on the thermal and physical properties of poly(L-lactide) spun bond fabrics", *Textile Research Journal*, 2015, 85, 535-547

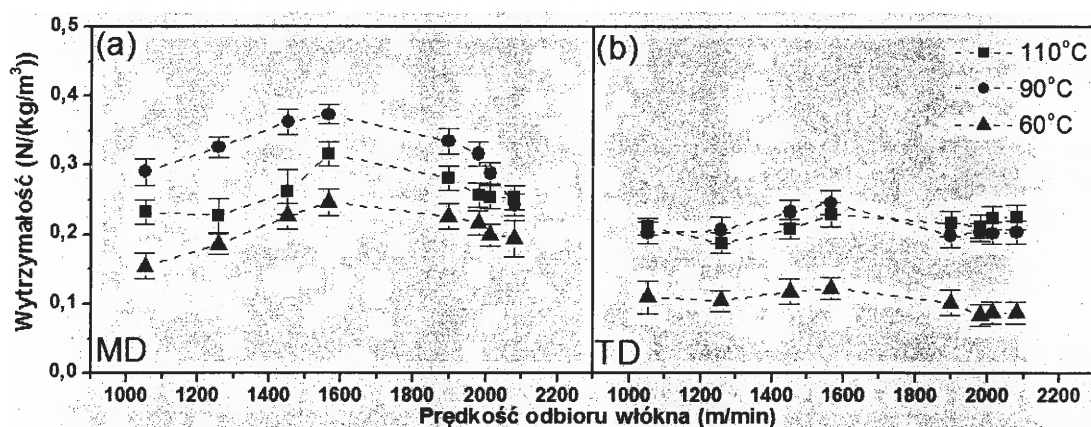
Dodatkowo w eksperymencie ponownie zastosowałem opracowaną i prezentowaną w pracy P2 autorską metodę analizy zmian strukturalnych. W oparciu o przyjętą metodykę przeanalizowałem wpływ prędkości odbioru elementarnego włókna na występowanie zjawiska transformacji formy krystalicznej  $\alpha'$  do formy  $\alpha$  w trakcie kalandrowania. Zgodnie z prezentowanymi na Rysunku 4 wynikami badań mogę stwierdzić, że wstępna orientacja tworzywa włókien w kanale formującym, w procesie formowania włóknin spod filiiery, wpływa nie tylko ilościowo na strukturę krystaliczną PLA (wzrost stopnia krystaliczności), ale też na jej jakość, czyli uporządkowanie i wymiar krystalitu, mierzone jako odległość między płaszczyznami  $d_{(hkl)}$ , co zgodnie z uzyskanymi wynikami przekłada się na zmianę właściwości mechanicznych materiału (Rysunek 5). Najkorzystniejsze właściwości mechaniczne włóknin osiąga się dla runa którego tworzywo zawiera maksymalną możliwą zawartość mezo-fazy przy braku fazy krystalicznej, co w przypadku analizowanej linii technologicznej uzyskano dla prędkości odbioru włókien runa około 1600 m/min.





Rysunek 4. Zmiana odległości międzyplaszczynowej  $d_{(hkl)}$  krystalitu PLA w funkcji prędkości odbioru włókna analizowana dla włókniny kalandrowanej w temp. 90°C (a) i 110°C (b).

Źródło: Opracowanie własne na podstawie M. Puchalski, K. Sulak, M. Chrzanowski, S. Sztajnowski, I. Krucińska "Effect of processing variables on the thermal and physical properties of poly(L-lactide) spun bond fabrics", *Textile Research Journal*, 2015, 85, 535-547



Rysunek 5. Zmiany wytrzymałości włóknin w zależności od warunków prowadzenia procesu formowania włóknin.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie M. Puchalski, K. Sulak, M. Chrzanowski, S. Sztajnowski, I. Krucińska "Effect of processing variables on the thermal and physical properties of poly(L-lactide) spun bond fabrics", *Textile Research Journal*, 2015, 85, 535-547

Kolejnym analizowanym przeze mnie procesem formowania materiałów włókienniczych z PLA było formowanie włókien z roztworu polimeru metodą na mokro. Przeprowadzone prace miały na celu ocenę wpływu zarówno warunków formowania jak również budowy cząsteczkowej użytego polimeru na proces orientacji i krystalizacji tworzywa, oraz właściwości fizyczne wytworzonych włókien. Wyniki tych badań przedstawiłem w publikacji P5.

Moim osiągnięciem poza napisaniem publikacji było zaplanowanie eksperymentu w którym wykazałem wpływ struktury cząsteczkowej polimeru oraz warunków formowania na uporządkowanie struktury nadcząsteczkowej tworzywa włókien, w tym istnienia niekorzystnych warunków formowania powodujących



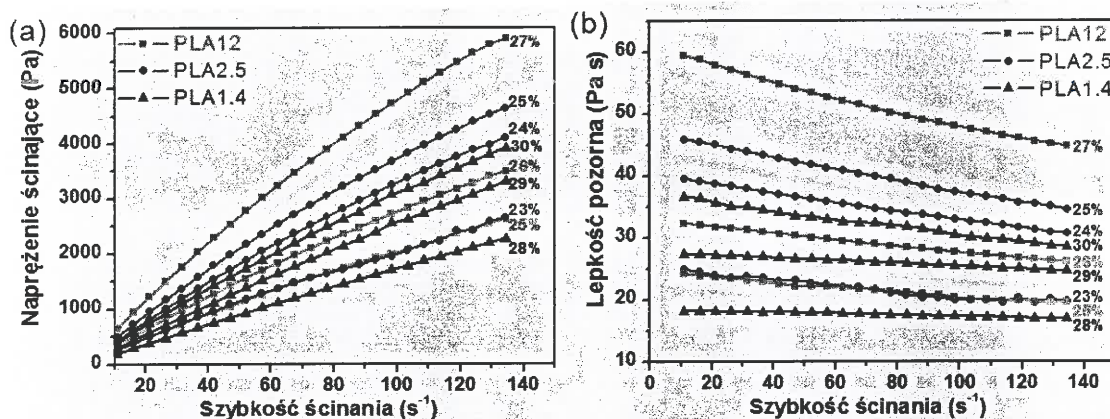
pogorszenie się właściwości mechanicznych, ale sprzyjających krystalizacji tworzywa do formy  $\alpha$ . Badania strukturalne wykonałem za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej WAXD, które zostały uzupełnione o badania DSC oraz badania z użyciem maszyny wytrzymałościowej.

Eksperyment przeprowadzony został z użyciem stanowiska laboratoryjnego wyposażonego w jedną sekcję rozciągu włókien i trzech polimerów różniących się masą molową oraz zawartością izomeru D-laktydu:

- Ingeo™ PLA 4060D :  $M_w=119000$  g/mol;  $\bar{D}=1,40$ ; 12% izomeru D-laktydu,
- Ingeo™ PLA 2002D :  $M_w=112600$  g/mol;  $\bar{D}=1,46$ ; 2,5% izomeru D-laktydu,
- Ingeo™ PLA 6201D :  $M_w=59100$ ;  $\bar{D}=1,29$ ; 1,4% izomeru D-laktydu.

Pierwszym etapem realizacji zaplanowanego eksperymentu był dobór stężenia roztworu polimeru pod kątem właściwości reologicznych odpowiednich do formowania włókien. Na Rysunku 6 zamieszczono wykresy badań reologicznych wykonanych za pomocą reometru rotacyjnego typu cylindrycznego. Zaobserwowano wyraźne różnice we właściwościach reologicznych przygotowanych roztworów i wpływ na te właściwości nie tylko masy molowej polimeru, ale także zawartości izomeru D-laktydu.

Proces formowania włókien potwierdził różnice w zdolności do formowania włókien pomiędzy roztworami polimerów. Formowanie włókien przy wysokich wartościach rozciągu (700%) było możliwe jedynie dla polimeru Ingeo™ PLA 6201D charakteryzującego się najniższą masą molową i najniższą zawartością izomeru D-laktydu.

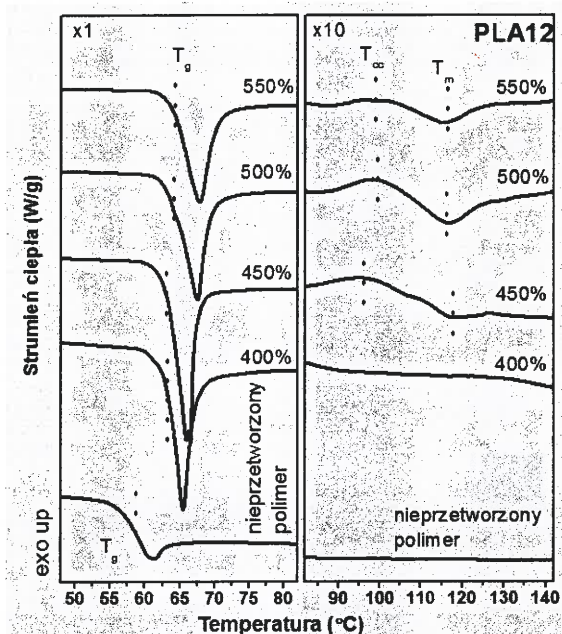


Rysunek 6. Zależność naprężenia ścinającego (a) i lepkości pozornej (b) od szybkości ścinania dla różnych stężeń roztworów polimerowych i PLA o różnej zawartości izomeru D-laktydu.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie M. Puchalski, S. Kwolek, G. Szparaga, M. Chrzanowski, I. Krucińska „Investigation of the Influence of PLA Molecular Structure on the Crystalline Forms ( $\alpha$  and  $\alpha'$ ) and Mechanical Properties of Wet Spinning Fibres, Polymers 2017, 9, 18.

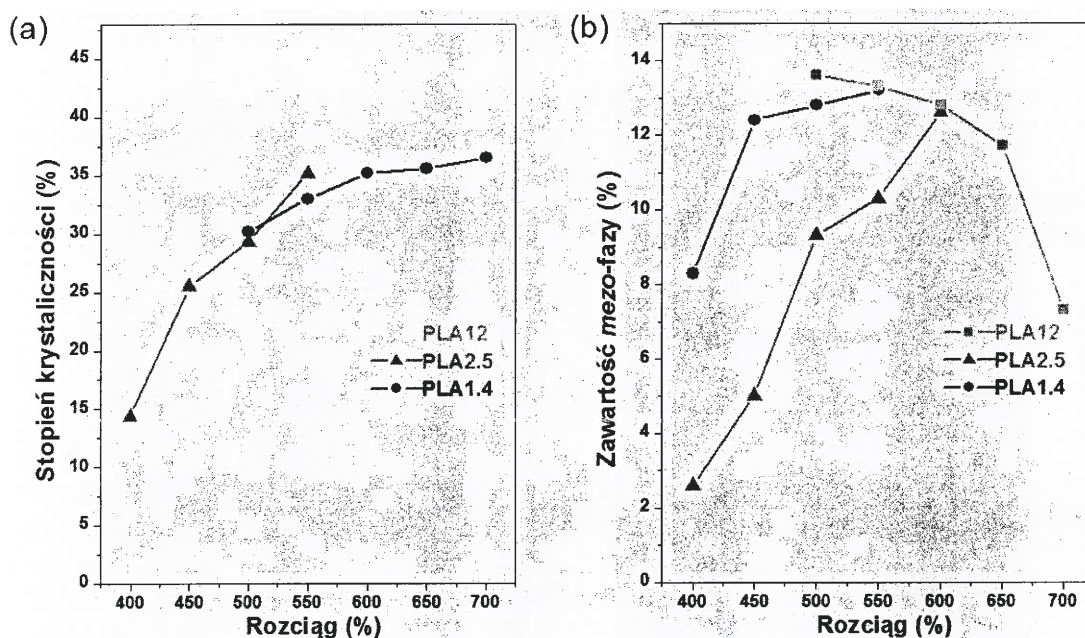
Ważnym osiągnięciem pracy były uzyskane wyniki badań zmian struktury nadcząsteczkowej oznaczonych metodą WAXD. Pierwszym **unikalnym wynikiem** było wykazanie dla polimeru o zawartości izomeru D-laktydu **wyższej niż 10% zdolności do porządkowania struktury w procesie formowania włókien z roztworu metodą na mokro co poprawiło wytrzymałość włókien**. Wyniki jest istotny naukowo ponieważ dotychczasowe prace świadczyły o amorficznym charakterze tego polimeru i ewentualnej krystalizacji w procesach degradacji np. w procesie hydrolizy [13]. Badania DSC wytworzonych włókien wykazały obecność nieznacznego pików topnienia przy 115°C dla rozciągu wyższego niż 500% (Rysunek 7), natomiast analiza dyfraktogramów potwierdziła obecność *mezo*-fazy w tych próbkach w ilości powyżej 10% (Rysunek 8). W przypadku pozostałych polimerów wykazałem obecność zarówno *mezo*-fazy jak i fazy krystalicznej w tworzywie formowanych włókien również przy dużych krotnościach rozciągu (Rysunek 8). Ponadto dla polimeru o najniższej zawartości izomeru D-laktydu i najniższej masie molowej przy rozciągu włókien powyżej 600% zaobserwowałem zmniejszenie się odległości międzypłaszczyznowej świadczącej o tworzeniu się struktury krystalicznej formy  $\alpha$ . Przeprowadzone badania właściwości mechanicznych włókien wyraźnie wskazały na pogorszenie ich wytrzymałości pomimo stosowania wyższych krotności rozciągu i wyższej orientacji tworzywa. Wynik ten wskazuje na **istnienie niekorzystnych warunków formowania włókien metodą na mokro powodujące otrzymanie włókien o gorszych właściwościach mechanicznych, co jest rezultatem innego typu uporządkowania struktury nadcząsteczkowej tworzywa w tym struktury krystalicznej formy  $\alpha$** . Zgodnie z otrzymanymi wynikami można przyjąć tezę, że **proces formowania włókien z PLA należy prowadzić w takich warunkach technologicznych by uzyskać maksymalnie krystaliczną postać tworzywa o formie krystalicznej  $\alpha'$ , co jest jednym ze wskaźników świadczącym o optymalnej budowie wewnętrznej włókien dającej optymalne właściwości mechaniczne i użytkowe**.





Rysunek 7. Termogramy DSC zarejestrowane dla PLA o zawartości 12% izomeru D-laktydu i włókien formowanych przy różnych wartościach rozciągu.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie M. Puchalski, S. Kwolek, G. Szparaga, M. Chrzanowski, I. Krucińska „Investigation of the Influence of PLA Molecular Structure on the Crystalline Forms ( $\alpha$  and  $\alpha'$ ) and Mechanical Properties of Wet Spinning Fibres, *Polymers* 2017, 9, 18.



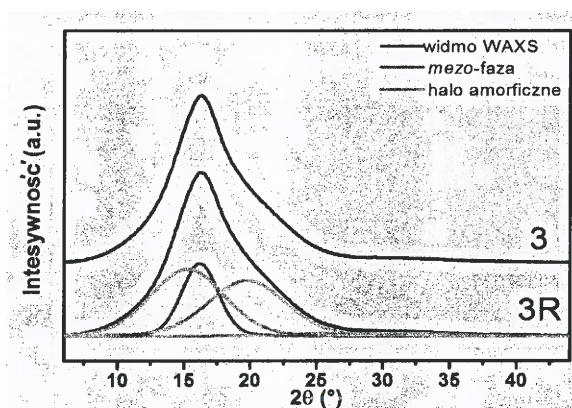
Rysunek 8. Wpływ rozciągu włókien na uporządkowanie struktury nadcząsteczkowej: (a) zmiana stopnia krystaliczności, (b) zmiana zawartości mezo-fazy.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie M. Puchalski, S. Kwolek, G. Szparaga, M. Chrzanowski, I. Krucińska „Investigation of the Influence of PLA Molecular Structure on the Crystalline Forms ( $\alpha$  and  $\alpha'$ ) and Mechanical Properties of Wet Spinning Fibres, *Polymers* 2017, 9, 18.

Podobne rezultaty do prezentowanych w pracy P5 uzyskałem dla badań prowadzonych dla kopoliestru kwasu mlekowego z glikolidem (PLGA), które zostały opisane w pracy M2.

Moim osiągnięciem w tej pracy było wykazanie zdolności do uporządkowania PLGA w procesie formowania włókien z roztworu polimeru metodą na mokro polegające na kreacji *mezo-fazy* w tworzywie włókna.

Kopoliester kwasu mlekowego z glikolidem (PLGA) ze względu na brak obecności piku topnienia na termogramach DSC, podobnie jak w przypadku PLA o zawartości D-laktydu powyżej 10%, uważany jest za polimer amorficzny, nie posiadający zdolności do krystalizacji. W przetwórstwie PLGA metodami ze stopu polimeru materiał ten nie krystalizuje [17], natomiast w pracy M1 wykazano, że warunki formowania włókien z roztworu na mokro sprzyjają porządkowaniu się struktury i powstania *mezo-fazy* w ilości nawet do 20%. Proces formowania włókien były prowadzony przy zastosowaniu dwu- lub trzypiętowego rozciągu. Na Rysunku 9 zamieszczono dyfraktogramy WAXD gdzie próba o symbolu 3 to włókna rozciągane dwuetapowo zaś 3R włókna wytworzone z dodatkowym trzecim etapem rozciągu.

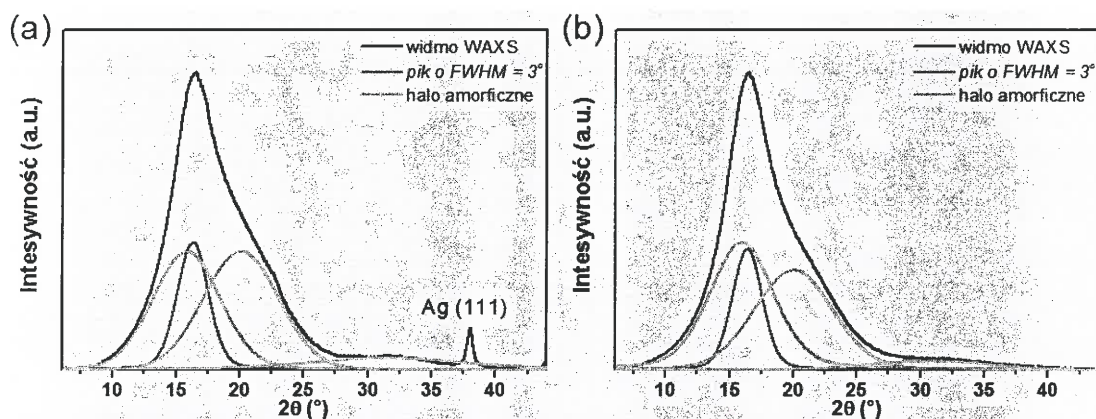


Rysunek 9. Porównanie widm WAXD dla włókien PGLA o symbolach 3 i 3R wraz z przykładem dekonwolucji na składowe: halo amorficzne i *mezo-fazę*.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie M. Boguń, P. Król, G. Szparaga, M. Puchalski „Technologia włókien z kopoliestrów alifatycznych i ich kompozycji metodą z roztworu na mokro” w „Biodegradowalne wyroby włókniste” pod red. I. Krucińskiej, Monografia Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2015, ISBN 978-83-7283-639-7, strony: 73-87

Dodatkowym elementem pracy była modyfikacji środkami antybakteryjnymi tworzywa włókien. Wprowadzenie do roztworu polimeru aktywnych związków srebra nie wpłynęło znacząco na zmianę struktury nadcząsteczkowej tworzywa włókien o zawartości *mezo-fazy* w ilości 17÷19% (Rysunek 10).





Rysunek 10. Dyfraktogramy WAXD wraz z dekonwolucją dla włókien PLGA z dodatkiem nanosrebra (a) i dodatkiem związku aktywnego srebra (b).

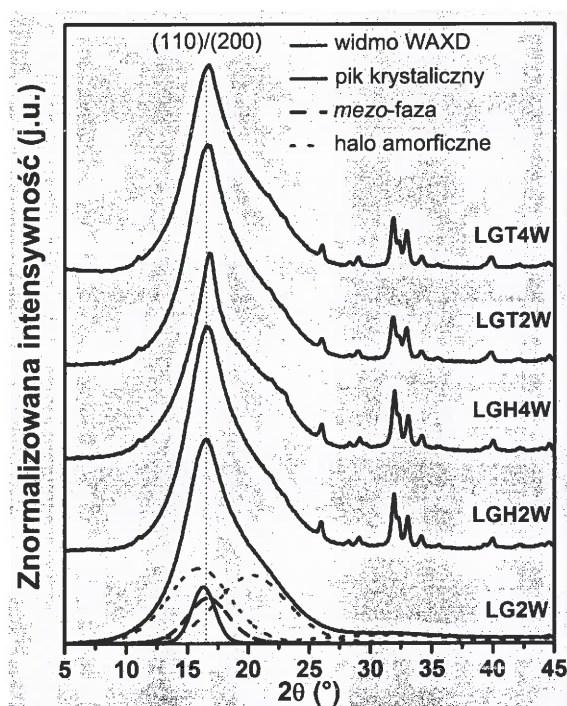
Źródło: Opracowanie własne na podstawie M. Boguń, P. Król, G. Szparaga, M. Puchalski „Technologia włókien z kopoliestrów alifatycznych i ich kompozycji metodą z roztworu na mokro” w „Biodegradowalne wyroby włókniste” pod red. I. Krucińskiej, Monografia Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2015, ISBN 978-83-7283-639-7, strony: 73-87

Kolejną pracą z zakresu wytwarzania włókien metodą na mokro z kopolimeru PLGA jest praca P7. Moim osiągnięciem naukowym w tej pracy jest wykazanie zdolności do porządkowania struktury nadcząsteczkowej PLGA do postaci *mezo-fazy* oraz fazy krystalicznej zarówno o formie  $\alpha'$  jak i  $\alpha$  pod wpływem obecności nanododatków ceramicznych jak i parametrów technologicznych procesu formowania włókien z roztworu polimeru na mokro co pozwalało uzyskać materiały o różnej wytrzymałości. W eksperymencie użyto komercyjny kopolimer PLGA wysokiej czystości chemicznej przeznaczony do zastosowań medycznych, Resomer LG 824S firmy Evonik (Niemcy) o stosunku molowym L-latydu do glikolidu w zakresie 79:21 - 85:15. Dodatkowo polimer był modyfikowany  $\beta$ -fosforanem trójwapniowym (TCP) i hydroksyapatytem (HAp) w celu uzyskania innowacyjnych włókien do zastosowań medycznych takich jak bioresorbowalne implanty.

Na Rysunku 11 zaprezentowane wybrane zostały dyfraktogramy rentgenowskie badanych materiałów wraz z ich dekonwolucją na składowe: amorficzne, *mezo-fazę* i składową krystaliczną. Wybrane wyniki analizy numerycznej dyfraktogramów WAXD oraz wyników badań mechanicznych dla najbardziej zróżnicowanych wariantów włókien przedstawia natomiast Tabela 1. Zgodnie z zaprezentowanymi wynikami można przyjąć tezę, że w przypadku kopolimeru PLGA podobnie jak w przypadku PLA w procesie formowania włókien metodą na mokro istnieją niekorzystne warunki technologiczne powodujące otrzymanie włókien o gorszych właściwościach mechanicznych, co jest rezultatem innego typu uporządkowania struktury krystalicznej tworzywa o mniejszej odległości międzypłaszczyznowej



( $d_{(110)/(200)} = 5,3 \text{ nm}$ ). Ponadto, przeprowadzone badania wykazały, że wprowadzenie do tworzywa nanododatków takich jak TCP i HAp również wpływa na uporządkowanie struktury nadcząsteczkowej tworzywa, co przekłada się na ostateczne właściwości mechaniczne. Przeprowadzone przeze mnie badania są kluczowe z punktu widzenia projektowania włóknistych materiałów kompozytowych do zastosowań medycznych z bioresorbowalnych kopolimerów takich jak PLGA. Materiały do tego typu zastosowań muszą wykazywać określone właściwości fizyczne, a zaprezentowane w pracy P7 wyniki wskazują, że właściwości fizyczne takie jak wytrzymałość zależą od budowy nadcząsteczkowej tworzywa, która jest wynikiem zarówno parametrów technologicznych stosowanych do formowania materiałów jak i obecności nanododatków.



Rysunek 11. Dyfraktogramy WAXD wraz z dekonwolucją dla włókien PLGA (LG2W) z dodatkiem HAp (LGH2W i LGH4W) i z dodatkiem TCP (LGT2W i LGT4W).

Źródło: Opracowanie własne na podstawie P. Król, G. Szparaga, T. Mikołajczyk, M. Puchalski, M. Boguń "Glycolide/L-lactide copolymer (PGLA) fibers formed by wet spinning from solution and modified with ceramic nanoadditives, *Autex Research Journal* 2018 DOI: 10.1515/aut-2017-0035

**Tabela 1. Wyniki numerycznej analizy dyfraktogramów dla włókien PLGA wraz z dodatkami oraz wyniki badań mechanicznych.**

Symbol próbki	Nano-dodatek	Wyciąg filierowy	Rozciąg	Zawartość fazy krystalicznej	Zawartość mezo-fazy	$d_{(110)/(200)}$	Wytrzymałość
		(%)	(%)	(%)	(%)		
LG2W	-	-20	581	2,79	19,20	0,55	34,62
LG5W	-	+100	431	7,65	11,82	0,53	17,56
LGT2W	TCP	-20	533	4,38	12,32	0,54	27,95
LGT4W	TCP	+50	426	3,78	12,49	0,53	19,44
LGH2W	HAp	+20	477	5,79	13,30	0,54	24,29
LGH4W	HAp	+100	373	4,86	6,20	0,53	5,65

*Źródło: Opracowanie własne na podstawie P. Król, G. Szparaga, T. Mikołajczyk, M. Puchalski, M. Boguń "Glycolide/L-lactide copolymer (PGLA) fibers formed by wet spinning from solution and modified with ceramic nanoadditives, Autex Research Journal 2018 DOI: 10.1515/aut-2017-0035*

Oprócz analizy zmian struktury nadcząsteczkowej PLA w procesach przetwórczych brałem udział pracach związanych z oceną wpływu włókienniczych procesów wykańczalniczych, takich jak barwienie włókien oraz jednoczesne barwienie i stabilizacja termiczna skrętu przędz na strukturę nadcząsteczkową PLA. **Wyniki tych badań przedstawiłem w pracach P3 i M2**

Barwienie włókien, a także barwienie i stabilizacja skrętu przędzy to procesy termiczne prowadzone w temperaturach pomiędzy temperaturą zeszczenia a topnienia tworzywa, mające na celu nadanie wyrobom żądanych właściwości. Mając na uwadze prezentowane w pracy P2 wyniki należało przypuszczać, że i w tych procesach włókienniczych mogą nastąpić zmiany uporządkowania struktury nadcząsteczkowej w tym transformacja krystalograficzna formy  $\alpha'$  do formy  $\alpha$  co spowoduje pogorszenie właściwości mechanicznych wyrobu.

**Moim osiągnięciem naukowym była interpretacja wyników zmian właściwości mechanicznych przędz po procesie barwienia i stabilizacji termicznej w oparciu o zmiany struktury nadcząsteczkowej analizowane metodą WAXD zaprezentowane w publikacji P3, a w przypadku procesu barwienia włókien wskazanie, które warunki powodują zmiany struktury nadcząsteczkowej w tym transformację krystalograficzną formy  $\alpha'$  do formy  $\alpha$  tworzywa włókien (rozdział w monografii M2).**

Prace badawcze z zakresu barwienia i stabilizacji przędzy prowadzone były z użyciem komercyjnie dostępnych włókien odcinkowych o symbolu SLN 2660D firmy Far Eastern (Tajwan). Proces stabilizacji i barwienia był prowadzony w środowisku

wodnymmo temperaturze 90°C w czasie 40 minut z tym, że w przypadku barwienia dodatkowo do kąpeli był dodany barwnik oraz barwnik z przenośnikiem (substancja wspomagająca wybarwialność włókien poliestrowych). Badania mechaniczne przeprowadzone po procesach stabilizacji w wodzie oraz barwieniu bez przenośnika wykazały poprawę właściwości mechanicznych przędzy co było efektem korzystnym z punktu widzenia aplikacji jako materiału do zastosowań w rolnictwie. Barwienie z użyciem przenośnika pozwoliło zabarwić przędzę na zakładany kolor (czarny), ale pogorszyło właściwości mechaniczne. Przeprowadzone przeze mnie badania wykazały, że w procesie barwienia z użyciem przenośnika następują zmiany struktury nadcząsteczkowej w tym wzrost wartości stopnia krystaliczności oraz transformacja formy krystalicznej  $\alpha'$  do formy  $\alpha$ . Natomiast korzystne zmiany właściwości mechanicznych przędz w procesie stabilizacji i barwienia bez przenośnika są wynikiem wzrostu zawartości fazy krystalicznej w tworzywie bez zmiany formy krystalograficznej.

Podobne rezultaty zmian struktury nadcząsteczkowej tworzywa włókien z PLA zaobserwowałem w eksperymencie związanym z oceną wybarwialności ich tworzywa. Barwieniu poddano dwa typy włókien z PLA, komercyjnych SLN 2660D i wytworzonych na potrzeby prac z polimeru Ingeo™ PLA 6201D. Proces był prowadzony w kąpeli wodnej barwnika zawiesinowego bez przenośnika w temperaturze 70°C, 80°C, 110°C oraz 130°C. Przyjęcie tak silnie zróżnicowanego zakresu temperatur barwienia, wynikało z celu badań zmierzającego do analizy różnic we właściwościach dyfuzyjnych barwnika zawiesinowego do tworzywa badanych włókien PLA w tak zwanym bezpiecznym przedziale stabilności termicznej tych włókien i ich zmian pod wpływem występującego w procesie barwienia działania czynnika termicznego w środowisku wodnym. Badania strukturalne WAXD przeprowadziłem dla prób barwionych w 70°C, 110°C i 130°C. Uzyskane wyniki wskazują, że prowadzenie procesu barwienia w temperaturze 110°C prowadzi do wyraźnego wzrostu stopnia krystaliczności tworzywa włókien, ale bez zmiany formy krystalograficznej. Transformacja krystalograficzna z formy  $\alpha'$  do formy  $\alpha$  została zaobserwowana po barwieniu w temperaturze 130°C i towarzyszył jej znaczący wzrost wartości wskaźnika krystaliczności do wartości 71%, co wskazuje, na możliwą w tych warunkach degradację hydrolityczną tworzywa włókien.

Przeprowadzone przeze mnie prace związane z oceną wpływu barwienia i stabilizacji liniowych wyrobów włókienniczych na budowę nadcząsteczkową ich tworzywa pozwalają sformułować następującą tezę, że **dobór warunków procesów stabilizacji w kąpeli wodnej oraz barwienia z użyciem wodnych barwników zawieszinowych wyrobów z PLA powinien uwzględnić możliwość wystąpienia niekorzystnie wpływających na właściwości mechaniczne zmian struktury nadcząsteczkowej obserwowanych między innymi jako transformacja struktury krystalograficznej z formy  $\alpha'$  do formy  $\alpha$ , co może nastąpić w zależności od składu chemicznego kąpeli nawet w temperaturze 90°C.**

Podsumowaniem moich prac z zakresu optymalizacji właściwości fizycznych i użytkowych wyrobów włókienniczych z polilaktydu i kopolimerów w oparciu o analizę budowy nadcząsteczkowej jest zgłoszenie patentowe nr P. 424752 (Z1). Opracowany innowacyjny produkt to kompozytowy materiał przeznaczony do zastosowania w przemyśle obuwniczym, zwłaszcza na wkładki do obuwia. **Moim osiągnięciem było zaproponowanie takiej konstrukcji trójwarstwowego pakietu włókninowego tak by otrzymać właściwości odpowiednie dla wkładek obuwniczych z tym, że zaproponowana innowacja dotyczy zastosowanego materiału o właściwościach biodegradowalnych.** Odpowiednie właściwości uzyskuje się poprzez użycie komponentów wykonanych z PLA o strukturze krystalicznej  $\alpha'$  i procesów konsolidacji kompozytu w warunkach niedoprowadzających do niekorzystnych zmian strukturalnych w tym transformacji tej struktury.

#### **4.3.3 Część 2: Transformacja formy krystalicznej $\alpha'$ do formy $\alpha$ oraz zmiana stopnia krystaliczności, jako wskaźniki oceny degradacji PLA w środowiskach zbliżonych do naturalnych**

Drugą część mojego osiągnięcia naukowego stanowią prace z zakresu wykorzystania pomiaru zmian struktury krystalicznej w tym transformacji formy krystalicznej  $\alpha'$  do formy  $\alpha$  w ocenie degradacji wyrobów włókienniczych z PLA w warunkach zbliżonych do naturalnych. Główne prace badawcze prowadzone były w latach 2011-2015 na eksperymentalnym polu uprawnym w Mydlnikach należącym do Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, gdzie analizie poddano włókny z PLA o potencjalnym zastosowaniu w rolnictwie i ogrodnictwie.

Pierwszym etapem tych prac była ocena zmian strukturalnych włókien wykonanych z PLA metodą spod filiiery po jednosezonowym użytkowaniu w warunkach polowych. Eksperyment był przeprowadzony dla dwóch typów włókien:

- włókniny o barwie naturalnej użytej jako materiał do osłaniania roślin w okresie zimowym,
- włókniny o barwie czarnej użytej do ściółkowania w okresie letnim.

### **Wyniki tych wstępnych prac przedstawiłem w pracy M3.**

Warunki użytkowania na polu uprawnym to kompilacja wielu czynników degradujących jakie mogą powodować negatywne w skutkach zmiany w strukturze PLA. Oprócz zmiennych czynników atmosferycznych, a mianowicie ciepła, promieniowania UV, wilgoci czy też czynników mechanicznych jak wiatr, należy brać również pod uwagę obecność mikroorganizmów w glebie oraz środki wspomagające wzrost roślin. Z punktu widzenia planowanego wdrożenia produktów z PLA, korzystna byłaby możliwość stosowania włókien dłużej niż jeden sezon, co miał wykazać przeprowadzony eksperyment.

**Moim osiągnięciem naukowym oprócz napisania pracy było wykazanie w sposób jakościowy i ilościowy zmian zachodzących w strukturze cząsteczkowej i nadcząsteczkowej PLA w wyniku jednosezonnego stosowania w warunkach polowych.**

Do badań wytypowano włókniny o optymalnych właściwościach fizycznych, gdzie wybór uzasadniono m. in. w oparciu o wyniki opisanych w Części 1 mojego osiągnięcia naukowego.

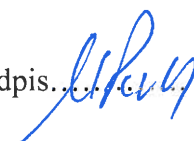
W przypadku włókniny o barwie czarnej eksperyment trwał od 29 maja do 10 października 2012 roku, co dało około 4,5 miesiąca przebywania włókniny na polu. Warunki klimatyczne na polu w tym okresie to średnia dobową temperatura 19 °C (minimalna 9 °C a maksymalna 32 °C), suma opadu 250 mm, usłonecznienie 600 godzin (dane Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej). Dodatkowo zmierzono pH gleby, które wynosiło 6,5. Natomiast w przypadku włókniny o barwie naturalnej eksperyment trwał od 23 listopada 2011 roku do 18 kwietnia 2012 roku co dało 4 miesiące ekspozycji na działanie czynników naturalnych. Warunki klimatyczne na polu w tym okresie to średnia dobową temperatura -3 °C (minimalna -20 °C a maksymalna 9 °C), suma opadu 100 mm, usłonecznienie 170 godzin zgodnie z danymi Instytutu



Meteorologii i Gospodarki Wodnej. Dodatkowo zmierzono pH gleby, które wynosiło 6,4.

Analiza zamian strukturalnych tworzywa włóknin została przeprowadzona na poziomie cząsteczkowych z użyciem chromatografii żelowej GPC oraz na poziomie nadcząsteczkowym metodą WAXD rozszerzoną o badania DSC. Zaprezentowane w pracy wyniki wraz z autorską interpretacją wskazują na **nieznaczące zmiany strukturalne PLA w wyniku jednosezonowego użytkowania (około 4,5 miesiąca) na polu uprawnym w postaci nieznacznego spadku masy molowej oraz wzrostu udziału tworzywa krystalicznego bez transformacji jego sieci przestrzennej, komórki elementarnej kryształu PLA.** Bardzo ważnym wnioskiem z przeprowadzonego eksperymentu jest **potwierdzenie w sposób naukowy możliwości stosowania wyrobów z PLA w warunkach polowych w okresie dłuższym niż jeden sezon, o ile ich struktura będzie miała charakter semikrystaliczny o kryształach formy  $\alpha'$**  (wnioski z prac P2 i P4 oraz niepublikowanych badań wykonanych w ramach projektu BIOGRATEX).

W pracy M3 zaprezentowałem również wyniki badań procesu degradacji włóknin z PLA w warunkach kompostowania prowadzonego w warunkach naturalnych, w kompostownikach otwartych z dostępem tlenu. Kompostowaniu, w warunkach analogicznych do kompostowania biomasy w ogrodnictwie, poddano włókniny o barwie naturalnej o krystaliczności około 50% i formie krystalicznej  $\alpha'$  – włókniny do zastosowania na osłony w okresie zimowym. Proces kompostowania był prowadzony w okresie od 7 czerwca 2012 roku do 5 października 2013 roku i był dodatkowo wspomagany komercyjnie dostępnymi środkami przyspieszających rozkład biomasy w kompoście. **Moim osiągnięciem naukowym oprócz napisania pracy było wykazanie, że kompostowanie PLA powoduje zmiany strukturalne obserwowane nie tylko w postaci spadku masy molowej polimeru, ale również w postaci wzrostu krystaliczności i transformacji formy krystalicznej  $\alpha'$  do  $\alpha$ .** Zaproponowana przeze mnie nowatorska metodyka oceny postępu degradacji PLA opierająca się na ocenie ilościowej i jakościowej zmian struktury nadcząsteczkowej okazała się **bardzo dobrym uzupełnieniem powszechnie stosowanego pomiar ubytku masy molowej i może być również stosowana do materiałów o zmienionej barwie w wyniku degradacji.** Pomiar masy molowej najczęściej jest wykonywany za pomocą chromatografii żelowej, gdzie spektrum rozkładu mas molowych jest oceniane



spektrofotometrycznie. Zmiana barwy próbki w trakcie degradacji, oraz jej zanieczyszczenie materiałem biologicznym pochodzącym z gleby, może utrudnić prawidłową interpretację zmian masy molowej. W przypadku zaproponowanej autorskiej metodyki badań z użyciem dyfraktometrii rentgenowskiej WAXD zmiana barwy nie wpływa na pomiar, natomiast obecność składników mineralnych gleby jest łatwa do identyfikacji poprzez piki/artefakty na dyfraktogramach. Współczesne metody filtracji numerycznej widm dyfrakcyjnych pozwalają na dokładną analizę zmian występujących w strukturze nadcząsteczkowej polimeru przy minimalizacji błędów systematycznych. W tabelach 2 i 3 zaprezentowano wyniki zmian strukturalnych PLA w wyniku kompostowania w warunkach polowych. Analiza otrzymanych wyników pozwala stwierdzić nieznaczny spadek masy molowej oraz dyspersyjności PLA w wyniku degradacji, gdzie najwyraźniejsze zmiany widoczne są po zastosowaniu komercyjnie dostępnych środków wspomagających kompostowanie biomasy. W przypadku analizy WAXD zmian struktury krystalicznej odnotowano widoczny wzrost wskaźnika krystaliczności potwierdzony również badaniami DSC, a także w przypadku włókniny kompostowanej z użyciem komercyjnych środków przyspieszających biodegradację zmniejszenie odległości między płaszczyznowej (braggowskiej) ( $d_{(hkl)}$ ) świadczącej o transformacji krystalograficznej formy  $\alpha'$  do  $\alpha$ . Ponadto w pracy **wykazałem, że zaproponowane warunki kompostowania w kompostownikach otwartych z dostępem tlenu stosowanych do kompostowania biomasy w ogrodnictwie, są niedostateczne by doprowadzić włókninę do ostatniego etapu biodegradacji, mineralizacji w ciągu jednego roku.** Można przyjąć, że po roku czasu zaobserwowano jedynie wstępną fragmentację tworzywa.

Tabela 2. Wyniki GPC zmian masy molowej ( $M_n$  i  $M_w$ ) oraz dyspersji ( $\mathcal{D}$ ) PLA w procesie kompostowania.

Opis włókniny i sposobu kompostowania	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$\mathcal{D}$
Stabilizowana o barwie naturalnej 50 g/m <sup>2</sup> przed kompostowaniem	57 700	98 000	1,70
Stabilizowana o barwie naturalnej 50 g/m <sup>2</sup> po kompostowaniu w kompoście z kompostowni	53 000	90 000	1,70
Stabilizowana o barwie naturalnej 50 g/m <sup>2</sup> po kompostowaniu w glebie z preparatem BIODA®	58 200	95 000	1,63
Stabilizowana o barwie naturalnej 50 g/m <sup>2</sup> po kompostowaniu w glebie z preparatem RADIVIT®	53100	88 700	1,67

Źródło: Opracowanie własne na podstawie M. Puchalski, P. Siwek, I. Krucińska, „Badanie biodegradacji włóknin PLA przeznaczonych na cele rolnicze w warunkach polowych” w „Biodegradowalne wyroby włókniste” pod red. I. Krucińskiej, Monografia Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2015, ISBN 978-83-7283-639-7, strony: 453-466.

Tabela 3. Wyniki WAXD oceny wpływu procesu kompostowania na zmianę budowy nadcząsteczkowej PLA: stopień krystaliczności, wielkość obszaru krystalicznego ( $L(hkl)$ ) i odległość międzypłaszczyznowej ( $d(hkl)$ ).

Opis włókniny i sposobu kompostowania	(hkl)	$L_{(hkl)}$ (nm)	$d_{(hkl)}$ (nm)	Stopień krystaliczności (%)
Stabilizowana o barwie naturalnej 50 g/m <sup>2</sup> przed kompostowaniem	(200)/(110)	16	0,537	45,5
	(203)	12	0,472	
Stabilizowana o barwie naturalnej 50 g/m <sup>2</sup> po kompostowaniu w kompoście z kompostowni miejskiej	(200)/(110)	17	0,536	52,8
	(203)	13	0,472	
Stabilizowana o barwie naturalnej 50 g/m <sup>2</sup> po kompostowaniu w glebie z preparatem BIODA®	(200)/(110)	16	0,534	59,0
	(203)	16	0,470	
Stabilizowana o barwie naturalnej 50 g/m <sup>2</sup> po kompostowaniu w glebie z preparatem RADIVIT®	(200)/(110)	20	0,535	55,4
	(203)	15	0,471	

Źródło: Opracowanie własne na podstawie M. Puchalski, P. Siwek, I. Krucińska, „Badanie biodegradacji włóknin PLA przeznaczonych na cele rolnicze w warunkach polowych” w „Biodegradowalne wyroby włókniste” pod red. I. Krucińskiej, Monografia Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2015, ISBN 978-83-7283-639-7, strony: 453-466.

Przeprowadzone wstępne badania wykazały, że włókniny z PLA można stosować na polu przez okres dłuższy niż jeden sezon oraz, że ich kompostowanie w otwartych kompostownikach nie powoduje ich pełnej degradacji w okresie jednego roku. Uzyskane wyniki pierwszej części badań są korzystne z punktu widzenia wdrożenia produktów z PLA przeznaczonych dla rolnictwa, zaś brak wyraźnej degradacji po użyciu stał się inspiracją do dalszych prac w tym zakresie.

W 2013 roku założono kolejny eksperyment polegający na przeprowadzeniu biodegradacji bez udziału tlenu w warunkach polowych. W tym celu próbki włókien o wymiarach 5 cm × 5 cm umieszczono w szczelnie zamkniętych pojemnikach wypełnionych mieszaniną gleby i wody modyfikowaną dodatkowo substancjami takimi jak: komercyjne środki wspomagające kompostowanie biomasy (kreda, preparat RADIVIT®), obornik bydlęcy, pomiot kurzy oraz kreda. **Wyniki tego eksperymentu opisałem w pracy P6.**

Kompostowanie w warunkach beztlenowych przeprowadzono dla włókniny o barwie naturalnej o stopniu krystaliczności tworzywa około 50% i formie krystalicznej  $\alpha'$ . Była to włóknina przeznaczona na osłony roślin w okresie zimowym. Eksperyment prowadzono przez 6 miesięcy (od 10 kwietnia 2013 r. do 10 października 2013 r.). Wytypowane warianty składu kompostu uwzględniały względnie łatwą dostępność składników dla ogrodników i rolników tak by proces kompostowania włókien mógłby być realizowany przez każdego potencjalnego użytkownika włókien. **Moim osiągnięciem naukowym oprócz przygotowania publikacji było opracowanie metodyki badawczej oceny degradacji PLA a także wykazanie, że kompostowanie PLA w warunkach beztlenowych powoduje zmiany strukturalne obserwowane w postaci spadku masy molowej polimeru oraz wzrostu krystaliczności bez wyraźnej transformacji formy krystalicznej  $\alpha'$  do  $\alpha$ .**

W tabelach 4 i 5 zamieściłem wyniki badań GPC i analizy numerycznej WAXD zgodnie z którymi warunki kompostowania z użyciem pomiotu kurzego oraz obornika bydlęcego znacząco wspomagają degradację PLA.

Tabela 4. Zmiana masy molowej ( $M_n$  i  $M_w$ ) oraz dyspersji ( $\mathcal{D}$ ) PLA w wyniku kompostowania w warunkach beztlenowych.

Próbka	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$\mathcal{D}$
Niekompostowana	36700	54800	1,49
Kompostowana w glebie	33400	51100	1,52
Kompostowana w glebie z dodatkiem kredy	35400	51400	1,45
Kompostowana w glebie z dodatkiem preparatu Radivit®	32400	46700	1,44
Kompostowana w glebie z dodatkiem obornika bydlęcego	28400	36500	1,29
Kompostowana w glebie z dodatkiem pomiotu kurzego	35900	38400	1,07
Kompostowana w glebie z dodatkiem pomiotu kurzego i obornika bydlęcego	21200	24400	1,15

Źródło: Opracowanie własne na podstawie M. Puchalski, P. Siwek, T. Biela, S. Sztajnowski, M. Chrzanowski, S. Kowalska, I. Krucińska "Influence of the household composting conditions on the structural changes of polylactide spun-bonded nonwovens during degradation" *Textile Research Journal*, 2017, 87, 2541–2549.

Tabela 5. Wyniki WAXD oceny wpływu kompostowania w warunkach beztlenowych na zmianę budowy struktury nadcząsteczkowej PLA: stopień krystaliczności, wielkość obszaru krystalicznego ( $L(hkl)$ ) i odległość międzypłaszczyznowej ( $d(hkl)$ ).

Próbka	Stopień krystaliczności (%)	$d_{(110)/(200)}$ (nm)	$d_{(203)}$ (nm)	$L_{(110)/(200)}$ (nm)	$L_{(203)}$ (nm)
Niekompostowana	49,5	0,537	0,472	14,3	11,3
Kompostowana w glebie	52,0	0,537	0,472	15,8	14,1
Kompostowana w glebie z dodatkiem kredy	57,7	0,539	0,473	17,1	13,4
Kompostowana w glebie z dodatkiem preparatu Radivit®	51,9	0,540	0,474	16,1	14,1
Kompostowana w glebie z dodatkiem obornika bydlęcego	54,8	0,536	0,471	15,2	11,7
Kompostowana w glebie z dodatkiem pomiotu kurzego	57,7	0,537	0,472	15,2	12,8
Kompostowana w glebie z dodatkiem pomiotu kurzego i obornika bydlęcego	57,3	0,537	0,472	15,2	12,8

Źródło: Opracowanie własne na podstawie M. Puchalski, P. Siwek, T. Biela, S. Sztajnowski, M. Chrzanowski, S. Kowalska, I. Krucińska "Influence of the household composting conditions on the structural changes of polylactide spun-bonded nonwovens during degradation" *Textile Research Journal*, 2017, 87, 2541–2549.



Zaprezentowane w Tabelach 4 i 5 wyniki badań świadczące o zmianach struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej tworzywa włóknin w procesie kompostowania umożliwiły interpretacje zmian właściwości fizycznych w skali makroskopowej włóknin takich jak ubytek masy oraz spadek wytrzymałości. Najwyższy ubytek masy oraz spadek wytrzymałości zanotowano dla włóknin kompostowanych z użyciem pomiotu kurzego i obornika bydlęcego. Dla tych wariantów widoczne też są największe zmiany budowy cząsteczkowej (spadek masy molowej oraz spadek dyspersji) oraz struktury nadcząsteczkowej (wzrost krystaliczności) tworzywa włóknin. Zmiany strukturalne zostały dodatkowo potwierdzone badaniami DSC, gdzie oprócz wskaźnika krystaliczności analizowałem zmiany temperatur przejść fazowych, a także ciepło i entalpie tych przemian. Dodatkowo dzięki analizie budowy chemicznej próbek metodą spektrofotometrii w podczerwieni FTIR udało się wykazać, że **pozytywne rezultaty degradacji z użyciem pomiotu kurzego wynikają z uwalnianego z niego amoniaku, który wspomaga proces degradacji hydrolitycznej.**

Ostatnim zagadnieniem należącym do drugiej część mojego osiągnięcia naukowego są wyniki badań zmian struktury nadcząsteczkowej włóknin z PLA w procesie symulowanego przyspieszonego starzenia w warunkach klimatycznych. **Wyniki zaprezentowałem w publikacji P1.**

Celem eksperymentu było sprawdzenie jak warunki klimatyczne wpływają na degradację włóknin z PLA. **Moim osiągnięciem naukowym w tej pracy jest określenie metodą WAXD zmian budowy nadcząsteczkowej PLA związanych z ich krystalizacją pod wpływem połączonych czynników takich jak ekspozycja na promieniowanie UV, zmiany temperatury, zmiany wilgotności.**

Eksperyment został przeprowadzony dla włóknin wytworzonych przy różnych temperaturach kalandrowania, różniących się stopniem krystaliczności oraz formą krystaliczną tworzywa, które szerzej zostały opisane w **Części 1** mojego osiągnięcia naukowego (P2). Proces starzenia przeprowadzono w dwóch różnych warunkach klimatycznych: klimat umiarkowany (S3) i klimat subtropikalny (S3x2). Otrzymane wyniki przeprowadzonej analizy zmian stopnia krystaliczności znajdują się w Tabeli 6. Proces **symulowanego starzenia powoduje wyraźną krystalizację amorficznego oraz nisko krystalicznego zawierającego mezo-fazę tworzywa włóknin.** W przypadku wysoko krystalicznych materiałów zmiany te są nieznaczne,



a w przypadku struktury o formie  $\alpha$  obserwuje się spadek krystaliczności. Interesującym zagadnieniem jest **brak obserwacji efektu transformacji formy krystalicznej  $\alpha'$  do  $\alpha$  w procesie przyspieszonego starzenia w zastosowanych warunkach klimatycznych.** Wynik ten jest zgodny z wynikami opisanymi w pracy M3 i potwierdza przypuszczenia, że w warunkach klimatycznych dostarczane ciepło jest niedostateczne do powstania transformacji formy krystalograficznej  $\alpha'$  do  $\alpha$ . W przypadku degradacji w glebie lub kompoście oprócz wilgotności i ciepła ważnym czynnikiem degradującym są również mikroorganizmy, czy też pH opadu, co w procesach symulacyjnych jest trudne do odwzorowania.

Tabela 6. Zmiany krystaliczności tworzywa włóknin poddanych procesowi przyspieszonego starzenia w symulowanych warunkach klimatycznych.

Symbol próbki	Temperatura kalandrowania włókniny (°C)	Symbol warunków starzenia	Stopień krystaliczności (%)
1	65	0	1,5
		S3	2,0
		S3x2	34,6
2	70	S0	8,1
		S3	8,5
		S3x2	36,6
3	85	S0	37,6
		S3	42,7
		S3x2	45,6
4	90	S0	45,5
		S3	46,1
		S3x2	49,1
5	100	S0	46,1
		S3	50,3
		S3x2	50,4
6	110	S0	53,5
		S3	48,9
		S3x2	50,6

Źródło: Opracowanie własne na podstawie S. Sztajnowski, I. Krucińska, K. Sulak, M. Puchalski, H. Wrzosek, J. Bilka „Effects of the Artificial Weathering of Biodegradable Spun-Bonded PLA Nonwovens in Respect to their Application in Agriculture”, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 2012, 20, 89-95.



#### 4.3.4 Podsumowanie

Przedstawiony, jako osiągnięcie naukowe, cykl publikacji pod wspólnym tytułem „Rola uporządkowania struktury nadcząsteczkowej polilaktydu i jego kopolimerów w optymalizacji właściwości fizycznych i użytkowych wyrobów włókienniczych, a także w ocenie sposobu ich degradacji” jest związany z technologiami włókienniczymi z zakresu nowych proekologicznych i innowacyjnych materiałów o unikalnej właściwości, jaką jest zdolność do biodegradacji. Przedstawione w cyklu publikacji wyniki badań strukturalnych stanowią bazę wiedzy o polilaktydzie i jego kopolimerach do wykorzystania w przemyśle włókienniczym oraz laboratoriach naukowych i działach kontroli jakości zakładów produkcyjnych, zajmujących się wytwarzaniem biodegradowalnych wyrobów włókienniczych.

Do najważniejszych moich osiągnięć naukowych i technologicznych należy zaliczyć:

1. Opracowanie uznanej w świecie naukowym metodologii oceny jakości struktury nadcząsteczkowej tworzywa materiałów włókienniczych z PLA i jego kopoliestrów, umożliwiającej skuteczne projektowanie właściwości mechanicznych i użytkowych wyrobów w oparciu o rentgenowskie pomiary dyfraktometryczne wykonane metodą proszkową WAXD.
2. Wykazanie w oparciu o pomiary WAXD i opracowaną autorską metodologię badań, istotnych zmian w strukturze nadcząsteczkowej (krystalicznej) PLA zachodzących w procesie formowania włóknin metodą spod filiery (ang. spun-bonded) pod wpływem stosowania różnych parametrów technologicznych. Z aplikacyjnego punktu widzenia ważnym moim osiągnięciem jest wykazanie istnienia krytycznej wartości temperatury kalandrowania ( $T_c$ ), powyżej której nie następuje znaczący wzrost stopnia krystaliczności tworzywa polilaktydu. Zachodzące zmiany strukturalne w tworzywie włóknin kalandrowanych w temperaturach powyżej  $T_c$ , w tym obserwowana technika WAXD transformacja formy krystalicznej  $\alpha'$  do formy  $\alpha$  powodują znaczący spadek wytrzymałości właściwej wytwarzanych materiałów. Ponadto, w oparciu o opracowaną metodykę badań wykazałem, że wstępne uporządkowanie tworzywa runa w postaci *mezo-fazy*, bez kreacji w nim fazy krystalicznej,

wpływa korzystnie na późniejszą krystalizację tworzywa włóknin i właściwości mechaniczne, m. in. takie jak wytrzymałość właściwa.

3. Wykazanie, w oparciu o pomiary WAXD i opracowaną metodologię badań, istotnych zmian struktury nadcząsteczkowej (krystalicznej) PLA i kopolimeru PLGA zachodzących w procesie formowania włókien metodą z roztworu polimeru na mokro, w wyniku stosowania różnych parametrów technologicznych oraz polimerów o różnej wyjściowej strukturze cząsteczkowej. Przeprowadzone przeze mnie autorskie badania pozwoliły stwierdzić:
  - a. W procesie formowania włókien metodą z roztworu polimeru na mokro istnieją korzystne warunki do powstawania *mezo*-fazy i krystalizacji tworzywa polimerów uznawanych jako amorficzne takich jak polilaktyd o dużej zawartości izomeru D-laktydu (powyżej 10%), oraz kopolioester kwasu mlekowego z glikolidem. Wykazana przeze mnie obecność *mezo*-fazy i fazy krystalicznej w strukturze nadcząsteczkowej tworzywa zdecydowanie poprawia wytrzymałość włókien, a co za tym idzie projektowaną jakość wyrobów.
  - b. W procesie formowania włókien metodą z roztworu polimeru na mokro z semikrystalicznego PLA istnieją warunki technologiczne wpływające niekorzystnie na wytrzymałość włókien. W tych warunkach następują istotne zmiany struktury nadcząsteczkowej, w tym krystalizacji tworzywa do formy krystalograficznej  $\alpha$ .
4. Wykazanie, że dobór warunków procesów stabilizacji w kąpeli wodnej oraz procesu barwienia z użyciem barwników zawieszinowych wyrobów z PLA powinien uwzględnić możliwość wystąpienia niekorzystnie wpływających na właściwości mechaniczne zmian struktury nadcząsteczkowej obserwowanych między innymi jako transformacja struktury krystalograficznej z formy  $\alpha'$  do formy  $\alpha$ . To niekorzystne zjawisko może nastąpić w zależności od składu chemicznego kąpeli już w temperaturze 90°C. Uzyskane przeze mnie wyniki badań umożliwiają ocenę dotychczas stosowanych metod barwienia i stabilizacji włókien oraz nowych przędz poliestrowych, i wskazują na

prawidłowe sposoby i receptury procesów wykończalniczych w przypadku PLA i jego kopoliestrów.

5. Opracowanie uznanej w świecie naukowym metodologii oceny degradacji tworzywa PLA w oparciu o dyfraktometryczne pomiary rentgenowskie wykonane metodą proszkową WAXD. Opracowana przeze mnie metodologia badań umożliwiła wykazanie istotnych zmian strukturalnych w tworzywie PLA w procesach takich jak: użytkowanie w warunkach polowych, przyspieszone starzenia w symulowanych warunkach klimatycznych oraz biodegradacja z obecnością tlenu jak i w warunkach beztlenowych. Uzyskane przeze mnie wyniki pozwalają stwierdzić, że wystąpienie efektów makroskopowych degradacji materiałów włóknistych z PLA, takich jak ich np. fragmentacja, poprzedzone są zmianą struktury nadcząsteczkowej tworzywa, w postaci nieodwracalnego procesu transformacji formy krystalograficznej  $\alpha'$  do  $\alpha$ . Dodatkowo w przeprowadzonych badaniach wykazałem, że w symulowanych warunkach klimatycznych procesu przyspieszonego starzenia zmiany strukturalne nie zachodzą tak gwałtownie jak obserwowane w środowisku naturalnym. Potwierdza to istotny wpływ na degradację PLA innych czynników występujących w warunkach polowych poza ciepłem, wilgocią i promieniowaniem UV.



#### 4.3.5 Literatura

- [1] Auras R., Harte B., Selke S.: An Overview of Polylactides as Packaging Materials, *Macromolecular Bioscience* 2004, Vol. 4, s. 835–864.
- [2] Chen H., Shen Y., Yang J., Huang T., Zhang N., Wang Y., Zhou Z.: Molecular ordering and  $\alpha'$ -form formation of poly(L-lactide) during the hydrolytic degradation, *Polymer* 2013, Vol. 54, s. 6644-6653.
- [3] Henton D.E., Gruber P., Lunt J., Randall J.: Polylactic acid technology. In Mohanty AK and Misra M (Eds) *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*, Boca Raton: CPC Press, 2005, s. 527-577.
- [4] Hoogsten W., Postema A.R., Pennings A.J., Brinke G.T., Zugenmair P.: Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers. *Macromolecules* 1990, Vol. 23, s. 634-642.
- [5] Pan P., Kai W., Zhu B., Dong T. Inoue Y.: Polymorphous crystallization and multiple melting behavior of poly(L-lactide): molecular weight dependence. *Macromolecules* 2007, Vol. 40, s. 6898-6905.
- [6] Zhang J., Tashiro K., Tsuji H., Domb A.J.: Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly(L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules* 2008, Vol. 41, s. 1352-1357.
- [7] Stoclet G., Seguela R., Lefebvre J.-M., Rochas C.: New insights on the strain-induced mesophase of poly(D,L-lactide): in situ WAXS and DSC study of the thermo-mechanical stability. *Macromolecules* 2010, Vol. 43, s. 7228-7237.
- [8] Manich A.M., Miguel R., Lucas J., Franco F., Baena B., Carilla J., Montero L., Cayuela D.: Texturing, stretching and relaxation behaviour of polylactide multifilament yarns. *Textile Research Journal* 2011, Vol. 81, s. 1788-1795.
- [9] Solarski S., Ferreira M., Devaux E.: Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry *Polymer* 2005, Vol. 46, s. 11187-11192.
- [10] Chen H., Shen Y., Yang J., Huang T., Zhang N., Wang Y., Zhou Z. Molecular ordering and  $\alpha'$ -form formation of poly(L-lactide) during the hydrolytic degradation. *Polymer* 2013, Vol. 54, s. 6644-6653.
- [11] Rudnik E., Briassoulis D. Degradation behaviour of poly(lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing. *Industrial Crops and Products* 2011, Vol. 33, s. 648–658.
- [12] Kameno N., Yamada S., Amimoto T., Amimoto K., Ikeda H., Koga N. Thermal degradation of poly(lactic acid) oligomer: Reaction mechanism and multistep kinetic behavior, *Polymer Degradation and Stability* 2016, Vol. 134, s. 284-295.
- [13] Gorrasi G., Pantani R.: Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters, *Polymer Degradation and Stability* 2013, Vol. 98, s. 1006-1014.
- [14] Krzan A., Hemjinda S., Miertus S., Corti A., Chiellini E. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, Vol. 91, s. 2821.
- [15] Smith R. *Biodegradable Polymers for Industrial Applications*, Woodhead Publishing Limited, 2005, s. 427-516;
- [16] Pechhold W., Böhm M., Soden W. Meander model of polymer melts and networks. In: *Permanent and Transient Networks. Progress in Colloid & Polymer Science*, 1987, vol 75. s. 23-44.
- [17] Chrzanowska O., Struszczyk M. H., Krucinska I., Puchalski M., Herczyńska L., Chrzanowski M. Elaboration of small-diameter vascular prostheses—Selection of appropriate sterilisation method. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, Vol. 131, s. 40812.

## 5 Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

Pozostałe moje osiągnięcia naukowo-badawcze dotyczą przede wszystkim czterech niżej wymienionych tematów:

- 1) Ocena budowy nadcząsteczkowej i morfologicznej innowacyjnych materiałów włóknistych o właściwościach antystatycznych i piezoelektrycznych;
- 2) Ocena budowy nadcząsteczkowej i morfologicznej włóknistych materiałów do zastosowań medycznych;
- 3) Ocena budowy nadcząsteczkowej i morfologicznej biodegradowalnych wyrobów do zastosowań w rolnictwie;
- 4) Ocena budowy nadcząsteczkowej i morfologicznej kompozyty włókniste do zastosowań balistycznych;
- 5) Inne z zakresu:
  - Ocena budowy nadcząsteczkowej i morfologicznej przyjaznych środowisku polimerowych materiałów wytwarzanych z biomasy;
  - Ocena budowy nadcząsteczkowej i morfologicznej włóknistych materiałów węglowych z prekursorów włókien alginianowych modyfikowanych nanostrukturami węgla;
  - Ocena budowy nadcząsteczkowej i morfologicznej wielofunkcyjnych kompozytów włóknistych do ochrony człowieka w warunkach szczególnie uciążliwej pracy.

Pierwszą tematyką naukowo-badawczą, jaką się zajmowałem oprócz wymienionej, jako główne osiągnięcie naukowe była „Ocena budowy nadcząsteczkowej i morfologicznej innowacyjnych materiałów włóknistych o właściwościach antystatycznych i piezoelektrycznych”. Badania związane z tą tematyką były realizowane przeze mnie w ramach następujących projektów badawczych:

1. NMP2-CT-2006-026987 „Protective and monitoring textiles for the human body” / „E-tekstyliia ochronne – systemy zbudowane z mikro i nanostruktur włókienniczych do zastosowań w warunkach katastrof” – PROETEX 2006-2010;
2. NMP2-CT-2006-026626 „Intelligent multi-reactive textiles integrating nano-filler based on CPC-fibres” / „Inteligentne wielofunkcyjne tekstyilia oparte na

- kompozytowych włóknach o właściwościach elektroprzewodzących CPC” – INTELTEX, 2006-2010;
3. GRAF-TECH/NCBR/15/25/2013, „Wytwarzanie atramentów i past drukarskich na bazie grafenu oraz opracowanie metody nadruku powierzchni do zastosowań w drukowanej elektronice elastycznej” – GRAPH-PRINT, 2013- 2016;
  4. NCN/2011/01/N/ST8/06840 „Badania wpływu modyfikacji powierzchniowej przędz na właściwości elektroprzewodzące”, 2011-2013.

W projekcie PROETEX jednym z zagadnień naukowo-badawczym było opracowanie dwuskładnikowych włókien sensorycznych na bodziec mechaniczny w wykorzystaniem zjawiska piezoelektrycznego. Polimerem włóknotwórczym wykazującym właściwości piezoelektryczne jest poli(fluorek winylidenu) (PVDF) skryształizowany do formy krystalicznej  $\beta$ . Moim zadaniem naukowo-badawczym w projekcie PROETEX była ocena zmian struktury krystalicznej włókien wytworzonych z PVDF, głównie w aspekcie oceny jakościowej jego formy krystalicznej, w funkcji parametrów technologicznych. W pracach projektowych oceniałem wpływ zmian temperatury formowania polimeru i krotność rozciągu włókien na przemianę fazową z formy krystalicznej  $\alpha$ , niewykazującej właściwości piezoelektrycznych, do formy  $\beta$  o potencjalnym zastosowaniu aplikacyjnym w tekstronice. Badania prowadziłem z wykorzystaniem szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej (WAXD) w oparciu o dostępne w literaturze dane krystalograficzne.

Kolejnym zagadnieniem naukowo-badawczym z zakresu tematu „Ocena budowy nadcząsteczkowej i morfologicznej innowacyjnych materiałów włóknistych o właściwościach antystatycznych i piezoelektrycznych” była ocena budowy strukturalnej włóknin elektroprzewodzących zawierających nanorurki węglowe. Badane przez mnie włókniny zostały wytworzone metodą pneumotermiczną ze stopu polimeru w ramach prac wchodzących w zakres projektu INTELTEX. Materiały z polilaktydu (PLA) oraz z blend polimerowych polipropylenu (PP) i polikaprolaktanu (PCL) z dodatkiem wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) charakteryzowały się elektroprzewodnictwem na poziomie antyelektrostatyków. Moim zadaniem badawczym było scharakteryzowanie materiałów pod względem budowy morfologicznej struktur włókninowych metodą skaningowej mikroskopii elektronowej

(SEM), topografii powierzchni włókien metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz budowy nadcząsteczkowej tworzywa badanych materiałów metodą WAXD.

W ramach projektu GRAPH-PRINT brałem udział w pracach badawczo-rozwojowych związanych z oceną modyfikacji powierzchni materiałów tekstylnych warstwą zawierającą grafen płytkowy nadającą materiałom tekstylnym właściwości elektroprzewodzące. Moim zadaniem w pracach projektowych było ocena jakości proszków grafenowych z użyciem metody WAXD, a także ocena morfologii podłoży tekstylnych i jakości wydruków metodą mikroskopii SEM.

Ostatnim zagadnieniem naukowo-badawczym wchodzącym w zakres tematyczny „Ocena budowy nadcząsteczkowej i morfologicznej innowacyjnych materiałów włóknistych o właściwościach antystatycznych i piezoelektrycznych” była ocena modyfikacji przędz metalicznymi warstwami w celu nadania im właściwości elektroprzewodzących. Moim zadaniem w tych pracach była ocena jakości wytworzonych warstw metalicznych metodami AFM (ocena topografii powierzchni) oraz WAXD (ocena wzrostu ziaren krystalicznych metali).

Wyniki tych prac zostały opublikowane w publikacjach wymienionych w Załączniku 5, jako pozycje: **A3, A4, A7, A10, A11, A12, C1, C5**. Jestem również współtwórcą Patentu Polskiego PL 228779 (pozycja **E2** Załącznik 5).

Kolejna tematyka naukowo-badawcza, którą zajmowałem się po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, związana była z oceną budowy morfologicznej i nadcząsteczkowej innowacyjnych materiałów włóknistych do zastosowań medycznych. Główne prace z tego zakresu realizowałem w ramach Projektu Kluczowego POIG.01.03.01-00-007/08-00, „Biodegradowalne wyroby włókniste – BIOGRATEX”. W ramach tego projektu brałem udział w ocenie tabularnych struktur włókninowych o potencjalnym przeznaczeniu do wytwarzania implantów naczyń krwionośnych przy zastosowaniu metody mikroskopii SEM mikroanalizy rentgenowskiej EDS. Dodatkowo wykonałem prace związane z oceną struktury nadcząsteczkowej (metodą WAXD) tworzyw polimerowych przeznaczonych do zastosowań medycznych. W projekcie BIOGRATEX brałem również w pracach związanych z oceną modyfikacji powierzchniowej struktur włókninowych aktywnym związkami o właściwościach antybakteryjnych - poli(metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu metodą SEM-EDS.

Kolejnym projektem, w którym badałem włókniste materiały do zastosowań medycznych to projekt pt. „Opracowanie technologii ultralekkich implantów włókienniczych do zastosowania w urologinekologii oraz w procedurach zaopatrywania przepuklin” (0473/R/T02/2009/06). Moim zadaniem w tym projekcie była ocena struktury nadcząsteczkowej metodą WAXD oraz budowy chemicznej i morfologicznej metodą SEM-EDS ultralekkich implantów dzianych do wyżej wymienionych zastosowań.

Oprócz prac wykonywanych w ramach prowadzonych (w Katedrze Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej Politechniki Łódzkiej) projektów badawczo-rozwojowych, tematykę związaną z oceną materiałów włóknistych do zastosowań medycznych realizowałem również w ramach różnorodnej współpracy i prac zleconych. Wśród tych prac brałem udział w pracach związanych z oceną budowy morfologicznej i chemicznej metodą SEM-EDS oraz struktury nadcząsteczkowej metodą WAXD materiałów wykonanych z chitozanu.

Wyniki tych prac zostały opublikowane w publikacjach wymienionych w Załączniku 5, jako pozycje: **A1**, **A5**, **A6**, **A16** i **A19**. Jestem również współtwórcą Patentu Polskiego PL 224173 (pozycja **E1** Załącznik 5).

Kolejną tematyką naukowo-badawczą, jaką się zajmowałem po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, było opracowanie innowacyjnych biodegradowalnych wyrobów do zastosowań w rolnictwie. Prace badawczo-rozwojowe realizowałem w ramach projektu BIOGRATEX. Ich celem było opracowanie materiałów z różnorodnych polimerów i ich blend. Wśród opracowanych materiałów należy wymienić biodegradowalne folie wykonane z polilaktydu oraz z blend polilaktydu z poli(bursztynianem butylenowym) (PBS). Innymi rozwiązaniami aplikacyjnymi w rolnictwie były prace związane z opracowaniem włókien do ściółkowania oraz wytwarzania doniczek wykonanych z takich tworzyw jak poli(bursztynianem butylenowym), kopolimer bursztynianu butylenowego i bursztynianu adypinowego (PBSA) oraz polipropylen modyfikowany proekologicznie stearynianem żelaza. Moim zadaniem w tych pracach była ocena budowy morfologicznej materiałów metodą mikroskopii SEM, oraz budowy nadcząsteczkowej metodą WAXD. Analizowałem wpływ parametrów technologicznych na budowę wyrobów w skali makroskopowej,



mikroskopowej i nadcząsteczkowej. Analizowałem także zmiany strukturalne tych materiałów w procesie ich degradacji.

Wyniki tych prac zostały opublikowane w publikacjach i rozdziałach w monografiach wymienionych w Załączniku 5, jako pozycje: **A2, A20, A21, B1, B2, B3, B4, D1, i D3.**

Ostatnim zgadaniem naukowo-badawczo, jakim zajmowałem się w ostatnim czasie to ocena jakości materiałów kompozytowych do zastosowań balistycznych. Prace w tym zakresie realizowałem w ramach współpracy naukowej Katedry Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej Politechniki Łódzkiej z Instytutem Technologii Bezpieczeństwa MORATEX w Łodzi i zlecenia NCH/071/35/2106/14/MM z dnia 04.08.2014 r. Moim zadaniem naukowo-badawczym była ocena zmian budowy morfologicznej i chemicznej metodą SEM-EDS warstw kompozytowych modyfikowanych metodami chemicznymi i fizycznymi w celu poprawy ich właściwości adhezyjnych i balistycznych.

Wyniki tych prac zostały opublikowane w publikacjach wymienionych w Załączniku 5, jako pozycje: **A9, A13, A15.** Jestem również współtwórcą Patentu Polskiego PL 226333 (pozycja **E3** Załącznik 5). Prace związane z materiałami balistycznymi realizuję od 1 lutego 2018 roku jako wykonawca w ramach projektu POIR.04.01.02-00-0028/17-00 „Opracowanie technologii jednoetapowego formowania hybrydowych płyt balistycznych o znacząco zwiększonych aspektach bezpieczeństwa użytkowania - STEP”.

Poza osiągnięciami w zakresie powyższych czterech tematów, brałem również udział w realizacji projektów:

1. POIG 01.01.02-10-123/09, „Zastosowanie biomasy do wytwarzania polimerowych materiałów przyjaznych środowisku - BIOMASA”, 2009-2015;
2. UMO-201/05/B/ST8/00249 „Włókna alginianowe modyfikowane nanostrukturami węgla jako prekursor do otrzymywania włóknistych materiałów węglowych” 2013-2016;
3. PBS3/A5/55/2015 „Opracowanie technologii wytwarzania wielofunkcyjnych kompozytów do ochrony człowieka w warunkach szczególnie uciążliwej pracy – TECH-KOM”, 2015-2018.

W ramach tych projektów prowadziłem prace naukowo-badawcze z zakresu oceny jakości materiałów analitycznymi technikami badawczymi takimi jak mikroskopia SEM i AFM, mikroanaliza rentgenowska EDS oraz dyfraktometria rentgenowska WAXD.

W projekcie BIOMASA materiałem badawczym, który charakteryzowałem były submikrowłókna celulozowe otrzymywane poprzez rozwłóknianie mechaniczne i chemiczne naturalnej biomasy oraz wyroby włókninowe wytworzone z biodegradowalnego kopoliestru alifatyczno – aromatycznego syntezowany z użyciem dimerów estrów kwasów tłuszczowych.

Celem kolejnego projektu było opracowanie włókien alginianowych modyfikowanych nanostrukturami węgla jako prekursorów do otrzymywania włóknistych materiałów węglowych. Moim zadaniem badawczym była przede wszystkim ocena jakości nanostruktur węgla oraz struktury nadcząsteczkowej modyfikowanych włókien alginianowych metodą szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej.

W projekcie TECH-KOM przedmiotem moich badań były włókniny modyfikowane superabsorbującym polimerem oraz biocydem. Zastosowane modyfikacje miały na celu nadanie włókninom właściwości funkcjonalnych takich jak poprawa chłonności wilgoci oraz bakteriostatyczność co wynikało z celu projektu jakim było opracowanie wielofunkcyjnych kompozytów do ochrony człowieka w warunkach szczególnie uciążliwej pracy. Moim zadaniem badawczym w projekcie była charakteryzacja budowy morfologicznej materiałów włókninowych a także ocena rozdrobnienia i redystrybucji w strukturze włókninowej dodatków funkcjonalnych. Dodatkowo metodą WAXD oceniałem wpływ dodatków modyfikujących na strukturę nadcząsteczkową tworzywa włóknin.

Ponadto, brałem udział również w pracach związanych z oceną jakości tkanin prekolumbijskich i sposobami ich dezynfekcji przy pomocy „mgły” z nanocząstkami srebra. Jestem również współautorem prac realizowanych pod moim kierunkiem przez studentów Studenckiego Koła Naukowego ECOresearch, którego jestem opiekunem.

Publikacje z tego zakresu prac znajdują się w Załączniku 5 do wniosku, jako pozycje: **A14, A17, B5, B6, C2, C3, C4, D2 i D4.**