

dr inż. Grzegorz Szparaga

AUTOREFERAT

**Politechnika Łódzka
Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów
Katedra Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii
Włókienniczej**

ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź



Spis treści

1. Dane personalne.....	2
2. Posiadane dyplomy, stopnie i tytuły naukowe.....	2
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....	2
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego 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.).....	5
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego.....	5
4.2. Wykaz prac naukowych.....	5
4.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.....	9
4.3.1. Wprowadzenie.....	9
4.3.2. Badania nad otrzymywaniem nanokompozytowych włókien z polilaktydu i kopolimeru laktydu z glikolidem.....	11
4.3.3. Badania nad otrzymywaniem nanokompozytowych włókien z kopoliestru butyrylo-acetylowego chityny.....	17
4.3.4. Badania nad otrzymywaniem nanokompozytowych włókien alginianowych.....	23
4.4. Podsumowanie.....	36
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych.....	40
6. Najważniejsze informacje dotyczące dorobku naukowego.....	43



1. Dane personalne

Grzegorz Szparaga

2. Posiadane dyplomy, stopnie i tytuły naukowe

Tytuł magistra inżyniera – 2006 r.

Politechnika Łódzka

Wydział Inżynierii i Marketingu Tekstyliów

Specjalizacja: włókiennicza inżynieria chemiczna – technologia włókien sztucznych.

Temat pracy dyplomowej: „Wpływ sposobu wprowadzania montmorylonitu (MMT) na właściwości prekursorowych włókien poliakrylonitrylowych (PAN)”

Studia podyplomowe - 2011

Studia Podyplomowe "Biomateriały-materiały dla medycyny" - Akademia Górniczo-Hutnicza

Stopień doktora nauk technicznych – 2012 r.

Politechnika Łódzka, Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów,

Tytuł rozprawy doktorskiej: „Włókna prekursorowe z nanokompozytu PAN do zastosowań medycznych i technicznych”

Promotor pracy: dr hab. inż. Teresa Mikołajczyk, prof. PŁ.

Recenzenci pracy:

prof. dr hab. inż. Barbara Lipp-Symonowicz – Politechnika Łódzka

dr hab. inż. Zbigniew Lewandowski prof. ATH.

Kopie dokumentu nadania stopnia doktora nauk technicznych przedstawiłem w **Załączniku 2** do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Okres zatrudnienia	Miejsce zatrudnienia	Stanowisko
2010 obecnie	Politechnika Łódzka	2010-2012 – technolog – Katedra Włókien Sztucznych
	Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów	2012-2014 – technolog – Katedra Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej
		2014 – obecnie – adiunkt w grupie pracowników naukowych – Katedra Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej



Studia magisterskie w zakresie włókienniczej inżynierii chemicznej na Wydziale Inżynierii i Marketingu Tekstyliów Politechniki Łódzkiej ukończyłem w 2006 roku. W tym samym roku rozpocząłem studia doktoranckie na Wydziale Inżynierii i Marketingu Tekstyliów Politechniki Łódzkiej, które realizowałem w Katedrze Włókien Sztucznych. W okresie studiów doktoranckich brałem udział w licznych pracach badawczo-rozwojowych związanych z realizacją wielu projektów współfinansowanych z funduszy krajowych i europejskich.

W ramach projektu nr N N508 049 322 pt. „Wytwarzanie włókien z nanokompozytu polialkoholu winylowego i otrzymywanie na ich bazie resorbowlanych biomateriałów polimerowych” zajmowałem się procesem formowania włókien z polialkoholu winylowego, przeznaczonych do otrzymywania porowatych biomateriałów polimerowych, w których rozpuszczalne w płynach fizjologicznych włókna z polialkoholu winylowego stanowiły czynnik porotwórczy.

Ponadto byłem wykonawcą w projekcie rozwojowym nr N R08 043 03 pt. „Wytwarzanie włókien alginianowych z aktywnymi nanododatkami i otrzymywanie z ich udziałem porowatych biokompozytów polimerowych”, w którym zajmowałem się formowaniem włókien alginianowych zawierających ceramiczne nanododatki.

W 2008 roku rozpocząłem realizację projektu promotorskiego finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego dotyczącego tematyki realizowanej przeze mnie pracy doktorskiej.

W następnych latach brałem udział w realizacji dwóch kolejnych projektów rozwojowych (projekt nr NR08-0032-10/2010 pt. "Wytwarzanie biodegradowalnych, hybrydowych kompozytów na bazie nanowłókien laktydowych i alginianowych włókien nanokompozytowych do zastosowań medycznych", projekt nr R08001706 pt. „Wytwarzanie nowej generacji biodegradowalnych kopoliestrów chityny, otrzymywanie z nich włókien nanokompozytowych oraz biokompozytów do celów implantacyjnych”) oraz dwóch projektów badawczych (projekt nr N508487638 pt. „Wytwarzanie włókien z nanokompozytu poliakrylonitrylu i otrzymanie na ich bazie warstwowych, resorbowlanych biomateriałów węglowo-polimerowych”, projekt nr N508625840 pt. „Otrzymywanie włóknistych materiałów kompozytowych na bazie modyfikowanych ceramicznymi nanododatkami włókien z kopolimeru glikolidu z L-laktydem oraz polialkoholu winylowego”). W ramach realizacji projektów rozwojowych zajmowałem się procesem formowania nanokompozytowych włókien alginianowych oraz opracowaniem technologii formowania włókien z kopoliestru chityny. Ponadto realizując pierwszy z wyżej wymienionych projektów do moich zadań należało opracowanie założeń technologicznych do budowy nowego ciągu technologicznego do formowania włókien metodą z roztworu na mokro, umożliwiającego produkcję włókien w skali ćwierć technicznej. W projekcie badawczym nr N508487638 zajmowałem się otrzymywaniem nanokompozytowych włókien poliakrylonitrylowych, będących prekursorem do otrzymywania biokompozytu z włókien węglowych. W projekcie nr N508625840 współpracowałem technologię formowania włókien polilaktydowych metodą z roztworu na mokro.

W 2012 roku, po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych, zostałem zatrudniony na stanowisku technologa w Katedrze Materiałoznawstwa,



Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej, gdzie byłem zaangażowany w realizację projektu POIG 01.03.01-00-007/08 pt. „Biodegradowalne wyroby włókniste - Biogratex” finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka. W projekcie „Biogratex” zajmowałem się badaniem procesu przetwórstwa polimerów biodegradowalnych, w tym kontynuowałem prace badawcze dotyczące procesu formowania włókien polilaktydowych metodą z roztworu na mokro, zajmowałem się procesem wytwarzania folii z biodegradowalnych poliestrów alifatycznych i ich kompozycji oraz opracowaniem technologii wytwarzania sznurków rolniczych z folii fibrylizowanych.

W latach 2013 – 2017 byłem zaangażowany w realizację dwóch kolejnych projektów badawczych. Pierwszy z nich dotyczył oceny możliwości wykorzystania włókien alginianowych jako prekursora do otrzymywania włókien węglowych (projekt nr 2012/05/B/ST8/00249 pt. „Włókna alginianowe modyfikowane nanostrukturami węgla jako prekursor do otrzymywania włóknistych materiałów węglowych”), którego byłem kierownikiem. Drugi z projektów dotyczył natomiast otrzymywania nanowłókien z kwasu hialuronowego (projekt nr 2012/07/B/ST8/03378 pt. „Biodegradowalne, hybrydowe struktury z kwasu hialuronowego otrzymane metodą elektroprzędzenia zawierające aktywne modyfikatory”).

W 2014 roku zostałem zatrudniony na stanowisku adiunkta w Katedrze Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej i do zakresu moich obowiązków, oprócz realizacji projektów badawczych, zostały włączone zajęcia dydaktyczne.

Od 2016 roku realizowałem projekt nr POIR.04.01.04-00-0089/15 pt. „Materiały kompozytowe na bazie grafenu przeznaczone do oczyszczania wody” - Hydrograf, gdzie byłem odpowiedzialny za opracowanie technologii wytwarzania filtrów do wody z wykorzystaniem metody pneumatycznej (ang. melt-blown).

Ponadto od 2016 roku jestem odpowiedzialny za rozszerzenie zakresu akredytacji działającego w Katedrze Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej laboratorium akredytowanego „Lab-Text”. Po wprowadzeniu metody atomowej spektroskopii absorpcyjnej do zakresu procedur laboratorium „Lab-Text” zostałem kierownikiem pracowni Oznaczenia metali ciężkich.

W tym samym roku zostałem zaangażowany w realizację projektu nr 2015/19/B/ST8/02594 pt. „Innowacyjne materiały hybrydowe do regeneracji tkanek wywodzące się wyłącznie ze związków naturalnych”. W projekcie tym zajmuję się wytwarzaniem materiałów z polisacharydów stanowiących podłoża dla hodowli komórkowych.

Kontynuacją i rozwinięciem tematyki wyżej wymienionego projektu jest realizowany od 2018 roku projekt nr. POIR.04.01.02-00-0004/17 pt. „Hemostatyczne, resorbowalne opatrunki podwójnego zastosowania”, w ramach realizacji którego zajmuję się otrzymywaniem różnego typu materiałów włókninowych o właściwościach hemostatycznych oraz opracowaniem koncepcji nowego typu stazy taktycznej.



4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego 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 z późn. zmianami)

Jako osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę wniosku habilitacyjnego przedstawiam, 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 z późn. zmianami), cykl publikacji powiązanych tematycznie. Publikacje powstały na podstawie prac badawczych prowadzonych w obszarze nauk technicznych w dyscyplinie włókiennictwa. Ze względu na interdyscyplinarny charakter prowadzonych przeze mnie badań i prac rozwojowych cykl ten uwzględnia obszary kompetencji w dyscyplinie włókiennictwa, inżynierii materiałowej, inżynierii biomedycznej i nanotechnologii.

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego brzmi:

„Polimery ze źródeł odnawialnych w technologii wytwarzania włókien nanokompozytowych metodą z roztworu na mokro”

4.2. Wykaz prac naukowych

Osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę do wniosku habilitacyjnego obejmuje cykl publikacji obejmujących: 8 artykułów, 1 rozdział w monografii, 1 patent i 1 zgłoszenie patentowe.

Wykaz publikacji:

- A1** G. Szparaga, M. Brzezińska, E. Pabjańczyk-Wlazło, M. Puchalski, S. Sztajnowski, I. Krucińska; Structure-Property of wet-spun alginate-based precursor fibers modified with nanocarbons; Autex Research Journal – DOI: 10.2478/aut-2019-0003 w druku
[JF=0,957; MNiSW=20]

Jestem głównym autorem publikacji. Mój wkład w powstanie wyżej wymienionej pracy polegał na opracowaniu planu badań oraz metodyki procesu sporządzania roztworów przędzalniczych zawierających zdyspergowane nanododatki, jak również przeprowadzeniu badań ich właściwości reologicznych. Jestem współautorem opracowania założeń procesu formowania i rozciągu włókien. Prowadziłem prace badawcze procesu formowania włókien. Jestem współautorem opisu wyników badań oraz ich interpretacji.

Mój udział w publikacji szacuję na 40 %



- A2** 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, Vol. 18, No.3 2018
[IF=0,957; MNiSW=20]

Mój wkład w powstanie wyżej wymienionej pracy polegał na opracowaniu metodyki procesu sporządzania roztworów przędzalniczych zawierających zdyspergowane nanododatki. Ponadto przeprowadziłem badania właściwości reologicznych roztworów przędzalniczych oraz oceny ich właściwości. Byłem współautorem opracowania założeń technologicznych procesu zestalania i rozciągania włókien. Prowadziłem prace badawcze procesu formowania włókien oraz badania ich właściwości mechanicznych.

Mój udział w publikacji szacuję na 15 %

- A3** M. Brzezińska, G. Szparaga; The effect of sodium alginate concentration on the rheological parameters of spinning solutions; Autex Research Journal, Vol 15, No. 2, 2015
[IF=0,460; MNiSW=20]

Mój wkład w powstanie wyżej wymienionej pracy polegał na opracowaniu planu badań oraz realizacji prac badawczych procesu formowania włókien, jak również realizacji badania właściwości mechanicznych włókien. Jestem współautorem opisu wyników badań oraz ich interpretacji.

Mój udział w publikacji szacuję na 60 %

- A4** M. Boguń, G. Szparaga, P. Król, T. Mikołajczk, S. Rabiej; Calcium Alginate Fibers Containing Metallic Nanoadditives; Journal of Applied Polymer Science 2014, Vol. 131, No. 9
[IF=1,768; MNiSW=25]

Mój wkład w powstanie wyżej wymienionej pracy polegał na opracowaniu metodyki procesu sporządzania roztworów przędzalniczych zawierających zdyspergowane nanododatki oraz przeprowadzeniu badań ich właściwości reologicznych, jak również ich oceny. Prowadziłem prace badawcze procesu formowania włókien oraz badania ich właściwości mechanicznych. Jestem autorem opisu wyników badań, które wykonałem oraz współautorem ich interpretacji.

Mój udział w publikacji szacuję na 25 %

- A5** E. Pabjańczyk-Wlazło, G. Szparaga, P. Król, E. Skrzetuska, K. Wojtasik, M. Sieradzka, M. Boguń, S. Rabiej; Sodium alginate fibers containing nanosilver; Advances in Polymer Technology, Vol.33 No. S1, 2014
[IF=1,045; MNiSW=30]

Mój wkład w powstanie wyżej wymienionej pracy polegał na opracowaniu



metodyki procesu sporządzania roztworów przędzalniczych zawierających zdyspergowane nanododatki, przeprowadzeniu badań ich stabilności oraz przeprowadzeniu badań ich właściwości reologicznych. Jestem współautorem opracowania założeń procesu formowania i rozciągania włókien. Prowadziłem prace badawcze procesu formowania włókien. Jestem autorem opisu wyników badań, które wykonałem oraz ich interpretacji.

Mój udział w publikacji szacuję na 25 %

- A6** Z. Draczyński, M. Boguń, T. Mikołajczyk, G. Szparaga, P. Król; The influence of forming conditions on the properties of the fibers made of chitin butyryl-acetic copolyester for medical applications; Journal of Applied Polymer Science 2013, Vol. 107, No. 5

[IF=1,640; MNiSW=25]

Mój wkład w powstanie wyżej wymienionej pracy polegał na przeprowadzeniu badań reologicznych roztworów przędzalniczych, zaprojektowaniu założeń do procesu otrzymywania włókien zgodnie z przyjętym planem badań. Prowadziłem prace badawcze dotyczące procesu formowania włókien oraz badania ich właściwości mechanicznych. Jestem współautorem opisu wyników badań, które wykonałem oraz ich interpretacji.

Mój udział w publikacji szacuję na 15 %

- A7** Z. Draczyński, M. Boguń, S. Rabiej, T. Mikołajczyk, G. Szparaga, P. Król; New Generation Butyric-Acetate Copolymer of Chitin (BOC) Fibres with Ceramic HAP and TCP Nanoadditives for the Manufacture of Fibrous Composite Materials; Fibers and Polymers 2013, Vol. 14, No.7

[IF=1,113; MNiSW=30]

Mój wkład w powstanie wyżej wymienionej pracy polegał na opracowaniu metodyki procesu sporządzania roztworów przędzalniczych zawierających zdyspergowane nanododatki. Ponadto przeprowadziłem badania właściwości reologicznych roztworów przędzalniczych oraz oceny ich właściwości. Prowadziłem prace badawcze procesu formowania włókien oraz badania ich właściwości mechanicznych. Jestem współautorem opisu wyników badań, które wykonałem oraz ich interpretacji.

Mój udział w publikacji szacuję na 10 %

- A8** T. Mikołajczyk; P. Król; M. Boguń; I. Krucińska; G. Szparaga; S. Rabiej; Biodegradable Fibrous Materials Based on Copolymers of Lactic Acid Obtained by Wet Spinning; Fibres & Textiles in Eastern Europe; 2013, 21, 3(99) 36-41

[IF= 0.541; MNiSW=30]

Mój wkład w powstanie wyżej wymienionej pracy polegał na: opracowaniu założeń technologicznych procesu zstania i rozciągania włókien, prowadzeniu

prac badawczych dotyczących procesu formowania włókien oraz badania ich właściwości mechanicznych. Jestem współautorem opisu wyników badań, które wykonałem oraz ich interpretacji.

Mój udział w publikacji szacuję na 25 %

Wykaz rozdziałów w monografiach:

- 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 redakcją I. Krucińskiej, Monografia Politechniki Łódzkiej, Łódź 2015, ISBN 978-83-7283-639-7, s. 73-87

Mój wkład w powstanie wyżej wymienionej pracy polegał na opracowaniu planu badań oraz metodyki procesu sporządzania roztworów przedziałniczych zawierających zdyspergowane nanododatki, jak również przeprowadzeniu badań ich właściwości reologicznych. Jestem współautorem opracowania założeń procesu formowania i rozciągania włókien. Prowadziłem prace badawcze procesu formowania włókien. Jestem autorem opisu wyników badań, które wykonałem oraz ich interpretacji.

Mój udział w publikacji szacuję na 20 %

Wykaz zgłoszeń patentowych i udzielonych patentów:

- P1** M. Boguń, I. Krucińska, P. Król, G. Szparaga, T. Mikołajczyk, P. Dobrzyński, M. Kowalcuk, J. Kasperczyk, M. Pastusiak, A. Smola; Sposób wytwarzania włókien o rozmiarach mikrometrycznych i podwyższonych właściwościach wytrzymałościowych z poli(kwasu mlekowego) oraz jego kopolimerów metodą z roztworu na mokro - PAT.220044

Mój wkład w powstanie wyżej wymienionego patentu polegał na opracowaniu założeń technologicznych i realizacji procesu formowania włókien z polilaktydu i jego kopolimerów metodą z roztworu na mokro, co pozwoliło na opracowanie technologii ich wytwarzania.

Mój udział w patencie - 12 %

- Z1** G. Szparaga, M. Brzezińska, I. Krucińska, E. Pabiańczyk-Wlazło, A. Frączek-Szczypta; Sposób wytwarzania włókien węglowych; zgłoszenie patentowe nr P.427171

Jestem głównym pomysłodawcą wynalazku. Jestem autorem koncepcji otrzymywania włókien węglowych z wykorzystaniem włókien alginianowych. Byłem kierownikiem projektu w ramach realizacji którego zostały opracowane wyniki badań na podstawie których opracowano sposób wytwarzania włókien węglowych z prekursora alginianowego.



Mój udział w patencie - 30 %.

Kopie wyżej wymienionych publikacji, stanowiących moje osiągnięcie naukowe, zawiera **Załącznik 7**.

4.3. Omówienie celu naukowego ww. pracy i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

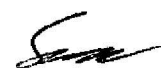
4.3.1. Wprowadzenie

Głównym obszarem moich zainteresowań naukowych jest wykorzystanie polimerów pozyskiwanych ze źródeł odnawialnych w technologii wytwarzania nanokompozytowych włókien sztucznych. Ta tematyka badawcza wpisuje się w obserwowane w ostatnich latach rosnące zainteresowanie wykorzystaniem w przetwórstwie tworzyw sztucznych tego typu surowców i związane jest z koniecznością poszukiwania alternatywy dla surowców ropopochodnych. Wynika to z faktu, iż według prognoz Światowej Rady Energetycznej zasoby ropy naftowej mogą się skończyć w ciągu najbliższych kilkudziesięciu lat, a także jest to związane z jej mocno niestabilnymi cenami. Zwiększenie wykorzystania polimerów ze źródeł odnawialnych pozostaje w zgodzie z polityką Unii Europejskiej, która 22 lipca 2002 roku przyjęła VI-ty Program Działań na Rzecz Środowiska, zakładający między innymi zrównoważone zarządzanie zasobami naturalnymi oraz odpowiedzialną gospodarką odpadami, jak też promowanie „zielonych” produktów i technologii.

Tematyka podjętych przeze mnie prac w obszarze polimerów pozyskiwanych ze źródeł odnawialnych dotyczy również wykorzystania nanotechnologii w innowacyjnym włókiennictwie. Zastosowanie nanowypełniaczy w produkcji włókien sztucznych umożliwia znaczące zwiększanie ich funkcjonalności. Obecność nanododatków w tworzywie włókien może skutkować nadaniem im nowych lub polepszonych w stosunku do włókien niemodyfikowanych.

Głównym celem naukowym prezentowanego osiągnięcia jest udowodnienie tezy, że istnieją takie parametry technologiczne procesu formowania włókien metodą z roztworu na mokro, które zagwarantują nadanie włóknom z polimerów pochodzących ze źródeł odnawialnych odpowiednich właściwości mechanicznych, z punktu widzenia docelowej aplikacji technicznej lub medycznej, po wprowadzeniu do struktury włókna nanododatków funkcjonalnych.

W metodzie formowania włókien z roztworu na mokro kluczową rolę w tworzeniu struktury włókien odgrywa proces zestalania tworzywa. W przypadku tej metody formowania włókien może on zachodzić na zasadzie wymiany masy, bądź reakcji chemicznej. Istota pierwszego z typów procesu zestalania polega na dwukierunkowej wymianie masy: rozpuszczalnika (stosowanego do sporządzenia roztworu przedziałniczego) z zestalającą się strugą do kąpieli koagulacyjnej i „nie rozpuszczalnika” z kąpieli do włókna. Zachodzące w tym procesie zjawiska



żelowania i wytrącania się polimeru z roztworu, są efektem występujących zmian składu i związanych z tym przemian strukturalnych i fazowych. Czynnikiem odgrywającym istotną rolę w przebiegu przemian fazowych jest stosunek strumienia rozpuszczalnika J_S opuszczającego włókna, do strumienia „nie rozpuszczalnika” J_N skierowanego do wnętrza włókna. Zachodzące podczas zestalania roztworu przędzalniczego zmiany składu oraz przemiany strukturalne i fazowe uzależnione są od podstawowych parametrów procesowych, takich jak: skład i temperatura kąpieli koagulacyjnej oraz wartości wyciągu filierowego. Parametry te warunkują wytworzenie określonego charakteru struktury włókna odpowiadającej za jego podatność na deformację w procesie rozciągania plastycznego.

W przypadku procesu zestalania włókien zachodzącego na zasadzie reakcji chemicznej kluczowymi parametrami procesu jest wartość stężenia czynnika strącającego oraz temperatury kąpieli, gdyż to decyduje o szybkości procesu zestalania i elastyczności wytworzonej struktury, która rzutuje na przebieg procesu deformacji w etapie rozciągania.

Rozpatrując wyżej wymienione zagadnienia w aspekcie procesu formowania włókien nanokompozytowych należy zwrócić uwagę, iż proces ich zestalania zachodzić może w odmienny sposób w porównaniu do włókien niemodyfikowanych nanododatkami. Jak powszechnie wiadomo właściwości nanokompozytów polimerowych znacząco różnią się od właściwości klasycznych polimerów. W przypadku procesu formowania włókien metodą z roztworu na mokro kluczowe znaczenie może mieć charakterystyka mechaniczna takiego nanokompozytu, wpływająca na sztywność i elastyczność zestalającej się błonki polimerowej na powierzchni strugi polimeru. Może to rzutować na szybkość procesu koagulacji i tym samym strukturę świeżo zestalonego włókna, co ma kluczowe znaczenie na przebieg procesów deformacyjnych w etapie rozciągania i tym samym na właściwości finalne gotowych włókien. Dlatego też przy projektowaniu procesu formowania włókien nanokompozytowych niezwykle istotne jest uwzględnienie specyficznego wpływu obecności nanododatków w tworzywie włókien na przebieg procesu ich formowania, w porównaniu do procesu formowania włókien niemodyfikowanych nanocząstkami. Uwzględnienie wyżej wymienionych aspektów procesu formowania włókien nanokompozytowych z polimerów ze źródeł odnawialnych było dla mnie kluczowe dla uzyskania włókien o założonej strukturze i właściwościach, a otrzymane rezultaty stanowią prezentowane osiągnięcie naukowe.

Ze względu na charakter prowadzonych przeze mnie badań, swoje osiągnięcia naukowe, stanowiące podstawę wniosku habilitacyjnego, podzieliłem na trzy części. Odpowiadają one trzem grupom polimerów pozyskiwanych ze źródeł odnawialnych, wykorzystywanych przeze mnie w technologii wytwarzania włókien nanokompozytowych:

- syntetyczne poliestry i kopoliestry alifatyczne takie jak polilaktyd (PLA) i jego kopolimery z glikolidem (PGLA),
- pochodna chityny - kopoliester butyrylo-acetylowy chityny (BAC),
- alginiany, czyli kwas alginowy oraz jego sole.



4.3.2. Badania nad otrzymywaniem nanokompozytowych włókien z polilaktydu i kopolimeru laktydu z glikolidem

Poliestry i kopoliestry alifatyczne, takie jak: polilaktyd (lub inaczej poli(kwas mlekowy) - PLA) i kopoliestry laktydu z glikolidem (PGLA) stanowią największą grupę syntetycznych polimerów pozyskiwanych ze źródeł odnawialnych, które zostały wdrożone do wielkotonażowej produkcji przemysłowej i co z tym jest związane, ich wykorzystanie w różnych gałęziach przetwórstwa tworzyw sztucznych stale rośnie.

Polilaktyd jest biodegradowalnym, termoplastycznym poliestrem alifatycznym, którego jednostką podstawową jest kwas mlekowy, będący najprostszym hydrokwasem organicznym, otrzymywanym podczas fermentacji węglowodanów w procesie biotechnologicznym. Proces syntezy polilaktydu może być realizowany dwoma metodami: poprzez bezpośrednią polikondensację kwasu mlekowego, bądź poprzez polimeryzację laktydu w reakcji z otwarciem pierścienia.

Pierwsza z wymienionych metod, czyli polikondensacja kwasu mlekowego, odbywa się w wysokiej próżni i wysokiej temperaturze, a otrzymany w ten sposób polimer ma zazwyczaj niską do średniej masę cząsteczkową, co związane jest z trudnością w usuwaniu produktu ubocznego reakcji, czyli wody. Proces może zachodzić według mechanizmu kationowego, anionowego, bądź koordynacyjnego, a uzyskanie PLA o zróżnicowanej masie cząsteczkowej zależy od zastosowanego inicjatora. Poliester alifatyczny otrzymany tą metodą nazwany jest polikwasem mlekowym.

Druga z metod, polimeryzacja z otwarciem pierścienia, polega na reakcji polimeryzacji cyklicznego dimeru kwasu mlekowego (laktydu), otrzymywanego poprzez depolimeryzację niskocząsteczkowego polilaktydu. W wyniku inicjowanej katalitycznie polimeryzacji laktydu możliwe jest uzyskanie polimeru o wyższej masie cząsteczkowej, niż w przypadku metody polikondensacji kwasu mlekowego. Polimer syntezowany tą metodą nazywany jest polilaktydem.

Poprzez odpowiednie sterowanie parametrami procesu syntezy PLA, takimi jak czas reakcji, temperatura i rodzaj katalizatora, możliwe jest otrzymanie polimeru o założonej masie cząsteczkowej i nieznacznej dyspersyjności. Ze względu na fakt, iż kwas mlekowy występuje w postaci dwóch izomerów (L i D), możliwe jest także uzyskanie kontrolowanych proporcji i długości sekwencji pochodzących od jednostek D- i L-laktydu w łańcuchach makrocząsteczek finalnego polimeru. Ze względu natomiast na obecność dwóch centrów asymetrii w jednej cząsteczce laktydu istnieją trzy diastereoizomery laktydu: D,D-laktyd, L,L-laktyd i DL-laktyd. Właściwości polilaktydu uzależnione są zarówno od składu stechiometrycznego poszczególnych jednostek powtarzalnych, jak i ich rozkładu wzdłuż łańcucha oraz także od masy cząsteczkowej polimeru i jego polimolekularności [1-3]. Od rodzaju polilaktydu, zawartości w łańcuchu makrocząsteczki izomerów poszczególnych izomerów oraz masy cząsteczkowej polimeru uzależnione są właściwości termiczne, jak również wytrzymałościowe, co stwarza możliwości sterowania tymi wskaźnikami w szerokim zakresie.



Główną metodą otrzymywania włókien z polilaktydu i z jego kopolimerów jest metoda formowania ze stopu polimeru systemem ekstruderowym, co ogranicza kontakt elementu grzejnego z polimerem ulegającym stopieniu. Proces ten jest wieloetapowy i musi być dostosowany do specyfiki PLA w tym jego degradacji zarówno termicznej jak i hydrolitycznej. Przed przystąpieniem do przetwórstwa tą metodą granulaty polimerowy musi zostać odpowiednio osuszony tak by wyeliminować cząsteczki wody ze środowiska przetwórczego. Kolejnym ważnym zagadnieniem w przetwórstwie polilaktydu jest odpowiedni rozkład temperatur w poszczególnych strefach ekstrudera, tak aby uniknąć przegrzania polimeru w wyniku temperatury dostarczonej przez układ i wytworzonej przez tarcie związane z obrotem ślimaka. Proces zestalania włókien zachodzi w wyniku wymiany ciepła, a o strukturze powstających włókien decydują głównie warunki chłodzenia oraz prędkość formownia. Struktura i właściwości wytrzymałościowe finalnych włókien PLA uzależnione są zarówno od warunków procesu formowania, jak i warunków prowadzenia rozciągania i stabilizacji termicznej. Proces rozciągania przeprowadzany jest zwykle na ogrzewanych galetkach, a proces stabilizacji zachodzi na grzanej płycie, w układzie podobnym do stosowanego przy wytwarzaniu włókienniczego jedwabiu poliestrowego. Ostatnie doniesienia literaturowe mówią, iż procesy obróbki termicznej nie mogą przekraczać temperatury przejścia fazowego struktury krystalicznej formy α' do formy α , gdyż może to skutkować pogorszeniem właściwości mechanicznych włókien [4].

Pewnego rodzaju alternatywę dla wytwarzania włókien laktydowych metodą ze stopu stanowią metody formowania z roztworu polimeru, czyli metoda z roztworu na mokro bądź z roztworu na sucho. Główną zaletą tych metod jest możliwość szerokiego sterowania parametrami procesu wytwarzania, wpływającymi zarówno na strukturę nadcząsteczkową, morfologię włókien, jak również ich właściwości wytrzymałościowe, bez ryzyka zajścia zjawiska degradacji polimeru w wyniku hydrolizy wiązań estrowych w podwyższonej temperaturze. Ponadto w metodach roztworowych istnieje możliwość wprowadzenia do tworzywa włókien różnego typu modyfikatorów wrażliwych na temperaturę, bądź też nanocząstek, których dyspersja w rozpuszczalniku jest dużo łatwiejsza niż w stopie, gdzie w wyniku wysokiego tarcia podczas homogenizacji wysokolepkiego stopu może dojść do przegrzania polimeru.

Do wad metod roztworowych należy zaliczyć konieczność odzysku i regeneracji stosowanych rozpuszczalników, jak również składników kąpieli procesowych. Większa złożoność układu technologicznego do formowania włókien metodami roztworowymi, w stosunku do układu technologicznego do formowania stopowego, jest czynnikiem przemawiającym za techniką stopową, jednakże potencjalne korzyści wynikające ze stosowania technik roztworowych, wynikające ze struktury i właściwości włókien, mogą kompensować te „wady”.

W moich pracach dotyczących przetwórstwa polilaktydu i jego kopolimerów zajmowałem się określeniem wpływu rodzaju i charakterystyki polilaktydu na właściwości wytrzymałościowe włókien formowanych metodą z roztworu na mokro przy użyciu jako rozpuszczalnika chlorku metylenu. W pracach tych wykorzystywałem zarówno dostępne komercyjnie polimery i kopolimery, jak również



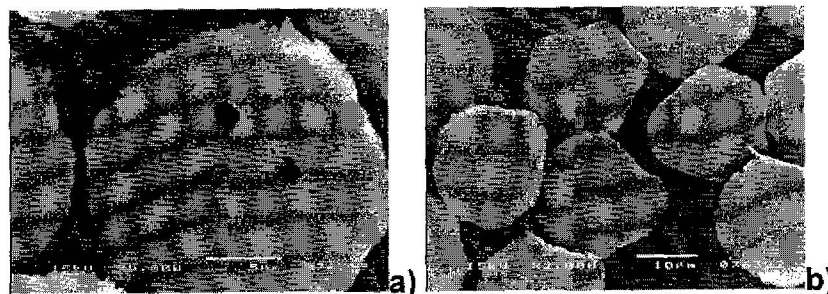
polimery syntezowane według nowatorskiej technologii opracowanej w ramach projektu „Biodegradowalne wyroby włókniste” o akronimie - Biogratex, w realizacji którego uczestniczyłem. Ponadto w pracach tych zajmowałem się badaniami nad możliwością nadania specjalnych cech funkcjonalnych włóknom poprzez wprowadzenie do ich tworzywa różnego typu substancji aktywnych. Efektem tych prac było uzyskanie w 2014 roku prawa wyłącznego nr PAT.220044 dotyczącego wytwarzania włókien z polilaktydu oraz jego kopolimerów „Sposób wytwarzania włókien o rozmiarach mikrometrycznych i podwyższonych właściwościach wytrzymałościowych, z poli(kwasu mlekowego) oraz jego kopolimerów metodą z roztworu na mokro” (P1).

W ramach realizacji projektu pt. "Otrzymywanie włóknistych materiałów kompozytowych na bazie modyfikowanych ceramicznymi nanododatkami włókien z kopolimeru glikolidu z L-laktydem oraz polialkoholu winylowego" (finansowanego przez NCN) oraz projektu „Biodegradowalne wyroby włókniste - Biogratex” (finansowanego z funduszy UE w ramach POIG), zajmowałem się opracowaniem technologii formowania włókien polilaktydowych metodą z roztworu na mokro, z wykorzystaniem komercyjnie dostępnych polimerów firmy Evonic

- Resomer LG 824S (PLGA) – kopolimer o stosunku jednostek L-laktydu do glikolidu 79:29-85:15; jego lepkość istotna wynosiła 1,84dl/g, $M_n=128000$ g/mol, $\bar{D} = 2,6$;
- Resomer LR 704S (PLDLA) – kopolimer o stosunku jednostek L-laktydu do D - laktydu 67:33-73:37, jego lepkość istotna wynosiła 2,32 dl/g, $M_n=214000$ g/mol, $\bar{D} = 2,0$.

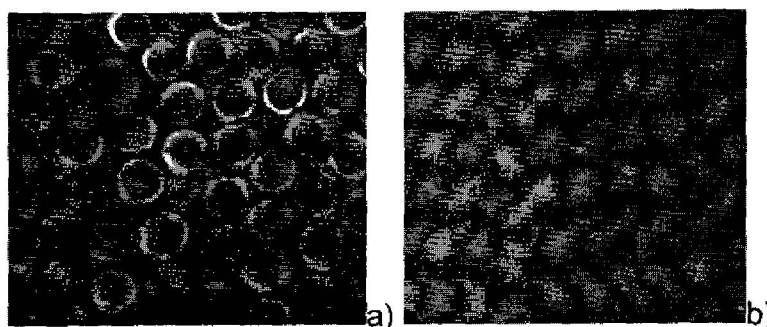
Do moich zadań w niniejszych projektach należało między innymi przeprowadzenie badań właściwości reologicznych polimerów, opracowanie procedur sporządzania roztworów przedzalniczych zawierających nanododatki, opracowanie parametrów procesu przedzenia takich jak warunki zestalania oraz rozciągania włókien. Moim osiągnięciem naukowym w ramach tych badań było opracowanie warunków procesu zestalania włókien warunkujących możliwość wytworzenia włókien polilaktydowych o wysokiej porowatości, bądź włókien praktycznie pozbawionych porów, o podwyższonej wytrzymałości [Rysunek 1]. Modyfikacja właściwości włókien była możliwa poprzez odpowiednie sterowanie parametrami zestalania w opracowanym przeze mnie zakresie, tak aby przejść z mechanizmu kropłowego zestalania do mechanizmu dyfuzyjnego. Odpowiedni dobór parametrów przetwórczych umożliwiał również wytworzenie włókien o zróżnicowanej grubości warstwy powierzchniowej, tzw. skórki, co z kolei wpływa na przebieg procesów deformacyjnych w procesie rozciągania włókien, warunkując możliwość uzyskania włókien o podwyższonej wytrzymałości właściwej [Rysunek 2].





Rysunek 1. Obrazy przekrojów poprzecznych włókien polilaktydowych zarejestrowane z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego: a) włókna z silnie rozbudowaną strukturą porowatą, b) włókna o niskiej porowatości

Źródło: Opracowanie własne na podstawie raportu z realizacji projektu nr N508625840



Rysunek 2. Obrazy przekrojów poprzecznych włókien polilaktydowych zarejestrowane z wykorzystaniem mikroskopu optycznego: a) włókna z widoczną warstwą powierzchniową, b) włókna tzw. pełnoskórkowe

Źródło: Opracowanie własne na podstawie raportu z realizacji projektu nr N508625840

W publikacji **A8** przedstawione zostały częściowe wyniki z realizacji projektu pt. „Otrzymywanie włóknistych materiałów kompozytowych na bazie modyfikowanych ceramicznymi nanododatkami włókien z kopolimeru glikolidu z L-laktydem oraz polialkoholu winylowego”. W publikacji tej zostały zaprezentowane wyniki badań dotyczących sposobu formowania włókien z polilaktydu oraz kopolimeru polilaktydu z glikolidem, w tym w szczególności wpływu deformacji w poszczególnych etapach procesu wytwarzania na strukturę i właściwości tak otrzymanych włókien. **W pracy tej moim osiągnięciem naukowym było opracowanie kluczowych parametrów wieloetapowego procesu rozciągania włókien, który w wyniku odpowiedniego doboru pozostałych parametrów procesowych dał możliwość uzyskania włókien z kopolimeru L-laktydu z D,L-laktydem o wytrzymałości właściwej dochodzącej do 28 cN/tex oraz włókien z kopolimeru L-laktydu z glikolidem o wytrzymałości właściwej dochodzącej do 38 cN/tex. Istotnym osiągnięciem jest wykazanie, iż dzięki odpowiednio zaprojektowanemu procesowi rozciągania trójetapowego, z optymalnie dobranymi deformacjami w poszczególnych etapach, udało się zwiększyć wytrzymałość włókien z PLDLA o ponad 30% oraz włókien z PGLA o ponad 100%, w stosunku do włókien wytworzonych z wykorzystaniem procesu wytwarzania z rozciąganiem dwuetapowym [Tabela 1].**

Tabela 1. Warunki wytwarzania i właściwości włókien polilaktydowych.

Symbol próbki	Ilość etapów rozciagu	Rodzaj polimeru	Rozciąg całkowity [%]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Stopień krystaliczności
PL 3	II	PLDLA	535,93	13,91±0,46	20,00±1,43	0,23
PLR 3	III	PLDLA	1349,02	28,45±2,61	21,39±0,94	0,27
PG 4	II	PGLA	297,89	29,07±0,98	22,35±1,52	0,16
PGR 4	III	PGLA	751,49	37,17±1,77	19,20±0,88	0,22

PL, PLR – włókna z kopolimeru L-laktydu z D,L-laktydem

PG, PGR – włókna kopolimeru L-laktydu z glikolidem

Źródło: Opracowanie własne na podstawie **A8**

Badania struktury krystalicznej wytworzonych włókien wykazały, iż z dodatkowym etapem rozciagu związany jest nie tylko wzrost orientacji włókien i związany z tym wzrost wytrzymałości właściwej, ale również znaczący wzrost ich stopnia krystaliczności. W przypadku włókien z kopolimeru L-laktydu z D,L-laktydem zaobserwowano wzrost stopnia krystaliczności o około 17%, natomiast w przypadku włókien z kopolimeru L-laktydu z glikolidem o około 37%.

Kontynuacją opisanych powyżej prac były badania przedstawione w publikacji **A2**. W pracy tej, z wytypowanego w pracy **A8** polimeru (kopolimeru L-laktydu z glikolidem) oraz stosując ten sam układ do formowania włókien z trójetapowym procesem rozciagu, podjęto próbę otrzymania włókien nanokompozytowych zawierających bioaktywne dodatki ceramiczne w postaci trójfosforanu wapnia oraz hydroksyapatytu. Tego typu włókna nanokompozytowe stanowić miały składnik kompozytu polimerowo-włóknistego przeznaczonego do regeneracji tkanki kostnej, dlatego też w pracy tej dążono do wytworzenia włókien o wysokiej zawartości bioaktywnych dodatków, przy wytrzymałości na poziomie co najmniej 20 cN/tex, umożliwiającej przerób tego typu włókien na przędzę, a następnie na tkaninę.

Przeprowadzone badania reologiczne zastosowanych roztworów przędzalniczych wykazały, iż dodatek 5% ceramicznych nanododatków do roztworu stosowanego polimeru, powoduje niewielki wzrost lepkości dynamicznej pozornej roztworów, niewymagający dokonywania korekty stężenia roztworu przędzalniczego.

Na podstawie przeprowadzonych przeze mnie prób formowania włókien wykazałem, iż wprowadzenie do roztworu polilaktydu w chlorku metylenu ceramicznych nanododatków powoduje obniżenie możliwej do uzyskania w etapie rozciagu deformacji. Skutkuje to znaczącym spadkiem wytrzymałości włókien zawierających stosowane nanododatki, w porównaniu do włókien niemodyfikowanych, wynikającym ze zmniejszenia uporządkowania makrocząsteczek w tworzywie włókien, czego efektem jest również spadek stopnia krystaliczności włókien [Tabela 2]. W przypadku włókien zawierających trójfosforan wapnia zaobserwowano około 20% spadek wytrzymałości, w porównaniu do włókien niemodyfikowanych, natomiast w przypadku włókien zawierających hydroksyapatyt wynosił on około 40%, dlatego też do dalszych prac nad otrzymywaniem materiału kompozytowego wytypowano włókna zawierające trójfosforan wapnia.

Tabela 2. Warunki wytwarzania i właściwości nanokompozytowych włókien z kopolimeru L-laktydu z glikolidem formowanych z wykorzystaniem trójetapowego procesu rozciągania.

Rodzaj nanododatku	Rozciąg całkowity [%]	Masa liniowa [tex]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Stopień krystaliczności
-	581	120	34,62±3,26	21,99±0,78	0,23
Trójfosforan wapnia	533	144	27,95±2,01	18,12±0,92	0,17
Hydroksyapatyt	543	153	20,16±1,69	16,07±2,61	0,19

Źródło: Opracowanie własne na podstawie A2

Opracowane przeze mnie warunki formowania włókien pozwoliły otrzymać materiały o praktycznym unikalnym zastosowaniu. Z nanokompozytowych włókien zawierających trójfosforan wapnia wytworzono tkaninę, a następnie kompozyt, z udziałem polialkoholu winylowego, przeznaczony do regeneracji tkanki kostnej. W dalszej części realizacji projektu dla wytworzonego biokompozytu przeprowadzono badania degradacji w warunkach *in vitro* [5], jak również badania komórkowe. Uzyskane wyniki badań wykazały, iż wytworzony prototyp biokompozytu spełnia warunki stawiane materiałom przewidzianym jako podłoża komórkowe. Odznacza się bowiem biokompatybilnością, brakiem cytotoksyczności, zdolnością do adhezji i proliferacji komórek oraz możliwością inicjowania procesów różnicowania komórek.

W kolejnej pracy - **M1**, stanowiącej mój cykl publikacji, przedstawione zostały wyniki badań nad otrzymywaniem włókien zawierających związki srebra z wykorzystaniem kopolimeru L-laktydu z glikolidem otrzymanego w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrzu, w ramach realizacji projektu Biogratex. Polimer syntezowano w masie, zgodnie z metodyką opisaną w pracy [6]. Stosowany kopolimer charakteryzował się stosunkiem jednostek L-laktydu do glikolidu wynoszącym 84:16. Jego liczbowo średnia masa molowa wynosiła $M_n=130000$ g/mol, a lepkość istotna wynosiła 1,704 dl/g. W ramach realizacji części eksperymentalnej pracy wykorzystałem analogiczny układ do formowania włókien jak w pracach **A8** i **A2**, stosując alternatywnie dwu lub trójetapowy proces rozciągania włókien. Wytworzone zgodnie z zaproponowaną przeze mnie autorską metodologią włókna charakteryzowały się wytrzymałością właściwą na poziomie 27 cN/tex, co potwierdziło możliwość wytworzenia dobrej jakości włókien z polimeru syntezowanego według opracowanej w ramach realizacji projektu technologii. W pracy tej wykazano również, iż stosowanie trójetapowego procesu rozciągania podczas wytwarzania włókien polilaktydowych skutkuje 10-30% wzrostem wytrzymałości włókien, zależnym od przyjętego wariantu procesu formowania. W przypadku włókien modyfikowanych związkami srebra w ilości 0,4% (nanocząstki srebra firmy Io-Lio-Tec oraz środek antybakteryjny na bazie srebra – Sanitized BC) zaobserwowano podobne zależności, przy czym wytrzymałości włókien osiągały niższe wartości w porównaniu do włókien niemodyfikowanych [Tabela 3].

Tabela 3. Warunki formowania i właściwości włókien polilaktydowych.

Rodzaj modyfikatora	Rozciąg całkowity [%]	Masa liniowa [tex]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
-	565	184	27,72±1,08	22,01±0,50
Sanitized BC	530	180	26,09±0,72	14,95±0,51
Ag IoLioTec	530	182	19,55±1,20	11,48±1,04

Źródło: Opracowanie własne na podstawie M1

Badania właściwości antybakteryjnych włókien, przeprowadzone na szczepach bakterii *S.aureus* oraz *E.coli* metodą ASTM:E2149-01 "Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions"-Shaking Flask Method, wykazały silną aktywność bakteriobójczą wobec testowanych szczepów bakterii, sięgającą 99,9%, co potwierdza, że zaproponowana przeze mnie metodologia procesu przetwórczego pozwoliła uzyskać materiał o zakładanych cechach funkcjonalnych.

Podsumowując wyniki moich prac w dziedzinie wytwarzania nanokompozytowych włókien polilaktydowych można stwierdzić, iż istnieje możliwość szerokiej modyfikacji właściwości tego typu włókien, nie tylko poprzez stosowanie do ich wytwarzania polimerów, bądź kopolimerów o różnej charakterystyce, ale także poprzez odpowiednio ukierunkowany dobór parametrów procesowych warunków ich wytwarzania, jak również poprzez wprowadzenie do ich tworzywa nanowypełniaczy o specyficznych właściwościach. W zależności od rodzaju polimeru, warunków technologicznych formowania i wynikających z nich finalnych właściwości włókien możliwe jest wytworzenie szerokiej gamy asortymentu włókien do zastosowań medycznych, tekstylnych, jaki i technicznych.

4.3.3. Badania nad otrzymywaniem nanokompozytowych włókien z kopoliestru butyrylo-acetylowego chityny.

W drugiej grupie surowców, stanowiących obszar moich zainteresowań naukowych, znajduje się sztuczna pochodna chityny - kopoliester butyrylo-acetylowy chityny, polimer, którego syntezę opracowano w Katedrze Chemii Fizycznej Polimerów Politechniki Łódzkiej (obecnie Zakład Chemii Fizycznej Polimerów Katedry Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej) [7]. Moje zainteresowanie tą pochodną chityny jako surowcem włókienniczym wynika z faktu, iż chityna jest drugim po celulozie najczęściej występującym w przyrodzie biopolimerem, który można znaleźć między innymi w pancerzach skorupiaków, owadów czy też ścianach komórkowych grzybów. Ze względu na fakt, iż chityna jest polimerem termoreaktywnym i rozpuszczalnym jedynie w specjalnych układach rozpuszczalników typu: DMAc/5%LiCl, DMF/5%LiCl, NMP/5%LiCl, od lat poszukiwane są pochodne chityny dające możliwość przetwórstwa tego polimeru klasycznymi technikami, z wykorzystaniem popularnych, tanich i bezpiecznych



rozpuszczalników. Najbardziej znanymi pochodnymi chityny są chitozan oraz dibutyrylochityna, których technologia syntezy i przetwórstwa są znane i rozwijane od lat.

Chitozan, otrzymywany jest na drodze częściowej deacetylacji chityny i w odróżnieniu od chityny jest on dobrze rozpuszczalny w środowisku kwaśnym. Włókna chitozanowe formowane są metodą z roztworu na mokro, najczęściej z wykorzystaniem jako rozpuszczalnika wodnego roztworu kwasu octowego. Włókna chitozanowe charakteryzują się wytrzymałością właściwą na poziomie około 3-12 cN/tex oraz wydłużeniem przy zerwaniu na poziomie około 10-40%. Istnieją liczne publikacje dotyczące procesu formowania włókien chitozanowych, przy czym te najnowsze skupiają się głównie na otrzymywaniu włókien nanokompozytowych [8-9] oraz włókien dwuskładnikowych z udziałem chitozanu, bądź włókien z mieszaniny dwóch polimerów z udziałem chitozanu [10-12].

Drugą najbardziej znaną pochodną chityny jest dibutyrylochityna, która powstaje w wyniku estryfikacji grup hydroksylowych chityny bezwodnikiem kwasu masłowego. Polimer ten jest łatwo rozpuszczalny w typowych rozpuszczalnikach, takich jak: aceton, etanol, dwumetyloformamid, czy dimetylosulfotlenek, dlatego też polimer ten można wykorzystać do formowania włókien metodą z roztworu na mokro, bądź na sucho [13]. Podobnie jak w przypadku włókien chitozanowych, włókna z dibutyrylochityny charakteryzują się wytrzymałością mechaniczną na poziomie około 7-16 cN/tex i wydłużeniem przy zerwaniu dochodzącym do ponad 20%. Aktualne trendy dotyczące włókien z dibutyrylochityny związane są z badaniem ich właściwości biologicznych, wytwarzaniem z ich udziałem materiałów opatrunkowych oraz wytwarzania włókien nanokompozytowych.

Pochodną chityny, której przetwórstwem zajmowałem się w swoich pracach badawczych, był kopoliester butyrylowo-acetylowy chityny.

Polimerem tym zajmowałem się będąc pracownikiem Katedry Włókien Sztucznych Politechniki Łódzkiej, w ramach realizacji projektu rozwojowego pt. „Wytwarzanie nowej generacji biodegradowalnych kopoliestrów chityny, otrzymywanie z nich włókien nanokompozytowych oraz biokompozytów do celów implantacyjnych” (finansowanego przez NCBiR).

Kopoliester butyrylowo-acetylowy chityny otrzymuje się w wyniku estryfikacji grup hydroksylowych chityny mieszaniną bezwodników kwasu masłowego i kwasu octowego o odpowiednim udziale, w wyniku czego polimer ten łączy cechy dibutyrylochityny oraz dioctanu chityny.

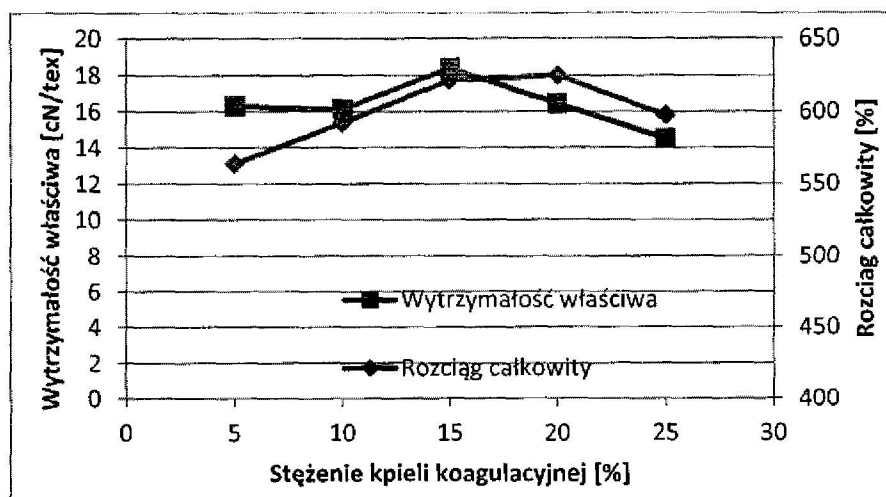
W ramach realizacji wyżej wymienionego projektu, badano możliwość uzyskania kopoliestrów chityny bazując na dwóch surowcach: chitynie pszczelej oraz chitynie krylowej. Z tych dwóch surowców syntezowano kopolimery o różnych udziałach grup butyrylowych i acetylowych. Polimer ten, podobnie jak dibutyrylochityna jest rozpuszczalny w rozpuszczalnikach takich jak: etanol, dwumetyloformamid, czy aceton, w związku z powyższym spełnia on podstawowe kryteria stawiane polimerom dedykowanym do formowania włókien metodą z roztworu na mokro bądź na sucho. Moim zadaniem i celem badawczym wynikającym z realizacji wyżej wymienionego projektu było opracowanie warunków procesu formowania włókien z kopoliestru



butyrylo-acetylowego chityny metodą z roztworu polimeru na mokro tak, aby uzyskać włókna o jak najwyższej wytrzymałości właściwej, przy możliwie wysokiej porowatości. Takie założenia wynikały z faktu, iż włókna te miały być składnikiem włóknistym biokompozytów do celów medycznych. Wysoka wytrzymałość była wymagana ze względu na potencjalną możliwość przerobu włókien klasycznymi technikami włókienniczymi na przykład na włókninę. Wysoka porowatość natomiast była kluczowa ze względu na wymagane wysokie właściwości sorpcyjne włóknistego składnika biokompozytu.

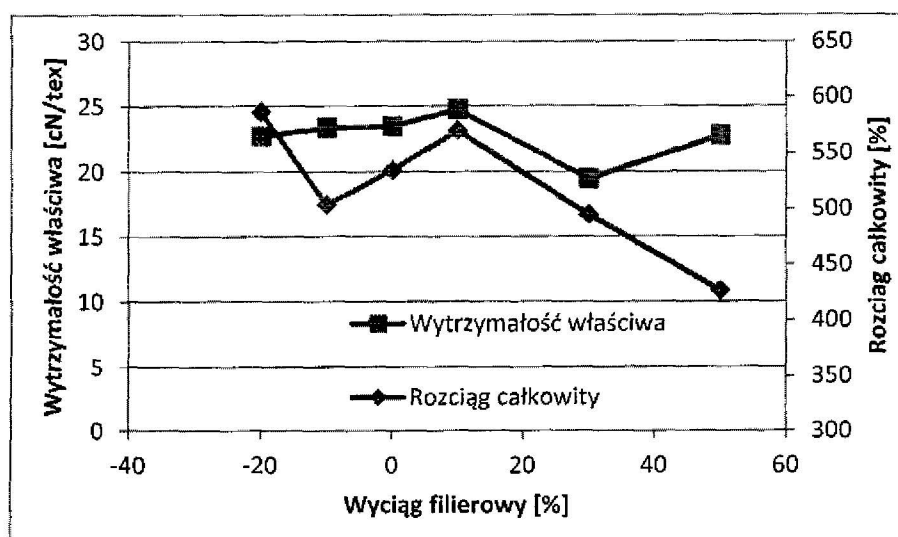
W ramach realizacji projektu wytypowano kopolimer syntezowany z chityny krylowej jako nadający się do procesu formowania włókien. Ponadto spośród grupy kopolimerów, o udziale grup acetylowych od 5 do 50%, wytypowano do prób formowania kopolimery o udziale grup acetylowych na poziomie 5 i 10%. Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych wytypowano kopolimer 95/5 (95% udziału grup butyrylowych i 5% grup acetylowych) jako najbardziej odpowiednie do realizacji procesu formowania włókien. Roztwory kopolimeru o nieco wyższym udziale grup acetylowych (10%) charakteryzowały się skłonnością do żelowania, a realizacja procesu formowania włókien była mocno niestabilna. W ramach przeprowadzonych prac technologicznych określiłem optymalny układ linii do formowania włókien, ustalając zakresy brzegowe warunków procesu, w tym dwuetapowego procesu rozciągania. Zaproponowany przeze mnie dwuetapowy proces rozciągania z wykorzystaniem przegrzanej pary wodnej pozwolił uzyskać włókna o prawie dwukrotnie wyższej wytrzymałości w porównaniu do jednoetapowego procesu rozciągania. Wyniki zrealizowanych w ramach projektu prac zostały opublikowane w artykule **A6**.

Pierwszym etapem opisanych prac stanowi dobór stężenia kąpieli zestalającej. Na podstawie uzyskanych wyników badań [Rysunek 3] wytypowano stężenie etanolu w kąpieli koagulacyjnej na poziomie 15%. Jako optymalne dla realizacji procesu zestalania wytypowano wartość wyciągu filierowego wynoszącą +10% [Rysunek 4], co pozwoliło uzyskać włókna o najwyższej wytrzymałości właściwej. Jednocześnie wykazałem, iż przy stężeniu rozpuszczalnika w kąpieli zestalającej powyżej 25%, proces zestalania zachodzi bardzo niestabilnie, ze względu na zbyt małą siłę strącającą kąpieli.



Rysunek 3. Zależność wytrzymałości właściwej włókien i wielkości rozciągu całkowitego w funkcji stężenia kąpieli koagulacyjnej.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie A6



Rysunek 4. Zależność wytrzymałości właściwej włókien i wielkości rozciągu całkowitego w funkcji wartości wyciągu filierowego.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie A6

Kolejnym etapem moich prac był dobór warunków prowadzenia procesu rozciągu. Dla włókien zestalanych w wytypowanych wariantach warunków procesu technologicznego badałem wpływ temperatury kąpieli plastyfikującej na właściwości wytrzymałościowe włókien [Tabela 4]. Na podstawie tych badań stwierdziłem, iż korzystne jest realizowanie procesu zestalania do kąpieli o niższej zawartości rozpuszczalnika i realizowanie procesu rozciągu w wyższej temperaturze. Ze względu na niższą zawartość rozpuszczalnika we włóknach poddawanych procesowi rozciągu, proces ten zachodzi z mniejszymi deformacjami, ale pod wpływem większych naprężeń (mniejszy efekt plastyfikacji tworzywa włókna). W związku z powyższym efektywność procesu rozciągu jest wyższa, co dla analizowanych wariantów procesu formowania skutkowało uzyskaniem włókien o wytrzymałości właściwej wynoszącej 21,11 cN/tex.

Wytworzenie włókien z kopoliestru butyrylo-acetylowego chityny o wytrzymałości powyżej 20 cN/tex stanowi niewątpliwy sukces w dziedzinie otrzymywania włókien z tego surowca. Z analizy literatury naukowej dotyczącej wytwarzania włókien z różnych pochodnych chityny wynika, iż wytrzymałość właściwa dla włókien chitozanowych zawiera się w przedziale 7-12 cN/tex, natomiast włókien z dibutyrylochityny jest w zakresie 5-15 cN/tex.

Poszukując przyczyny uzyskiwania wyższej wytrzymałości włókien z kopolimeru butyrylo-acetylowego chityny w stosunku do włókien z dibutyrylochityny można założyć, iż efekt ten wynika z obecności objętościowo małych grup acetylowych w łańcuchu makrocząsteczki. Stanowią one mniejszą przeszkodę do zbliżania się do siebie makrocząsteczek w zestalonym włóknie w porównaniu do obecności jedynie grup butyrylowych w łańcuchu makrocząsteczki dibutyrylochityny. Skutkować to może tworzeniem się większej ilości wiązań międzycząsteczkowych pomiędzy łańcuchami polimeru w zestalonym włóknie, co z kolei może dawać efekt większej wytrzymałości właściwej włókien.

Tabela 4. Warunki procesu formowania i właściwości wytrzymałościowe włókien z kopoliestru butyrylo-acetylowego chityny

Symbol próbki	Stężenie kąpieli koagulacyjnej [%]	Temperatura kąpieli plastyfikującej [°C]	Rozciąg całkowity [%]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
B2	10	25	592,14	16,13	2,17
B3	15	25	621,64	18,41	2,42
B7	10	65	520,13	21,11	3,42
B9	15	65	456,08	17,96	3,86

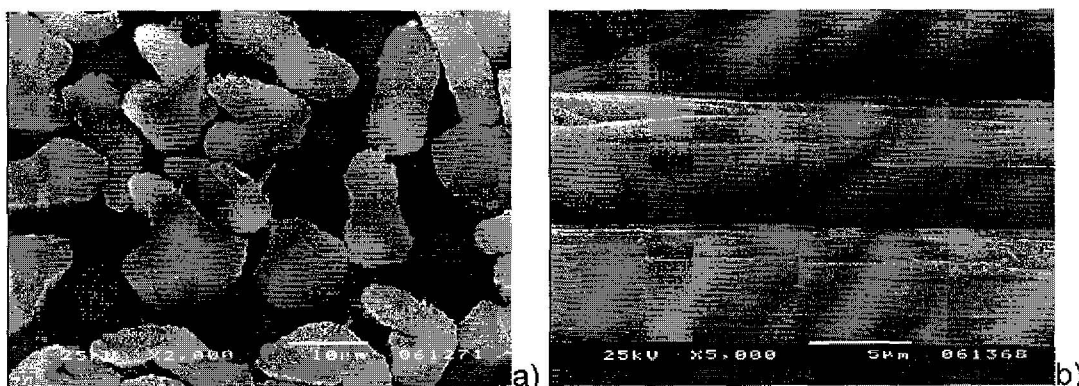
Źródło: Opracowanie własne na podstawie A6

Dla otrzymanych włókien przeprowadzono badania struktury nadcząsteczkowej, które wykazały, iż ze zmianą wyciągu filierowego w zakresie od -20 do +10% nie wiąże się istotna zmiana stopnia krystaliczności włókien. Wszystkie z analizowanych włókien charakteryzowały się stopniem krystaliczności na poziomie 35-36%.

Przeprowadzone metodą porozymetrii ręcicznej badania struktury porowatej wytworzonych opracowaną przeze mnie metodyką włókien z kopoliestru butyrylowo-acetylowego chityny, wykazały, iż otrzymane włókna można zaliczyć do grupy włókien wysokoporowatych. Ze względu na wysoką wartość porowatości, w zakresie 0,49-0,91 cm³/g, oraz wysoką wartością całkowitej powierzchni wewnętrznej, włókna te są materiałem o drobnoporowatym charakterze struktury i/lub wysokim rozwinięciem powierzchni włókien. Wynik ten jest korzystny z punktu widzenia planowanego zastosowania włókien. Z wysokimi wartościami porowatości korelowały wysokie wartości retencji wody otrzymanych włókien, na poziomie powyżej 30%.

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji mikroskopowych otrzymanych włókien stwierdzono, iż charakteryzowały się one kształtem przekroju poprzecznego zbliżonym do fasolki oraz bardzo chropowatą powierzchnią. Na rysunku 5

przedstawiono obraz przekroju poprzecznego otrzymanych włókien, obraz ich widoku wzdłużnego, na którym widoczne są liczne rysy i szczeliny.



Rysunek 5. Obrazy zarejestrowane z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego przedstawiające: a) widoki przekrojów poprzecznych włókien z kopoliestru butyrylo-acetylowego chityny oraz b) obrazy ich powierzchni

Źródło: Publikacja A6

W dalszym etapie prac skupiłem się na wytwarzaniu nanokompozytowych włókien z kopoliestru butyrylo-acetylowego zawierających dodatki funkcjonalne. Wyniki tych badań zamieszczono w publikacji A7.

Założeniem prac dotyczących wytwarzania nanokompozytowych włókien z kopoliestru butyrylo-acetylowego chityny było uzyskanie włókien o możliwie wysokiej wytrzymałości oraz wysokiej porowatości, przy jednocześnie wysokiej zawartości funkcjonalnego nanododatku. W celu nadania właściwości osteokonduktywnych i osteoinduktywnych do tworzywa włókien wprowadzano ceramiczne nanododatki w postaci nano-hydroksyapatytu oraz nano-trójfosforanu wapnia, w ilości 1 i 3%. **Prowadzone przeze mnie prace stanowiące osiągnięcie naukowe dotyczyły opracowania metodologii dyspergowania funkcjonalnych nanonodatków a także dostosowania procesu technologicznego do zmodyfikowanych roztworów przędzalniczych. Opracowane warunki formowania pozwoliły wytworzyć włókna i wykazać, iż wraz z wprowadzeniem do tworzywa włókien z kopoliestru ceramicznych nanododatków wiąże się obniżenie ich właściwości wytrzymałościowych tym większe, im większy jest udział nanododatków, przy czym w przypadku nanododatku trójfosforanu wapnia spadek wytrzymałości był bardziej znaczący w porównaniu do włókien z hydroksyapatytem [Tabela 5]. Pogorszenie właściwości mechanicznych wynika z faktu, iż obecność nanododatków w tworzywie włókien powoduje przeszkodę w zbliżaniu się do siebie makrocząsteczek i tworzeniu wiązań międzycząsteczkowych. Może to również wynikać z faktu, iż nanododatki mogą być traktowane jako defekty strukturalne włókna, powodujące lokalne jego osłabienie.**

W prowadzenie do struktury włókien z kopoliestru butyrylo-acetylowego chityny nanododatków powoduje natomiast znaczący wzrost porowatości włókien oraz wzrost wartości powierzchni wewnętrznej, co może być związane z tworzeniem się pustych przestrzeni w trakcie realizacji procesu rozciągania wokół nanododatków

w formowanych włóknach. Zjawisko to jest korzystne z punktu widzenia przewidzianej aplikacji tych materiałów.

Analiza struktury nadcząsteczkowej włókien nanokompozytowych wykazała, iż w stosowanych warunkach procesu formowania wpływ nanododatków na zmiany stopnia krystaliczności i rozmiary krystalitów był niewielki. Niewielkie różnice obserwowano jedynie w rozmiarach krystalitów, aczkolwiek trudno je powiązać z warunkami procesu formowania, bądź ilością i rodzajem wprowadzonego nanododatku.

Tabela 5. Wybrane właściwości nanokompozytowych włókien z kopoliestru butyrylo-acetylowego chityny.

Symbol próbki	Rodzaj nanododatku	Stopień krystaliczności [%]	Całkowita objętość porów [cm ³ /g]	Powierzchnia wewnętrzna [m ² /g]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]
B 12	-	36	0,490	17,87	23,49
BH 3	3% HAp	34	0,611	34,76	16,91
BT3	3% TCP	33	0,585	33,10	13,73

Źródło: Opracowanie własne na podstawie A7

Podsumowując wyniki moich prac dotyczących wytwarzania włókien z kopolimeru butyrylo-acetylowego chityny można stwierdzić, iż wykorzystanie tego nowego kopolimeru daje możliwość otrzymania włókien o niespotykanych do tej pory, wśród włókien z pochodnych chityny, wysokich właściwościach wytrzymałościowych. Poprzez sterowanie składem kopolimeru (stosunkiem udziału grup butyrylowych do udziału grup acetylowych) możliwe jest z jednej strony uzyskanie włókien wykazujących znane korzystne właściwości biologiczne charakterystyczne dla dibutyrylochityny. Z drugiej strony natomiast poprzez wprowadzenia do łańcucha makrocząsteczki polimeru grup acetylowych możliwe jest uzyskanie włókien o prawie 60% wyższej wytrzymałości właściwej w porównaniu do włókien z dibutyrylochityny.

Istotnym jest również, iż możliwe jest wytworzenie włókien nanokompozytowych, których właściwości wytrzymałościowe, pomimo znacznego spadku wytrzymałości właściwej, są na poziomie włókien z dibutyrylochityny. Daje to możliwość zwiększenia funkcjonalności włókien z kopolimeru, poprzez nadanie unikatowych właściwości wynikających ze specyfiki wprowadzonego nanododatku.

4.3.4. Badania nad otrzymywaniem nanokompozytowych włókien alginianowych

Ostatnią grupą surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych, stanowiących obszar moich zainteresowań naukowych, są alginiany, czyli kwas alginowy oraz jego sole.

Alginy jest biopolimerem pozyskiwanym na skalę przemysłową ze ścian komórkowych dziko rosnących alg brunatnych. W algach alginian występuje w postaci kwasu alginowego oraz różnych jego soli, głównie jako sól wapnia,

magnezu lub sodu, przy czym jedynie postać sodowa jest rozpuszczalna w wodzie. Jako produkt handlowy najczęściej wykorzystywany jest alginian sodu w postaci suchego proszku, pozyskiwanego na drodze wieloetapowej obróbki mechaniczno-chemicznej alg brunatnych.

Alginian jest polisacharydem o liniowej budowie makrocząsteczki, zbudowanym z dwóch typów merów pochodzących od: kwasu β -D-mannuronowego (M) i kwasu α -L-guluronowego (G). Makrocząsteczkę polimeru tworzą występujące w różnych proporcjach, nieregularnie rozmieszczone bloki typu MM, GG lub MG/GM, przy czym w łańcuchu możliwe jest występowanie jednocześnie wszystkich konformacji.

Budowa chemiczna alginianów zależy od gatunku, a także pory roku i miejsca pozyskiwania alg. W związku z powyższym alginiany różnią się pomiędzy sobą budową makrocząsteczki poprzez różny udział merów pochodzących od kwasu mannuronowego i guluronowego, jak również udział bloków poszczególnych rodzajów.

W zależności od budowy blokowej polimeru różne mogą być jego właściwości. Bloki typu MM charakteryzują się budową liniową i dużą elastycznością, natomiast bloki typu GG ze względu na wzajemne ułożenie grup karboksylowych charakteryzują się większą sztywnością niż bloki typu MM. Przekłada się to między innymi na właściwości żeli uzyskanych z różnego typu alginianów. Bloki typu GG tworzą tak zwane żele twarde, natomiast bloki typu MM tworzą tak zwane żele miękkie co ma to istotne znaczenie w procesie zestalania włókien alginianowych.

Proces otrzymywania włókien alginianowych został opisany po raz pierwszy w 1944 roku [14]. Przez lata włókna te były produkowane głównie do zastosowań tekstylnych, co ma obecnie marginalne znaczenie. Dla alginianów, jak i włókien alginianowych poszukuje się zupełnie innych możliwości zastosowania takich jak: inżynieria tkankowa, nośniki leków, farmaceutyki, suplementy diety, kosmetyki czy opatrunki [15-16]. Do otrzymywania włókien alginianowych metodą z roztworu na mokro, jako płyn przędzalniczy stosuje się wodny roztwór alginianu sodu o stężeniu 5-9%, w zależności od masy cząsteczkowej polimeru. Stężenie roztworu musi być tak dobrane aby lepkość dynamiczna pozorna zawierała się w granicach 30-60 Pa·s, co pozwala na stabilną realizację procesu formowania włókien metodą z roztworu na mokro. W przypadku stosowania tej metody formowania włókien, właściwości reologiczne płynu przędzalniczego mają wpływ na rozkład prędkości płynu podczas przepływu w kanalikule filiiery – występowanie tak zwanego poprzecznego gradientu prędkości, którego wartość ma wpływ na orientowanie się elementów struktury w kierunku osi włókna, a co za tym idzie na właściwości wytrzymałościowe gotowego produktu. Włókna alginianowe mają dość sztywną budowę makrocząsteczki, co sprawia, iż właściwości końcowego produktu zależą w dużej mierze od wartości wyciągu filerowego i wielkości naprężeń w trakcie procesu zestalania [18].

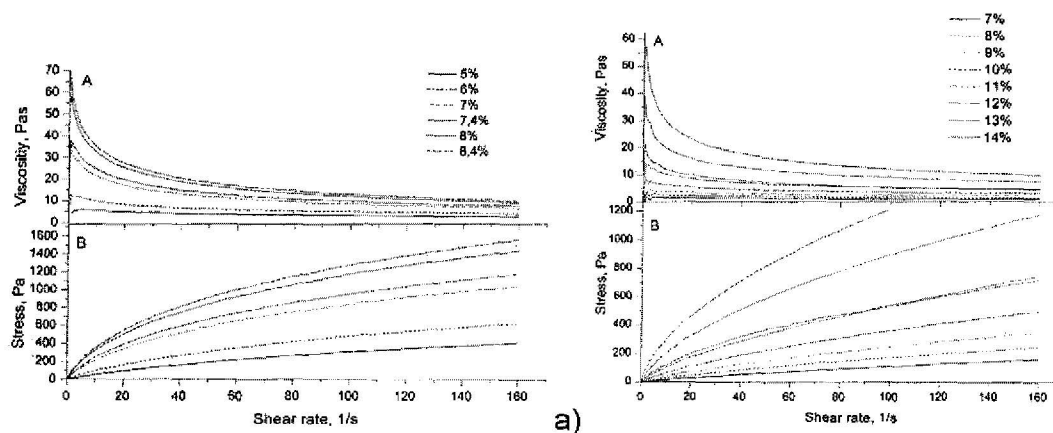
W moich pracach dotyczących otrzymywania włókien alginianowych podjąłem się badań nad wytwarzaniem włókien z alginianu sodu, alginianu wapnia oraz kwasu alginowego przeznaczonych do zastosowań medycznych oraz technicznych.

W początkowej fazie prac nad tym zagadnieniem skupiłem się nad doбором odpowiedniego polimeru dla realizacji procesu formowania włókien alginianowych,

dającego możliwość otrzymania włókien o właściwościach odpowiednich do przerobu klasycznymi technikami włókienniczymi. Wyniki tych prac przedstawiłem w publikacji **A3**, gdzie omówiłem wyniki badań nad doбором optymalnego stężenia roztworów dwóch rodzajów alginianu sodu, jak również właściwości otrzymanych z nich włókien z alginianu wapnia. W swoich badaniach zajmowałem się dwoma polimerami:

- alginianem sodu Protanal LF 10/60 LS firmy FMC Biopolymer o lepkości istotnej 2,61 dl/g, co odpowiada wiskozymetrycznie średniej masie molowej na poziomie około 89000 g/mol,
- alginianem sodu firmy Sigma-Aldrich o lepkości istotnej 1,13 dl/g, co odpowiada wiskozymetrycznie średniej masie molowej około 36000 g/mol.

Na podstawie przeprowadzonych badań właściwości reologicznych roztworów alginianu sodu ustaliłem maksymalne stężenia roztworów dające możliwość ich przetworstwa do postaci włókien metodą z roztworu na mokro. W przypadku polimeru firmy FMC Biopolymer było to stężenie na poziomie 8%, natomiast w przypadku polimeru firmy Sigma-Aldrich było to stężenie na poziomie 13%. Tak duże różnice w stężeniach obu polimerów wynikały z różnych mas cząsteczkowych badanych polimerów. Wykresy zależności lepkości dynamicznej pozornej w funkcji szybkości ścinania oraz krzywe płynięcia badanych roztworów przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 6. Wykresy zależności lepkości dynamicznej pozornej (A) oraz naprężenia ścinającego (B) w funkcji szybkości ścinania dla: a) roztworów polimeru FMC Biopolymer, b) roztworów polimeru Sigma-Aldrich.

Źródło: Publikacja **A3**

Dla wytypowanych stężeń roztworów polimerów przeprowadzono próby formowania włókien mające na celu ocenę przedliwości roztworów, podatności na deformację w etapie rozciągania a także wykonano badania właściwości wytrzymałościowych włókien finalnych. W proces formowania włókien metodą z roztworu na mokro, kąpiel zestalająca stanowił wodny roztwór CaCl_2 o stężeniu 3% i temperaturze 15°C. Pierwszy etap rozciągania realizowany był w kąpeli plastyfikującej, którą stanowił wodny roztwór CaCl_2 o stężeniu 3% i temperaturze 70°C. W etapie tym stosowano rozciąg z deformacją wynoszącą 50%. Drugi etap rozciągania

realizowany był w przegrzanej parze wodnej o temperaturze 120°C, z maksymalną możliwą do uzyskania wartością rozciągu. Warunki procesu formowania oraz właściwości wytrzymałościowe wytworzonych włókien przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Warunki formowania oraz właściwości wytrzymałościowe włókien z alginianu wapnia.

Symbol próbki	Stężenie polimeru [%]	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
P1	7,4	50	83	23,37	6,95
P2	7,4	100	85	21,13	6,72
P3	8	50	80	20,27	9,03
P4	8	100	77,5	20,15	7,05
S1	12	50	70	14,66	5,37
S2	12	100	70	15,54	4,89
S3	13	50	74	14,39	4,20
S4	13	100	70	14,59	5,36

P1-P4 – włókna wytworzone z polimeru firmy FMC Biopolymer

S1-S4 – włókna wytworzone z polimeru firmy Sigma-Aldrich

Źródło: Opracowanie własne na podstawie A3

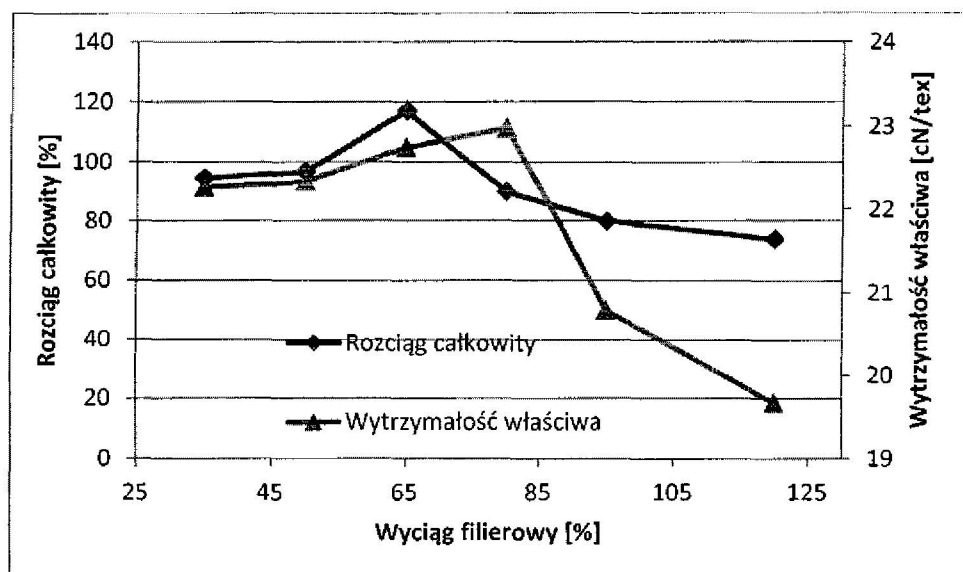
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłem, iż znacznie korzystniejsze z punktu widzenia ostatecznych właściwości włókien jest stosowanie polimeru firmy FMC Biopolymer. Wyższa masa molowa tego polimeru daje możliwość uzyskania włókien o wytrzymałości dochodzącej do 23,37 cN/tex, co jest wartością o około 1,5 razy większą niż dla włókien z polimeru firmy Sigma-Aldrich. Z technologicznego punktu widzenia proces wytwarzania włókien z polimeru firmy Sigma-Aldrich ma tą przewagę, iż jest on realizowany z dużo większą wydajnością, wynikającą z dużo wyższego stężenia polimeru w roztworze. W przypadku mniej wymagających aplikacji, wykorzystanie polimeru firmy Sigma-Aldrich ma uzasadnienie ekonomiczne, jednakże w przypadku konieczności otrzymania włókien o wyższych wartościach wytrzymałości właściwej, bardziej korzystne jest stosowanie polimeru firmy FMC Biopolymer, który wykorzystywałem w swoich dalszych pracach.

W ramach realizacji projektu rozwojowego nr NR08-0032-10/2010 pt. "Wytwarzanie biodegradowalnych, hybrydowych kompozytów na bazie nanowłókien laktydowych i alginianowych włókien nanokompozytowych do zastosowań medycznych" (finansowany przez NCBiR), którego byłem wykonawcą, zajmowałem się między innymi opracowaniem warunków wytwarzania różnego typu włókien alginianowych oraz otrzymywaniem z nich włókninowych materiałów opatrunkowych. Do moich zadań, w obszarze formowania włókien, należało opracowanie warunków wytwarzania włókien z alginianu miedzi oraz nanokompozytowych włókien z alginianu sodu i alginianu wapnia zawierających nanocząstki srebra i tlenku żelaza. Wyniki badań z realizacji projektu, dotyczące otrzymywania nanokompozytowych włókien alginianowych zawierających nanosrebro, przedstawiono w pracach A4 (włókna z alginianu wapnia) i A5 (włókna z alginianu sodu). Istotnym jest fakt, iż



pomimo stosowania do wytwarzania tych włókien tego samego polimeru, to proces ich wytwarzania, jak i finalne właściwości włókien są bardzo różne. Proces formowania włókien z alginianu sodu przebiega na zasadzie dwukierunkowej wymiany masy pomiędzy stróżką roztworu polimeru, a kąpielą koagulacyjną, zawierającą mieszaninę się z wodą rozpuszczalnik organiczny. Woda ze strugi roztworu polimeru dyfunduje do kąpeli koagulacyjnej, natomiast rozpuszczalnik organiczny z kąpeli dyfunduje do zestalającego się włókna, w wyniku czego następuje konsolidacja strugi polimerowej i zestalenie włókna. W przypadku formowania włókien z alginianu wapnia proces ich zestalania następuje w wyniku reakcji chemicznej pomiędzy stróżką roztworu polimeru, a zawartym w kąpeli koagulacyjnej chlorkiem wapnia. Na skutek zachodzącej reakcji chemicznej rozpuszczalny w wodzie alginian sodu przechodzi w postać nierozpuszczalnego w wodzie alginianu wapnia.

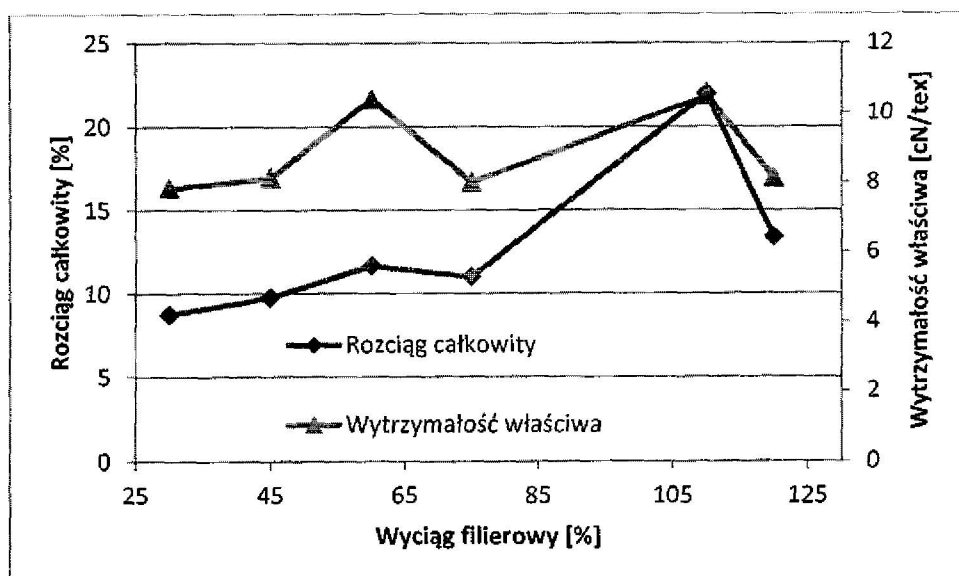
Na podstawie przeprowadzonych badań, przedstawionych w pracy A4, udowodniłem, iż na właściwości wytrzymałościowe włókien z alginianu wapnia decydujący wpływ ma wielkość deformacji całkowitej w całym procesie wytwarzania włókien, a nie jedynie wartość deformacji w etapie rozciągania. Istotna w tym przypadku może być nie tylko wielkość deformacji, wpływającej na orientację makrocząsteczek we włóknie, ale również stopień podstawienia polimeru jonami wapnia po procesie zestalania włókien. Jony wapnia powodują „sieciowanie” sąsiadujących makrocząsteczek polimeru utrudniając procesy deformacyjne w etapie rozciągania, co skutkuje uzyskiwaniem mniejszych wartości rozciągania. W przypadku stosowania niższych wartości wyciągu filierowego istnieje możliwość uzyskania większej deformacji w etapie rozciągania, jednakże nie przekłada się to na uzyskiwanie wyższych wartości wytrzymałości właściwej włókien [Rysunek 7].



Rysunek 7. Zależność pomiędzy rozciąganiem całkowitym a wyciągiem filierowym oraz wytrzymałością właściwą a wyciągiem filierowym dla włókien z alginianu wapnia zawierających 1% nanosrebra

Źródło: Opracowanie własne na podstawie A4

W przypadku formowania włókien z alginianu sodu (A5) zaobserwowałem natomiast, iż wraz ze zmianą wartości wyciągu filierowego w kierunku bardziej dodatnich wartości rośnie wielkość deformacji w etapie rozciągu [Rysunek 8]. Może to być spowodowane krótszym przebywaniem wiązki włókien w kąpieli zestalającej i tym samym wyższą zawartością we włóknach działającego plastyfikującego w etapie rozciągu rozpuszczalnika. Efekt ten w niewielkim stopniu jednakże przekłada się na właściwości wytrzymałościowe uzyskanych włókien, których wytrzymałość właściwa jest około 10 cN/tex niższa w porównaniu do włókien z alginianu wapnia.



Rysunek 8. Zależność pomiędzy rozciąganiem całkowitym a wyciągiem filierowym oraz wytrzymałością właściwą a wyciągiem filierowym dla włókien z alginianu sodu zawierających 1% nanosrebra

Źródło: Opracowanie własne na podstawie A5

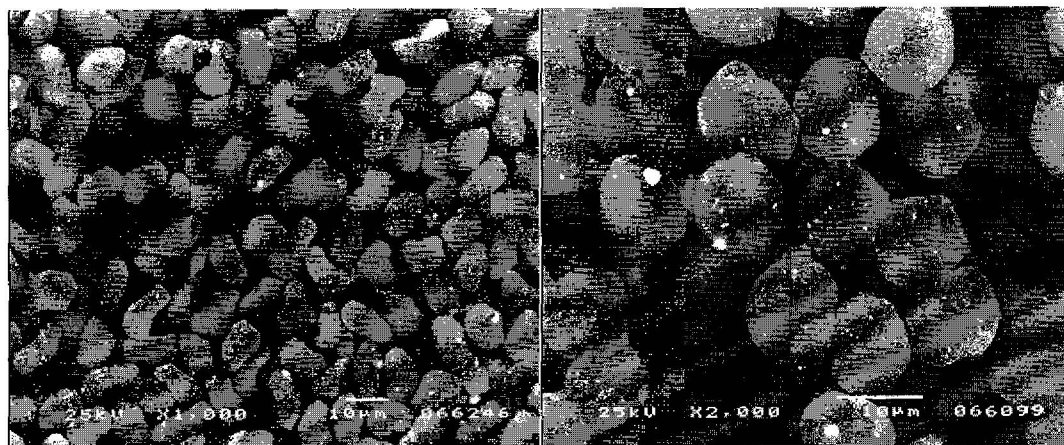
Analiza właściwości sorpcyjnych włókien z alginianu wapnia wykazała, iż ze zmianą wyciągu filierowego w kierunku wyższych wartości związany jest nieznaczny spadek wartości retencji wody. Wartość sorpcji wilgoci dla włókien z alginianu wapnia jak i alginianu sodu, zarówno w 65% jak i 100% wilgotności względnej powietrza, jest wartością praktycznie stałą dla tego typu włókien, gdyż cecha ta związana jest głównie z hydrofilowym charakterem ich tworzywa, a nie ich strukturą ukształtowaną w procesie wytwarzania.

Na podstawie przeprowadzonych badań struktury makroskopowej włókien stwierdziłem, iż niezależnie od stosowanych warunków procesu wytwarzania, włókna z alginianu wapnia charakteryzują się kształtem przekroju poprzecznego zbliżonym do „fasolki”. Wynika to z faktu, iż proces zestalania zachodzi w wyniku reakcji chemicznej a nie w wyniku procesu wymiany masy. Istotne znaczenie ma synereza powstającego żelu, polegająca na „wyciśnięciu” rozpuszczalnika poza obręb sieci zestalającego się włókna.

Analizując przekroje poprzeczne włókien z alginianu sodu zaobserwowałem, iż mają one kształt przekroju poprzecznego zbliżony do kołowego, co świadczy o tym,

iż w zestalającej się strudze polimeru stosunek strumienia rozpuszczalnika do strumienia czynnika strącającego jest zbliżony do jedności lub większy od jedności.

Obrazy przekrojów poprzecznych otrzymanych włókien przedstawiono na Rysunku 9.



Rysunek 9. Obrazy przekrojów poprzecznych nanokompozytowych włókien z: a) alginianu wapnia i b) alginianu sodu.

Źródło: publikacja A4 i publikacja A5

Włókna wytworzone w ramach realizacji wyżej wymienionego projektu rozwojowego zostały wykorzystane do otrzymywania kompozytów włókninowych z udziałem włókien alginianowych i warstwy nanowłókien polilaktydowych, przeznaczonych do celów opatrunkowych i implantacyjnych. Przykład tego typu materiału kompozytowego przedstawiono na Rysunku 10.



Rysunek 10. Zdjęcie kompozytu włókninowego wytworzonego z udziałem nanokompozytowych włókien alginianowych.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie raportu z realizacji projektu nr NR08-0032-10/2010

Oprócz zastosowań medycznych włókien alginianowych w moich pracach podjąłem się również badań nad wykorzystaniem tego typu włókien do celów technicznych, jako nowego typu prekursora do otrzymywania włókien węglowych. Prace te realizowałem w ramach projektu nr 2012/05/B/ST8/00249 pt. „Włókna alginianowe modyfikowane nanostrukturami węgla jako prekursor do otrzymywania włóknistych materiałów węglowych”, którego byłem kierownikiem.

Pomysł wykorzystania włókien alginianowych jako prekursora do otrzymywania włókien węglowych wynika z faktu, iż alginian charakteryzuje się budową zbliżoną do

budowy celulozy (do wytwarzania włókien węglowych stosowane są włókna z regenerowanej celulozy) oraz faktem, iż włókna alginianowe spełniają podstawowe kryterium stawiane prekursorom do otrzymywania włókien węglowych dotyczące ich stabilności termicznej. Alginian jest bowiem polimerem termoreaktywnym, czyli ulegającym rozkładowi termicznemu w podwyższonej temperaturze. Istotnym jest również, iż alginiany charakteryzują się nieco łagodniejszym przebiegiem rozkładu termicznego w porównaniu do celulozy, co jest korzystne z punktu widzenia przebiegu procesu karbonizacji tego typu włókien oraz możliwości jego kontroli. Może to mieć kluczowe znaczenie także z punktu widzenia wydajności i ekonomii procesu karbonizacji. Istotnym jest również to, iż alginian jest tanim i łatwo dostępnym polimerem, pozyskiwanym z odnawialnego źródła surowca, jakim są algi morskie, a sam proces otrzymywania włókien alginianowych jest proekologiczny, co daje możliwość realnego zmniejszenia śladu węglowego związanego z produkcją włókien węglowych.

Ważnym problemem w przypadku zastosowania alginianu jako tworzywa włókien prekursorowych stanowić może dosyć niska wytrzymałość właściwa włókien alginianowych, niska wartość stopnia krystaliczności (do 30%) oraz niski współczynnik orientacji obszarów krystalicznych (do około 0,5). Te właściwości włókien prekursorowych w sposób bezpośredni, obok warunków realizacji procesu karbonizacji, wpływają na właściwości włókien węglowych. Założyłem, iż rozwiązaniem tego problemu może być wykorzystanie nanotechnologii w wytwarzaniu włókien alginianowych. Założeniem zrealizowanego projektu było iż obecność różnego typu struktur węglowych, takich jak nanorurki węglowe, czy grafen, przyczyni się do uzyskania włókien alginianowych o podwyższonych właściwościach wytrzymałościowych i wyższym wskaźniku krystaliczności. Ponadto założyłem, iż obecność wyżej wymienionych odmian alotropowych węgla we włóknach alginianowych w procesie ich karbonizacji może skutkować wytworzeniem bardziej uporządkowanej struktury włókien węglowych i tym samym przyczynić się do wzrostu ich wytrzymałości. Nanostruktury węgla przypuszczalnie mogą stanowić zarodki wzrostu warstw grafenowych i tym samym przyczynić się do uzyskania bardziej doskonałej struktury włókien węglowych.

W ramach realizacji projektu założyłem wykorzystanie jako tworzywa włókien prekursorowych alginianu wapnia oraz kwasu alginowego. Pierwszy z polimerów daje możliwość uzyskania włókien o jednej z najwyższych wytrzymałości spośród włókien z soli kwasu alginowego. Drugi z polimerów natomiast wybrałem ze względu na fakt, iż w jego strukturze nie znajdują się żadne metale mogące w sposób niekontrolowany katalizować proces karbonizacji. Proces otrzymywania włókien z kwasu alginowego można prowadzić na dwa sposoby. Pierwszy z nich polega na realizacji procesu formowania do kąpeli zawierającej kwas solny lub siarkowy. Drugi ze sposobów polega na obróbce gotowych włókien z soli alginianu roztworem kwasu solnego w celu otrzymania czystego kwasu alginowego. W mojej pracy porównałem oba sposoby otrzymywania włókien z kwasu alginowego i na podstawie obserwacji procesu wytwarzania włókien oraz analizy ich właściwości wytrzymałościowych wytypowałem drugą z metod jako metodę dającą włókna lepszej jakości i o wyższej



wytrzymałości. Poprawność przeprowadzonej obróbki włókien potwierdzono badaniami budowy chemicznej metodą spektroskopii w podczerwieni oraz badaniami zawartości wapnia metodą absorbcyjnej spektroskopii atomowej (spadek zawartości wapnia z 5% do 0,05%).

Wyniki realizacji wyżej wymienionego projektu, dotyczącego pekursorowych włókien alginianowych, przedstawiłem w pracy **A1**.

Na podstawie badań wstępnych przeprowadzono dobór optymalnych warunków procesu formowania włókien, zapewniających uzyskanie włókien o najwyższych właściwościach wytrzymałościowych. W tabeli 7 zestawiono właściwości nanokompozytowych włókien z alginianu wapnia oraz otrzymanych na ich bazie włókien z kwasu alginowego. Z przedstawionych badań wynika, iż wprowadzenie do tworzywa włókien z alginianu wapnia nanododatku grafenu spowodowało nieznaczny wzrost wytrzymałości włókien w porównaniu do włókien niemodyfikowanych. W przypadku włókien zawierających nanorurki węglowe zaobserwowano odwrotne zjawisko, co może wynikać z faktu, iż nanorurki węglowe ulegały algomeryzacji w roztworze przedzalnycznym, co skutkowało odwrotnym od zamierzonego efektem.

Analizując stopień krystaliczności uzyskanych włókien z alginianu wapnia można stwierdzić, iż wprowadzone do tworzywa włókien nanododatki stanowią zarodki fazy krystalicznej. Pomimo istotnych różnic w wartości stopnia krystaliczności nie przekłada się to jednak na znaczący wzrost właściwości mechanicznych.

Analiza właściwości wytrzymałościowe włókien z kwasu alginowego wykazała, iż właściwości wytrzymałościowe tych włókien są niższe niż włókien z alginianu wapnia. Wynika to z faktu, iż w trakcie obróbki włókien z alginianu wapnia kwasem solnym następuje usunięcie wiązań między sąsiadującymi makrocząsteczkami a wapniem, w miejsce których powstają mostki wodorowe łączące sąsiadujące makrocząsteczki kwasu alginowego. Ponadto obecność nanododatków w strukturze włókien z kwasu alginowego przyczyniła się do obniżenia ich wytrzymałości właściwej, w stosunku do włókien niemodyfikowanych, co wynika z kolei z faktu, iż nanododatki mogą stanowić barierę w zbliżaniu się makrocząsteczek i tworzeniu mostków wodorowych.

Analizując stopień krystaliczności uzyskanych włókien z kwasu alginowego można stwierdzić, iż podobnie jak w przypadku włókien z alginianu wapnia, obecność w tworzywie włókien nanododatków stanowi zarodki fazy krystalicznej. Istotnym jest, iż włókna z kwasu alginowego charakteryzują się ponad dwukrotnie wyższym stopniem krystaliczności w porównaniu do włókien z alginianu wapnia, co wynika najprawdopodobniej z faktu, iż tworząca się we włóknach struktura „egg box” utrudnia proces krystalizacji polimeru.

Tabela 7. Wybrane właściwości prekursorowych włókien alginianowych.

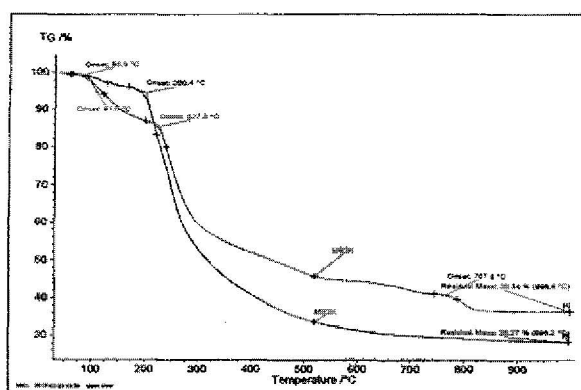
Typ włókna	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Stopień krystaliczności
Alginian wapnia	17,96±0,78	6,63±0,25	0,22
Alginian wapnia+MWCNT	16,54±1,12	5,71±0,05	0,38
Alginian wapnia+GO	20,42±1,23	8,71±0,78	0,29
Kwas alginowy	16,22±0,99	5,98±0,34	0,70
Kwas alginowy+MWCNT	11,05±0,65	2,68±0,23	0,72
Kwas alginowy+GO	10,64±0,54	2,17±0,34	0,72

Źródło: Opracowanie własne na podstawie A1

W dalszej części prac prowadzonych w ramach realizacji projektu nr 2012/05/B/ST8/00249 przeprowadzone zostały badania dotyczące opracowania procesu niskotemperaturowej karbonizacji włókien alginianowych. Wyniki tych badań stanowiły podstawę do uzyskania zgłoszenia patentowego Z1.

Podstawą do przygotowania planu badań dotyczącego opracowania procesu karbonizacji włókien alginianowych była znajomość właściwości termicznych włókien celulozowych oraz znajomość zasad prowadzenia procesu ich karbonizacji.

W pierwszym etapie prac przeprowadzono badania właściwości termicznych włókien alginianowych, w celu zaprojektowania procesu ich obróbki termicznej. Analiza termogravimetryczna przeprowadzona w atmosferze azotu wykazała, iż pozostałość po karbonizacji w temperaturze do 1000°C dla włókien z kwasu alginowego wynosi około 28%, natomiast dla włókien z alginianu wapnia jest wyższa i wynosi około 36% [Rysunek 11]. Różnica wynika prawdopodobnie z faktu, iż w przypadku włókien z alginianu wapnia tworzą się substancje typu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaO , które nie ulegają całkowitemu rozkładowi i tym samym przyczyniają się do wzrostu pozostałości po karbonizacji.

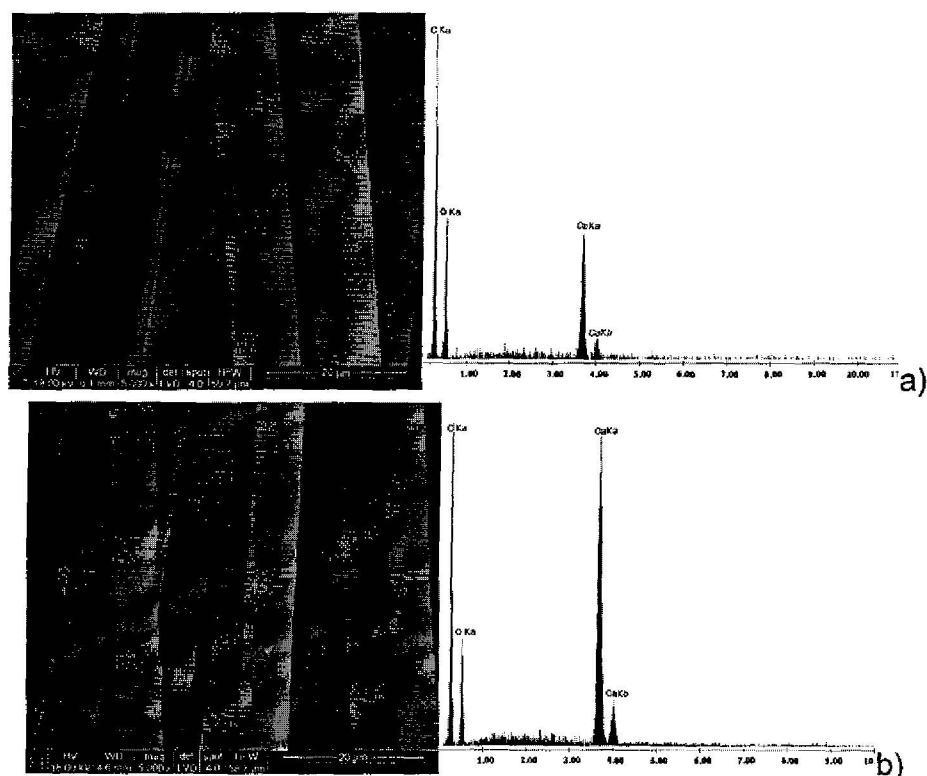


Rysunek 11. Termogramy wykonane w atmosferze azotu dla włókien z alginianu wapnia i kwasu alginowego.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Z1 oraz raportu z realizacji projektu nr 2012/05/B/ST8/00249

Te przypuszczenia potwierdziłem badaniami włókien techniką mikroskopii elektronowej połączonej z mikroanalizą rentgenowską. Na rysunku 12 przedstawione są obrazy włókien z alginianu wapnia przed i po procesie karbonizacji oraz wyniki mikroanalizy rentgenowskiej powierzchni włókien. Mikroanaliza powierzchni włókien alginianowych potwierdziła skład chemiczny tworzywa włókien. Na powierzchni włókien można zaobserwować węgiel, tlen oraz wapń. W przypadku włókien węglowych uzyskanych z takiego prekursora zaobserwowano zmianę w strukturze powierzchni włókien w porównaniu do włókien alginianowych. Na powierzchni tych włókien zaobserwowałem jasne, stosunkowo duże okręgi. Mikroanaliza rentgenowska jednego z takich punktów wykazała, iż w miejscach tych dominującym pierwiastkiem jest wapń. Świadczy to o tym, iż w procesie karbonizacji alginian wapnia ulega rozkładowi, tworząc strukturę węglową, na powierzchni której osadzają się związki wapnia. Podobne zjawisko zostało opisane w przypadku włókien z alginianu żelaza poddanych wysokotemperaturowej obróbce termicznej [18]. Na powierzchni tych włókien zaobserwowano tworzenie się mikrostruktur z tlenku żelaza.

Przeprowadzona analiza krystalograficzna wytworzonych włókien węglowych pozwoliła mi stwierdzić, iż w temperaturze do 800°C na powierzchni włókien tworzy się głównie wodorotlenek wapnia, który po obróbce w temperaturze 1000°C przekształca się częściowo w tlenek wapnia.

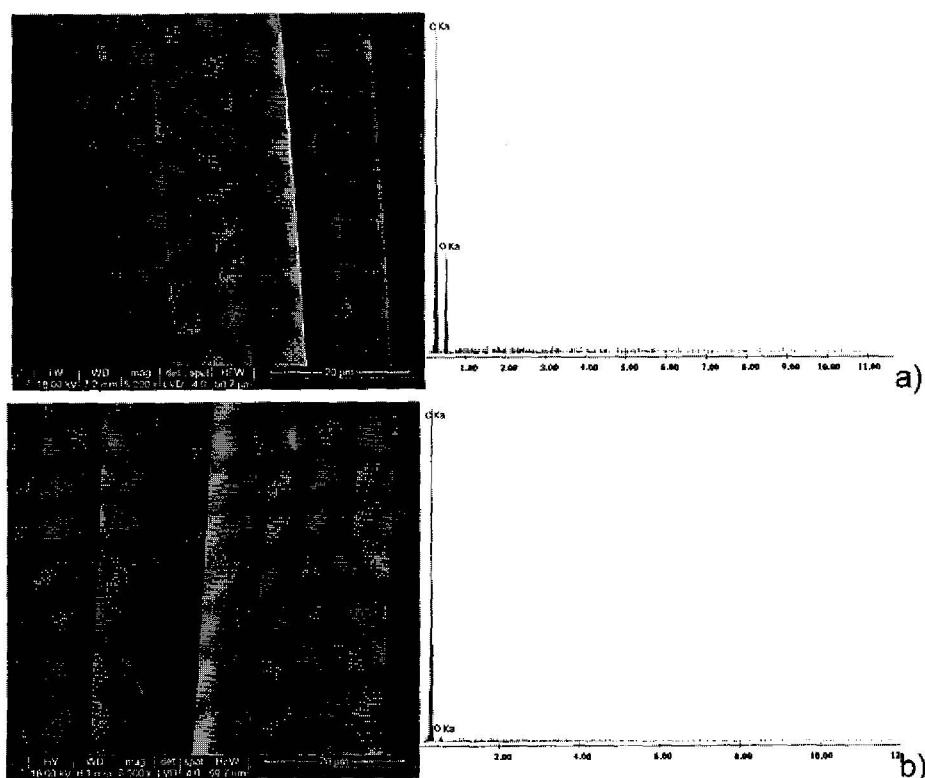


Rysunek 12. Obrazy z mikroskopu elektronowego oraz wyniki mikroanalizy rentgenowskiej: a) włókna z alginianu wapnia, b) włókna węglowe uzyskane z prekursorowych włókien z alginianu wapnia

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Z1 oraz raportu z realizacji projektu nr 2012/05/B/ST8/00249

Sm

Analogicznie jak dla włókien z alginianu wapnia, również dla włókien z kwasu alginowego i uzyskanych z nich włókien węglowych przeprowadzono badania powierzchni z wykorzystaniem mikroanalizy rentgenowskiej [Rysunek 13]. Wyniki tych badań potwierdziły budowę chemiczną tworzywa włókien prekursorowych, jak również wykazały, iż po procesie obróbki termicznej we włóknach obecny jest tylko węgiel.



Rysunek 13. Obrazy z mikroskopu elektronowego oraz wyniki mikroanalizy rentgenowskiej: a) włókna z kwasu alginowego, b) włókna węglowe uzyskane z prekursorowych włókien z kwasu alginowego
Źródło: Opracowanie własne na podstawie Z1 oraz raportu z realizacji projektu nr 2012/05/B/ST8/00249

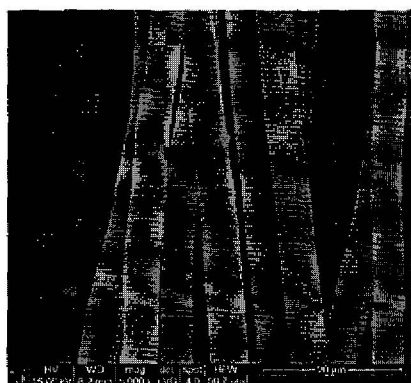
Na podstawie przedstawionych powyżej wyników badań oraz badań właściwości mechanicznych uzyskanych włókien, do dalszych badań nad otrzymywaniem włókien węglowych wytypowałem włókna z kwasu alginowego.

W drugim etapie prac dotyczących otrzymywania włókien węglowych z włókien alginianowych prowadziłem badania nad procesem karbonizacji nanokompozytowych włókien z kwasu alginowego.

Dla wytypowanych włókien przeprowadzone zostały badania termogravimetryczne w atmosferze azotu w celu dokonania oceny wpływu obecności nanododatków na przebieg dekompozycji termicznej tworzywa włókien. Pozwoliło to na wybór najbardziej korzystnych warunków realizacji procesu karbonizacji tych włókien, na podstawie wyników badań opracowanych w pierwszym etapie prac dla prekursora bez nanododatków [Z1].

Dla otrzymanych włókien przeprowadzono badania powierzchni z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej połączonej z mikroanalizą rentgenowską, analogicznie jak

dla włókien bez nanododatków. Wyniki tych badań potwierdziły skład chemiczny włókien węglowych oraz brak defektów strukturalnych na powierzchni włókien [Rysunek 14].



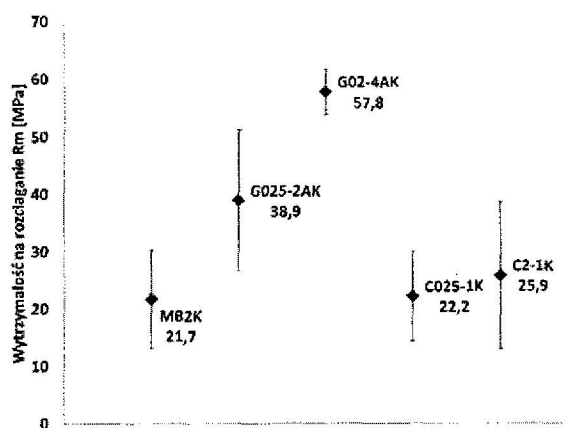
Rysunek 14. Obrazy z mikroskopu elektronowego włókien węglowych uzyskanych z nanokompozytowych włókien z kwasu alginowego zawierających tlenek grafenu

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Z1 oraz raportu z realizacji projektu nr 2012/05/B/ST8/00249

Dla otrzymanych włókien węglowych przeprowadzono badania spektroskopią ramanowską, które potwierdziły, iż mamy do czynienia z materiałami węglowymi oraz, że w przypadku włókien nanokompozytowych obserwuje się obecność uporządkowanych struktur w tworzywie włókien.

Analiza rentgenograficzna otrzymanych włókien węglowych wykazała brak występowania charakterystycznych pików pochodzących od struktury grafitowej. Z danych tych wynika, że obecność nanododatków nie wpływa na proces porządkowania się struktury węglowej. Pomimo tego, iż spektroskopia ramanowska pokazuje pewne zmiany w strukturze włókien, to zmiany te są na tyle subtelne, że klasyczna metoda rentgenograficzna ich nie rejestruje.

Na podstawie przeprowadzonych badań właściwości mechanicznych włókien węglowych stwierdziłem, iż najwyższą wytrzymałością na rozciąganie charakteryzują się włókna nanokompozytowe z dodatkiem 2% grafenu (G02-4AK), dla których wartość naprężenia zrywającego wynosi 57,8 MPa i jest wyższa w porównaniu do włókien węglowych bez modyfikacji (MB2K) prawie trzykrotnie [Rysunek 15]. Analizując wartość odchylenia standardowego dla tej próbki widać, że jest to próbka jednorodna, nie zaobserwowano dla niej dużego rozrzutu wartości w stosunku do wartości średniej.



Rysunek 15. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie włókien węglowych uzyskanych z prekursorowych włókien z kwasu alginowego:

MB2K – prekursor niemodyfikowany

G025-2AK – prekursor modyfikowany 0,25% tlenku grafenu

G02-4AK – prekursor modyfikowany 2% tlenku grafenu

C025-1K – prekursor modyfikowany 0,25% wielościennych nanorurek węglowych

C2-1K – prekursor modyfikowany 2% wielościennych nanorurek węglowych

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Z1 oraz raportu z realizacji projektu nr 2012/05/B/ST8/00249

Podsumowując wyniki moich badań w dziedzinie otrzymywania włókien węglowych z prekursora alginianowego mogę stwierdzić, iż nanokompozytowe włókna z kwasu alginowego zawierające tlenek grafenu mogą stanowić interesujący surowiec do otrzymywania włókien węglowych. Uzyskane w ramach realizacji projektu włókna węglowe charakteryzowały się co prawda bardzo niskimi, jak na tego typu materiał, właściwościami wytrzymałościowymi, ale proces ich karbonizacji realizowany był jedynie do temperatury około 1000°C, w stanie luźnym. W przypadku włókien węglowych otrzymywanych z prekursora celulozowego o ich finalnych właściwościach mechanicznych decyduje przebieg procesu grafityzacji realizowany w temperaturze 2500-3000°C pod naprężeniem. Wtedy to następuje uplastycznienie tworzywa włókien i reorganizacja ich struktury, skutkująca wzrostem wytrzymałości.

Prace w zakresie karbonizacji wysokotemperaturowej oraz procesu grafityzacji włókien alginianowych stanowią dalszy obiekt moich badań.

4.4. Podsumowanie

Przedstawiony jako dorobek naukowy cykl publikacji pod wspólnym tytułem „Polimery ze źródeł odnawialnych w technologii wytwarzania włókien nanokompozytowych metodą z roztworu na mokro” jest związany z interdyscyplinarnymi badaniami obejmującymi swym zakresem wiedzę z dziedziny technologii polimerów, włókiennictwa, inżynierii materiałowej i inżynierii biomedycznej.

Podjęta w przedstawionych pracach tematyka badawcza wynika w głównej mierze z nieodległej w czasie konieczności odejścia od polimerów ropopochodnych i tym samym potrzeby wykorzystania nowych proekologicznych surowców we włókiennictwie. Oprócz badania możliwości wykorzystania nowych surowców konieczne będzie też poszukiwania nowych zastosowań dla znanych już polimerów, bądź też poszukiwania możliwości zwiększenia ich funkcjonalności między innymi poprzez wykorzystanie nanotechnologii.

Przedstawione osiągnięcia dowodzą tezy, że istnieją parametry technologiczne procesu formowania włókien metodą z roztworu na mokro, gwarantujące uzyskanie nanokompozytowych włókien z polimerów pochodzących ze źródeł odnawialnych odpowiednich właściwości mechanicznych, z punktu widzenia docelowej aplikacji technicznej lub medycznej.

Najważniejszymi moimi osiągnięciami naukowymi i technologicznymi związanymi z rozwojem dziedziny włókiennictwa, w tym w szczególności technologii wytwarzania włókien sztucznych są:

- opracowanie technologii wytwarzania polilaktydowych włókien nanokompozytowych, o unikatowych właściwościach: osteoinduktywnych i osteokonduktywnych, wynikających z obecności ceramicznych nanododatków oraz włókien o właściwościach antybakteryjnych, wynikających z obecności związków srebra.

Wykazałem, iż istnieje możliwość szerokiej modyfikacji właściwości włókien polilaktydowych, nie tylko poprzez stosowanie do ich wytwarzania polimerów, bądź kopolimerów o różnej budowie i właściwościach, ale także poprzez odpowiednio ukierunkowany dobór parametrów procesowych warunków ich wytwarzania, jak również poprzez wprowadzenie do ich tworzywa nanowypełniaczy o specyficznych właściwościach.

- opracowanie sposobu wytwarzania nanokompozytowych włókien z kopoliestru butyrylo-acetylowego chityny umożliwiającego otrzymywanie włókien o niespotykanych do tej pory, pośród włókien z pochodnych chityny, wysokich właściwościach wytrzymałościowych.

W moich pracach wykazałem, iż poprzez odpowiednie sterowanie składem kopolimeru (stosunkiem udziału grup butyrylowych do udziału grup acetylowych) możliwe jest: z jednej strony uzyskanie włókien wykazujących znane już korzystne właściwości biologiczne charakterystyczne dla dibutyrylochityny, z drugiej strony natomiast włókien o wysokich właściwości wytrzymałościowych. Dzięki opracowaniu odpowiednich parametrów procesu wytwarzania, w tym wieloetapowego procesu rozciągu, uzyskałem włókna z kopoliestru butyrylo-acetylowego chityny o wytrzymałości właściwej dochodzącej do 24 cN/tex, porównywalnej z typowymi włóknami tekstylnymi. Tak dobrane parametry procesowe pozwoliły na uzyskanie włókien nanokompozytowych o wytrzymałości właściwej przewyższającej wytrzymałość włókien z dibutyrylochityny.

- opracowanie procesu otrzymywania nanokompozytowych włókien alginianowych do zastosowań medycznych



Z przeprowadzonych przeze mnie badań wynika, iż na właściwości wytrzymałościowe włókien z alginianu wapnia decydujący wpływ ma wielkość deformacji całkowitej w całym procesie wytwarzania włókien, a nie jedynie wartość deformacji w etapie rozciągu. Proces zestalania tych włókien zachodzi bowiem w wyniku reakcji chemicznej pomiędzy jonami wapnia a sąsiadującymi ze sobą łańcuchami makrocząsteczek, w wyniku której powstaje sztywna struktura, charakteryzująca się niską podatnością na deformację w etapie rozciągu. W przypadku włókien z alginianu sodu decydujący wpływ na ich właściwości wytrzymałościowe ma natomiast wielkość deformacji w etapie rozciągu, co jest związane z efektem plastyfikującego działania obecnego we włóknie rozpuszczalnika, który ułatwia procesy deformacyjne i sprzyja powstawaniu lepszej orientacji makrocząsteczek we włóknie.

- opracowanie procesu otrzymywania proekologicznego prekursora do włókien węglowych na bazie nanokompozytowych włókien alginianowych.
W moich badaniach wykazałem, że możliwe jest zastosowanie włókien alginianowych do zastosowań technicznych, jako proekologicznego prekursora do otrzymywania włókien węglowych. Na szczególną uwagę zasługują nanokompozytowe włókna z kwasu alginowego zawierające tlenek grafenu, które w niedalekiej przyszłości mogą stanowić interesujący surowiec do otrzymywania włókien węglowych. Udowodniłem, iż obecność nanostruktur węgla we włóknach prekursorowych przyczynia się do uzyskania włókien węglowych o trzykrotnie wyższej wytrzymałości, w porównaniu do włókien węglowych otrzymanych z prekursora niemodyfikowanego nanocząstkami. Moim osiągnięciem naukowym było udowodnienie, iż obecność nanostruktur węglowych w alginianowych włóknach prekursorowych może przyczynić się do uzyskiwania włókien węglowych o zdecydowanie podwyższonych właściwościach wytrzymałościowych.

Literatura:

1. Duda A.; Polilaktyd – Tworzywo sztuczne XXI wieku?; Przemysł chemiczny, Vol. 82, No. 8-9 (2003) 905-907
2. Duda A., Penczek S.; Polilaktyd [poli(kwas mlekowy)]: synteza, właściwości i zastosowania; Polimery 48(1) (2003)
3. Bastioli, C.: Handbook of Biodegradable Polymers, Rapra Technology Limited, Shawbury, United Kingdom, 2005.
4. Stoclet, G & Seguela, Roland & Vanmansart, C & Rochas, C & Lefebvre, Jean-Marc. (2012). WAXS study of the structural reorganization of semi-crystalline polylactide under tensile drawing. Polymer. 53. 519–528. 10
5. P. Król, M. Boguń; Modification of poly(lactic acid) (PLA) and poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) fibres by ceramic particles; Engineering of Biomaterials; Vol. 21, no. 148; 2018, 113
6. Dobrzyński P.; Kasperczyk J.; Janeczek H., Bero M., Synthesis of Biodegradable Copolymers with the Use of Low Toxic Zirconium Compounds. 1.



- Copolymerization of Glycolide with L-Lactide Initiated by $Zr(AcAc)_4$, *Macromolecules*, 34 (15), 2001, s.5090–5098
7. Z. Draczyński, Synthesis and solubility properties of chitin acetate/butyrate copolymers; *Journal of Applied Polymer Science*, **122**, 1 (2011) 175-182
 8. Bao Y, Zhou Q, Zhang M, Zhang H, Luan Q, Zhou W, Tang H, Huang F; Wet-spun nanoTiO₂/chitosan nanocomposite fibers as efficient and retrievable absorbent for the removal of free fatty acids from edible oil; *Carbohydrate Polymers*; Vol. 210, 2019, 119-126
 9. Wawro D, Stęplewski W, Dymel M, Sobczak S, Skrzetuska E, Puchalski M, Krucińska I. Antibacterial Chitosan Fibres with Content of Silver Nanoparticles. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 2012; 20, 6B (96): 24-31.
 10. Wawro D, Stęplewski W, Brzoza-Malczewska K, Świąszkowski W. Collagen-Modified Chitosan Fibres Intended for Scaffolds. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 2012; 20, 6B (96): 32-39
 11. W. Stęplewski, D. Wawro, A. Niekraszewicz, D. Ciechańska; Research into the Process of Manufacturing Alginate-Chitosan Fibres; *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 2006, 14, 4 (58)
 12. Wawro D., Stęplewski W., Wrześniewska-Tosik K.; Preparation of Keratin-Modified Chitosan Fibres. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 2009, Vol. 17, No. 4 (75) pp. 37-42.
 13. Wawro D., Stęplewski W., Ciechański D., Krucińska I., Wesółowska E.; The effect of solvent type on the mechanical properties of dibutyrylchitin (DBC) fibres; *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, vol 15 no 3, p. 14-18, 2007
 14. Speakman J. B., Chamberlain N. H., The Production of Rayon from Alginic Acid. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* Volume 60, Issue 10, 1944, pages 264–272
 15. Barikosky M., Dressing product with a calcium alginate matrix and method of production of the same, US Patent 5,981,821 (1999)
 16. Qurrat-ul-Ain, Sharma S., Khuller G.K., Garg S.K., A lginate-based oral drug delivery system for tuberculosis: pharmacokinetics and therapeutic effects, *J. Antimicro. Chemother.* 51, (2003), 931-938
 17. M. Boguń; Nanokompozytowe włókna alginianowe I kompozyty z ich udziałem do zastosowań w inżynierii biomateriałowej; *Zeszyty naukowe Politechniki Łódzkiej* N r 1062, Łódź, 2010
 18. Wang, B. , Kong, Q. , Quan, F. , Ji, Q. and Xia, Y. (2013), Preparation of nanostructured porous carbon composite fibers from ferrum alginate fibers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 128: 2216-2223



5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.

Moje pozostałe osiągnięcia naukowo badawcze dotyczą technologii przetwórstwa tworzyw sztucznych i pokrywają się one z obszarami tematycznymi realizowanych przeze mnie projektów badawczych i rozwojowych.

W ramach realizacji projektu nr 2012/07/B/ST8/03378 pt. "Biodegradowalne, hybrydowe struktury z kwasu hialuronowego otrzymane metodą elektroprzędzenia zawierające aktywne modyfikatory" zajmowałem się pracami badawczymi dotyczącymi procesu wytwarzania nanowłókien z kwasu hialuronowego. Do moich zadań należało opracowanie składu roztworu polimeru dającego możliwość realizacji procesu elektroprzędzenia. W ramach prowadzonych prac prowadziłem badania dotyczące modyfikacji lepkości roztworu, jego napięcia powierzchniowego, czy też przewodnictwa. Ponadto realizowałem badania dotyczące wpływu parametrów procesu elektroprzędzenia oraz wpływu parametrów roztworów polimerowych na przebieg procesu elektroprzędzenia i strukturę wytworzonych nanowłókien. Moim osiągnięciem w ramach realizacji wyżej wymienionego projektu było opracowanie sposobu wytwarzania nanowłókien z kwasu hialuronowego metodą elektroprzędzenia. Wyniki tych prac zostały przedstawione w publikacjach wymienionych w **Załączniku 5**, jako pozycje **A10, A11, A16, A17**.

Realizując projekt nr N508487638, pt. „Wytwarzanie włókien z nanokompozytu poliakrylonitrylu i otrzymanie na ich bazie warstwowych, resorbowalnych biomateriałów węglowo-polimerowych” zajmowałem się otrzymywaniem nanokompozytowych włókien poliakrylonitrylowych zawierających ceramiczne dodatki w postaci bioszklą, a następnie przetwarzaniem z takich włókien materiałów włókninowych. Celem tego projektu było wytworzenie kompozytowych materiałów węglowych domieszkowanych bioaktywną ceramiką, mogących służyć jako materiał do wypełnień ubytków kostnych. Do moich zadań w tym projekcie należało między innymi opracowanie procedury mielenia bioszklą, tak aby możliwe było wprowadzenie go do roztworu poliakrylonitrylu i przeprowadzenie stabilnego procesu przędzenia włókien. Oprócz opracowania procedury mielenia bioszklą w projekcie tym zajmowałem się również opracowaniem technologii formowania prekursorowych włókien poliakrylonitrylowych zawierających otrzymane przeze mnie dwa rodzaje bioszklą. W następnym etapie prac z wytworzonych włókien nanokompozytowych otrzymywałem materiały włókninowe, które następnie poddawane były procesowi karbonizacji. Moim osiągnięciem w ramach realizacji tego projektu było wytworzenie włókien poliakrylonitrylowych modyfikowanych ceramicznymi modyfikatorami, których wytrzymałość właściwa dochodziła prawie do 50 cN/tex. Wyniki prac zrealizowanych w projekcie zostały przedstawione w publikacjach wymienionych w **Załączniku 5**, jako pozycje **A13, A14**.

W ramach realizacji projektu nr POIG 01.03.01-00-007/08 pt. „Biodegradowalne wyroby włókniste – BIOGRATEX” zajmowałem się opracowaniem technologii w czterech obszarach tematycznych: wytwarzanie włókien z polilaktydu metodą z roztworu na mokro, wytwarzanie folii z kompozycji polimerów biodegradowalnych,



wytwarzanie sznurków rolniczych z folii fibrylizowanych oraz wytwarzanie biodegradowalnych szpilek do zastosowań rolniczych.

W ramach prowadzenia badań nad opracowaniem technologii wytwarzania włókien z polilaktydu metodą z roztworu na mokro, oprócz zagadnień przedstawionych wcześniej w pracach **A8** i **M1**, zajmowałem się badaniem procesu rozciągania włókien formowanych metodą z roztworu na mokro. Szczególną uwagę w tych badaniach skupiłem na określeniu wpływu deformacji i naprężeń podczas procesu rozciągania na strukturę nadcząsteczkową i właściwości wytrzymałościowe włókien z polimerów o różnych udziałach izomeru D-laktydu. Moim głównym osiągnięciem naukowym w ramach realizacji tej pracy było określenie zależności pomiędzy właściwościami wytrzymałościowymi włókien, ich strukturą nadcząsteczkową a przebiegiem procesu ich rozciągania. Analizując uzyskane w ramach realizacji pracy wyniki badań zaobserwowałem spadek wytrzymałości właściwej włókien towarzyszący stosowaniu najwyższych wartości deformacji w etapie rozciągania, który związany jest najprawdopodobniej z tak zwanym „efektem przeciągnięcia” występującym między innymi w przypadku włókien poliakrylonitrylowych. W przypadku stosowania zbyt wysokich wartości rozciągania we włóknach poliakrylonitrylowych obserwowano bowiem spadek ich stopnia krystaliczności, orientacji ogólnej oraz wytrzymałości właściwej. Zjawisko to tłumaczono możliwością niszczenia wysokouporządkowanej struktury włókien w wyniku działania zbyt wysokiej siły w procesie wieloetapowego procesu rozciągania włókien. Na podstawie przeprowadzonych badań krystalograficznych stwierdziliśmy, iż we włóknach polilaktydowych formowanych przy najwyższych wartościach rozciągania można zaobserwować tworzenie struktury krystalicznej o mniejszych odległościach międzypłaszczyznowych, czyli tworzeniu struktury krystalicznej typu α . Z punktu widzenia właściwości mechanicznych tego typu struktura jest mniej korzystna, w porównaniu do struktury α' , charakteryzującej się większą doskonałością sieci przestrzennej. Wyniki badań zrealizowanych w projekcie w ramach tego obszaru tematycznego zostały przedstawione w publikacji wymienionej w Załączniku 5, jako pozycja **A12**.

W ramach prowadzenia badań nad opracowaniem technologii wytwarzania folii z kompozycji polimerów biodegradowalnych zajmowałem się doбором kompozycji polimerowych folii, badaniem procesu ich wytwarzania oraz badaniem ich właściwości. Celem tych badań było opracowanie takich kompozycji z polimerów biodegradowalnych, aby wytworzone z nich folie swoimi właściwościami mechanicznymi jak najbardziej przypominały folie wytworzone z klasycznych polimerów stosowanych w przetwórstwie tworzyw sztucznych takie jak polipropylen, polietylen, czy politereftalan etylenu. Polimery biodegradowalne takie jak polilaktyd, czy różnego typu polihydroksyalkaniany charakteryzują się bowiem wysokimi wartościami naprężenia zrywającego przy jednoczesnej bardzo niskiej wartości wydłużenia przy zerwaniu. Z drugiej strony polimery takie jak poli- ϵ -kaprolakton lub poli(bursztynian butylu) charakteryzują się przeciętnymi wartościami wytrzymałości przy bardzo wysokich wartościach wydłużenia przy zerwaniu.

Na podstawie uzyskanych badań udało się wytypować optymalny skład kompozycji polimerowych dających możliwość wytworzenia folii o właściwościach zbliżonych do obecnie dostępnych na rynku folii niebiodegradowalnych. Moim osiągnięciem w ramach realizacji tych badań było zbadanie i opisanie zależności towarzyszącym realizacji procesu rozciągania folii z kompozycji polimerów biodegradowalnych. W ramach tych badań badane były zmiany orientacji ogólnej tworzywa folii, właściwości mechaniczne, właściwości termiczne oraz struktura nadmolekularna. Wyniki badań zrealizowanych w projekcie w ramach tego obszaru tematycznego zostały przedstawione w pracach wymienionych w Załączniku 5, jako pozycje **M2**, **M3** i **O3**.

Rozwinięciem wyżej opisanych prac dotyczących wytwarzania folii było prowadzenie badań nad opracowaniem technologii wytwarzania sznurków z fibrylizowanej folii z kompozycji polimerów biodegradowalnych. Do moich zadań w ramach opracowania tej technologii należało przygotowanie planu eksperymentu, zbudowaniu laboratoryjnego stanowiska do fibrylizacji folii i skręcania sznurków. Ponadto brałem udział w wykonaniu badań przyspieszonego starzenia, badań właściwości mechanicznych wytworzonych materiałów oraz ocenie zmian tych właściwości po procesie przyspieszonego starzenia. Uzyskane wyniki badań pozwoliły na przygotowanie opracowania dotyczącego wyżej wymienionej technologii wymienionej w Załączniku 5 jako pozycja **O4**.

Ostatnie z moich osiągnięć naukowych jest związane z technologią wytwarzania biodegradowalnych szpilek do zastosowań rolniczych. W ramach realizacji tych prac zajmowałem się doбором biodegradowalnego polimeru, który mógłby służyć do wytwarzania szpilek o odpowiednio zaprojektowanym czasie biodegradacji w warunkach środowiskowych. W moich badaniach obiektem modelowym były wytwarzane technologią wtrysku kształtki o wymiarach zgodnych z normą PN-EN ISO 527-2:2012 (Tworzywa sztuczne – Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu – Część 2: Warunki badań tworzyw sztucznych przeznaczonych do różnych technik formowania) wykonane z różnych polimerów biodegradowalnych. Dla wytworzonych kształtek polimerowych, w ramach realizacji projektu Biogratex, przeprowadzono badania przyspieszonego starzenia oraz degradacji w glebie i kompoście. Badaniom tym towarzyszyły badania właściwości mechanicznych, badania struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej polimerów, które pozwoliły na przeprowadzenie dogłębnej analizy procesu biodegradacji tych polimerów w warunkach zbliżonych do naturalnych. Wyniki badań zrealizowanych w projekcie w ramach tego obszaru tematycznego zostały przedstawione w pracach wymienionych w Załączniku 5, jako pozycje **A9** i **O2**.



6. Najważniejsze informacje dotyczące mojego dorobku naukowego

Moje osiągnięcia naukowe i aktywność naukowa zostały szczegółowo przedstawione w Załączniku nr 5 do Wniosku. Poniżej prezentuję zestawienie liczbowe poszczególnych osiągnięć i aktywności naukowej.

Osiągnięcie/aktywność	Liczba pozycji ogółem	Liczba pozycji przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora
1. Autorstwo lub współautorstwo publikacji naukowych w czasopismach z bazy Journal Citation Reports (JCR), tj. z listy filadelfijskiej	25	10
2. Autorstwo lub współautorstwo zrealizowanego oryginalnego osiągnięcia projektowego, konstrukcyjnego lub technologicznego	4	0
3. Udzielone patenty międzynarodowe lub krajowe	4 patenty 1 zgłoszenie patentowe	0
4. Autorstwo lub współautorstwo monografii, publikacji naukowych w czasopismach międzynarodowych lub krajowych spoza bazy Journal Citation Reports (JCR)	9	1
5. Autorstwo lub współautorstwo opracowań zbiorowych, dokumentacji prac badawczych i ekspertyz	13	0
6. Sumaryczny Impact Factor publikacji naukowych według listy JCR, zgodnie z rokiem opublikowania	29,409	8,114
7. Indeks Hirsha i liczba cytowań opublikowanych publikacji według bazy Web of Science	Indeks Hirsha – 6 Liczba cytowań – 82 Liczba cytowani bez autocytowań - 71	
8. Kierowanie międzynarodowymi lub krajowymi projektami badawczymi lub udział w takich projektach	Kierownik - 1 Wykonawca - 13	

