

AUTOREFERAT

**Dr inż. Sławomir Sztajnowski
Katedra Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa
i Metrologii Włókienniczej
Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów
Politechnika Łódzka**

Łódź, sierpień 2016 r.

I . Główne osiągnięcie naukowe

1. Imię i Nazwisko:
Sławomir Sztajnowski
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:
 - Dyplom **magistra inżyniera włókiennictwa**, specjalność Chemiczna Technologia Włókna, Fizyko-Chemia Włókna, Wydział Włókienniczy Politechniki Łódzkiej, Łódź 13 luty 1989 r.
 - Stopień naukowy **doktora nauk technicznych** uzyskany na Wydziale Inżynierii i Marketingu Tekstyliów Politechniki Łódzkiej, 20 czerwca 2005 r., tytuł rozprawy doktorskiej: „Badania fotodestrukcji termoplastycznych włókien syntetycznych w aspekcie zmian ich budowy i właściwości mechanicznych”.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

15.3.1989 - 30.09.2001 r.	Instytut Fizyki Włókna i Chemicznej Obróbki Włókien , następnie Katedra Fizyki Włókna Politechniki Łódzkiej jako asystent
01.10.2001 - 30.09.2003r.	Katedra Fizyki Włókna Politechniki Łódzkiej jako specjalista
01.10.2003 - 26.12.2007r.	Katedra Fizyki Włókna , następnie Katedra Fizyki Włókna i Metrologii Włókienniczej jako wykładowca
od 27.12.2007 – obecnie	Katedra Fizyki Włókna i Metrologii Włókienniczej następnie Katedra Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej Politechniki Łódzkiej jako adiunkt
w tym 01.12.2008 – 30.06.2013	jako pracownik badawczy w projekcie Biogratex - Biodegradowalne wyroby włókniste

4. Jako osiągnięcie naukowe wynikające z ROZPORZĄDZENIA MINISTRA NAUKI I SZKOLNICTWA WYŻSZEGO z dnia 3 października 2014 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim,
w postępowaniu habilitacyjnym § 12.1. przedkładam monografię:

A) tytuł osiągnięcia naukowego:

Metoda spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni w badaniach budowy polimerowych materiałów włókienniczych, Monografia (Załącznik 5e)

B) autor: **Sławomir Sztajnowski**

Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2016, ISBN 978-83-7283-739-4

C) omówienie celu naukowego ww. pracy i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Metoda spektroskopii z transformacją Fouriera – FTIR, stanowi podstawę badania budowy na poziomie molekularnym i nadmolekularnym, różnorodnych obiektów z materiałów polimerowych, zarówno w objętości jak i warstwach powierzchniowych. Stosując tę metodę możliwe jest opisanie również zmian w budowie polimerów na skutek działania czynników zewnętrznych np. powodujących nieuniknione procesy starzenia czy w procesach modyfikacji materiałów zmieniających w sposób założony ich właściwości.

Scharakteryzowanie różnorodnych parametrów budowy materiałów polimerowych, metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni, stanowi dobrą bazę do określenia możliwości ich wykorzystania jako klasycznych i nowoczesnych włókienniczych materiałów polimerowych. Ocena wskaźników budowy tych materiałów pozwala w konsekwencji oceniać ich właściwości użytkowe.

Analiza budowy na różnych jej poziomach, włókienniczych materiałów polimerowych, metodą spektroskopii FTIR jest bardzo silnie zdeterminowana doбором metodyki i preparatyki pomiaru, co stanowi podstawową tezę niniejszej pracy.

W pracy opisano optymalizację wybranych metod badań spektroskopowych i sposobów postępowania dla trudnych preparatywnie obiektów, jakimi są wyroby włókiennicze. Przedstawione w pracy metody spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni są istotnym narzędziem do określania budowy nowych tworzyw nieopisanych we wcześniejszych opracowaniach.

Wyniki zawarte w niniejszym opracowaniu stanowią bazę wiedzy do wykorzystania w laboratoriach naukowych i działach kontroli jakości zakładów produkcyjnych zajmujących się wytwarzaniem innowacyjnych wyrobów włókienniczych o nowych właściwościach użytkowych.

Praca wpisuje się w trendy badawcze poszukiwań nowych produktów oraz charakterystyki cech tych produktów, wykraczających poza ramy tradycyjnego włókiennictwa. Opracowanie ma charakter interdyscyplinarny ze względu na to, iż daje możliwość szerokiego wykorzystania uzyskanych wyników badań w obszarach różnych dziedzin nauki min: włókiennictwa, inżynierii materiałowej i towaroznawstwa.

Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni jest jedną z metod stosowanych w analizach instrumentalnych budowy polimerów „włókienniczych” w celu:

- badania budowy cząsteczkowej i jej zmian pod wpływem czynników zewnętrznych,
- jakościowej i ilościowej oceny struktury krystalicznej,
- analizy orientacji w przypadku obiektów zorientowanych osiowo oraz
- selektywnej oceny struktury warstw powierzchniowych, jak również
- efektów modyfikacji struktur materiałów polimerowych w objętości i na ich powierzchni.

Podstawowym efektem w badaniach eksperymentalnych, są widma absorpcji promieniowania podczerwonego otrzymane dla odpowiednio przygotowanych próbek z rozproszoną substancją polimerową o niewielkim udziale wagowym (0,5–2%) w odpowiednim nośniku np. z KBr, czy NaCl (preparat tabletkowy), a w przypadku włókien czy monofilamentowych żyłek – również próbek w postaci preparatu nawojowego. Stosowane nośniki powinny być inertne w stosunku do promieniowania IR tzn. mieć bardzo niską pochłaniałość własną w wykorzystywanym zakresie MIR. Efekt pochłaniania kwantów energii o danej długości fali, przez cząsteczkę chemiczną prześwietlającego promieniowania podczerwonego znajduje swoje odzwierciedlenie w widmie promieniowania IR danej substancji w postaci pochłaniania w zakresie pewnych (określonych dla tej substancji) długości fali.

Ogólnie można powiedzieć, że ilość, rodzaj i lokalizacja pasm absorpcyjnych zależy przede wszystkim od budowy chemicznej danej cząsteczki chemicznej (polimeru), jako substancji pochłaniającej promieniowanie podczerwone.

Tradycyjnie metodę spektroskopii FTIR stosuje się do analizy chemicznej polimerów. Przyjmuje się zazwyczaj wysokość pasma absorpcyjnego odpowiadający określonej grupie chemicznej jako wskaźnik jej udziału w masie polimerowej. Podstawą wyznaczenia stężenia określonych grup pochłaniających jest powszechnie stosowane prawo Lamberta-Bera.

$$D = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c_p \cdot d, \quad (1)$$

D – ekstynkcja pasma absorpcyjnego równa absorpcji A,

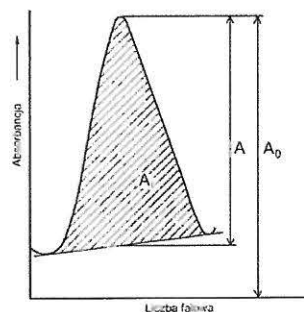
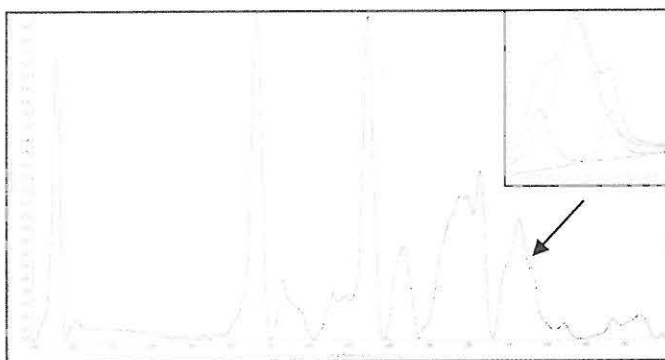
I – promieniowanie padające na próbkę

I_0 – promieniowanie po przejściu przez próbkę

ε – współczynnik ekstynkcji właściwej (wielkość stała dla danego pasma),

c_p – stężenie grup pochłaniających polimeru w próbce

d – grubość próbki



Rys.1. Przykład rozkładu złożonego pasma na jego składowe odpowiadające wyznaczanym grupom chemicznym i sposób oznaczania absorpcji A (rozdz.2 monografii) (źródło własne)

Często obserwowanym rezultatem badań FTIR jest nakładanie się na spektrogramach sąsiadujących pasm absorpcyjnych. Efektem tego są bliżej niezidentyfikowane szerokie pasma absorpcyjne. Ocena udziału grup chemicznych tworzących te pasma prowadzi do znaczących błędów w ich ocenie ilościowej. W praktyce powinno stosować się rozkłady pasm szerokich na ich składowe. Tak wyznaczone wartości absorpcji pasm zgodnie z prawem Lamberta-Bera dają podstawę do prawidłowych oznaczeń ilościowych grup chemicznych polimeru.

Innym ważnym problemem w badaniu budowy cząsteczkowej polimerów włóknotwórczych i ich identyfikacji jest ich rzeczywisty skład chemiczny. Problem prawidłowej identyfikacji takich polimerów jest bardzo istotny ze względu na domieszkowanie przez producentów włókien różnymi dodatkami istotnie zmieniającymi ich właściwości, a co za tym idzie cechy użytkowe wyrobów z nich wykonanych. Wg ogólnie przyjętej definicji włókien za określony rodzaj uznaje się to włókno, które zawiera już od 80-85% danego rodzaju polimeru.

Podstawowym źródłem do wnioskowania odnośnie budowy chemicznej określonych obiektów włókienniczych powinny być ich widma absorpcyjne promieniowania podczerwonego zebrane w postaci bibliotek widm. Takie bazy widm dla zdefiniowanych polimerów włóknotwórczych autor stworzył w czasie swojej pracy badawczej. Współcześnie dostępne są komercyjne biblioteki widm polimerów o charakterze ogólnym, jednak ich adekwatność do postawionych zadań jest najczęściej niedostateczna. Identyfikacja niejednorodnych tworzywowo polimerów może sprawiać trudności ze względu na konieczność posiadania bibliotek widm kopolimerów lub ich mieszanin w określonych proporcjach. Koniecznością zatem było stworzenie takiej biblioteki zdefiniowanych widm włókien.

W ten sposób identyfikacja włókien na podstawie autorskiej biblioteki widm FTIR jest znaczącym postępowaniem w materiałoznawstwie polimerów, nawet dla obiektów o bardzo zbliżonej budowie chemicznej np. różnych poliamidów (rozdział 5.1 monografii).

Budowa włókna w zależności od metody wytwarzania może być zdecydowanie różna w jego wnętrzu i na jego powierzchni. Zróżnicowania w budowie warstw tworzywa polimerowych obiektów

włókienniczych mogą być efektem zamierzonym lub niepożądanym. Do oceny tego rodzaju zróżnicowań budowy należy użyć innego rodzaju technik pomiarowych. Odpowiednią metodą do tego rodzaju badań jest metoda jedno lub wieloodbiciowa. Promieniowanie podczerwone jest absorbowane tylko w zewnętrznej warstwie tworzywa włókna rzędu ok. 2 mikrometrów w zależności od długości fali IR. Stosując tą metodę równoległą z metodą transmisyjną możemy te różnice w budowie chemicznej tworzywa włókien oznaczyć (rozdz.3 monografii).

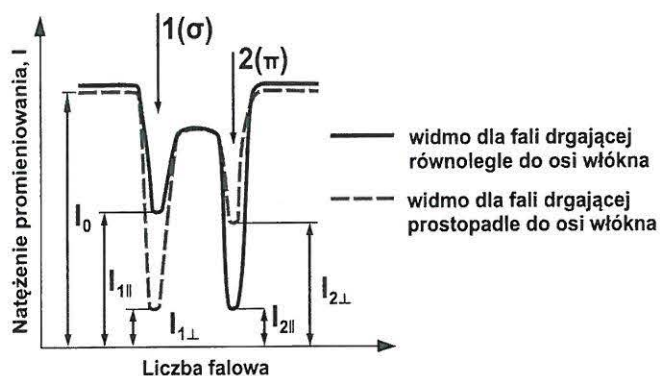
W otrzymywanych widmach absorpcyjnych w podczerwieni włókienniczych materiałów polimerowych można zauważyć silny związek między np. postacią produkcyjną włókien o wykształconej i niewykształconej strukturze (POY – FOY) a, intensywnością i położeniem pasm w widmie absorpcyjnym IR. Niektóre z pasm wykazują interesującą zależność. Na ich intensywność wpływa nie tylko budowa chemiczna polimeru ukształtowanego w postać włóknistą ale także od budowa fizyczna włókna. Różnice obserwowane na spektrogramach materiałów pochłaniających wynikają z cech jego budowy nadcząsteczkowej np. z krystaliczności tworzywa. Wynika to z faktu, że ze zmianą stanu fizycznego polimeru tworzącego badaną próbę (np. włókno) ulega zmianie wzajemne indukcyjne oddziaływanie sąsiadujących grup chemicznych w makrocząsteczce polimeru, fragmentów makrocząsteczek, a nawet całych makrocząsteczek. Sprawia to, że przy tej samej budowie chemicznej polimeru, a dla różnej zawartości fazy uporządkowanej (krystalicznej) otrzymuje się widma, które w zakresie określonych pasm ujawniają charakterystyczne różnice.

W widmie promieniowania IR próbki można wyróżnić pasma absorpcyjne odpowiadające stanom agregacji makrocząsteczek polimeru we włóknie tj. pasma „krystaliczne” pasma „amorficzne” oraz pasma „standardu wewnętrznego” (niezależne od stanu agregacji makrocząsteczek). Intensywność pasma „krystalicznego” będzie rosła ze wzrostem udziału obszarów krystalicznych w polimerze, a intensywność pasma „amorficznego” będzie malała.

Krystaliczność materiałów polimerowych w tym włókien, żyłek monofilamentowych czy folii może być badana w oparciu o widmo absorpcyjne promieniowania IR otrzymane przy prześwietlaniu preparatu tabletkowego lub nawojowego. Podstawy teoretyczne tego zjawiska opisywali profesorowie G. W. Urbańczyk czy A. Włochowicz. Oznaczając sumaryczną krystaliczność tworzywa włókien lub udział poszczególnych odmian krystalicznych tworzywa włókien metodą bezpośrednią lub pośrednią (opisaną w rozdz. 4.1 monografii), można przewidywać potencjalne ich właściwości.

Istotną nowością przy określaniu udziału faz krystalicznych jest stosowanie we wzorach obliczeniowych wielkości absorpcji całkowitej A_i zamiast absorbancji A . Zakresy liczby falowej $\tilde{\nu}$, w których wyznacza się wartość A_i muszą być powtarzalne i wynikające z rozkładu pików absorpcyjnych na jego składowe (rys. 1). Taki sposób postępowania jest szczególnie ważny dla obiektów, których grubość optyczna zdecydowanie przewyższa możliwości pomiarowe metod, wynikające z klasycznej metody spektroskopii absorpcyjnej promieniowania podczerwonego.

Innym parametrem wpływającym na właściwości włókien, a w konsekwencji na właściwości wyrobów z nich wykonanych jest orientacja elementów tworzywa włókien. Orientacja wewnętrzna powstaje na etapie wytwarzania i następczego rozciągania włókien. Jest silnie zależna od parametrów procesu produkcji, głównie rozciągania. Anizotropowość tworzywa włókien czy folii może być oznaczana metodą FTIR (rozdz. 4.1 monografii). Konieczne jest wykonanie dwukrotnego pomiaru w wiązce IR liniowo spolaryzowanej, dla kierunku drgania fali równoległego do osi włókien w nawoju, ponownie – dla kierunku prostopadłego. Otrzymuje się po dwa widma absorpcyjne IR w układach $A = f(1/\lambda)$ dla dwóch kierunków polaryzacji dla każdego wariantu badanego obiektu.



Rys.2. Schematyczny obraz pasm dichroicznych typu σ i π dla kierunków równoległego i prostopadłego polaryzacji promieniowania podczerwonego ilustrujący różnicę w orientacji grup chemicznych (Urbańczyk G. W.; „Mikrostruktura Włókna, Badanie orientacji wewnętrznej”, WNT, 1986)

subor

Wyznaczając wartości ilorazów dichroicznych R_d lub współczynników dichroizmu μ_D dla określonych grup chemicznych tworzyw włókienniczych można określać orientację w jego częściach uporządkowanych i nieuporządkowanych. Porównując wyznaczone wartości R_d do teoretycznych wartości idealnie zorientowanego tworzywa możemy wyznaczyć wskaźniki w postaci funkcji orientacji f_{0IR} ocenianych grup chemicznych warunkujących właściwości użytkowe włókien zgodnie ze wzorem podanym poniżej.

$$f_{0IR} = \frac{R_d + 1}{R_d + 2} \bigg/ \frac{R_0 + 1}{R_0 + 2} \quad (2)$$

R – iloraz dichroiczny, wyznaczany jako stosunek absorbancji rozpatrywanej grupy dla promieniowania IR o fali drgającej równolegle i prostopadle do osi geometrycznej włókna, a R_0 – iloraz dichroiczny wyznaczony dla włókna idealnego

Należy podkreślić, że metoda spektroskopii FTIR jest praktycznie jedyną metodą do określania jakości orientacji molekularnej w amorficznych częściach tworzywa włókien. Takie postępowanie opisano przykładowo dla włókien PA6 w dalszej części autoreferatu na stronie 9.

Nowością w tym sposobie oceny orientacji osi grup chemicznych polimerowego obiektu włókienniczego jest sposób jego interpretacji. Skokowe zwiększenie wartości funkcji f_{0IR} przy określonej krotności rozciągu jednoznacznie wskazują na dostateczne wykształcenie struktury nadcząsteczkowej tworzywa włókien (typ FOY). Poniżej zmiany wartości funkcji f_{0IR} mamy do czynienia z rodzajem włókna POY.

W dalszej części monografii opisano przykłady badań metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni, wskazujące na szerokie możliwości jej wykorzystania do określania parametrów budowy włókienniczych materiałów polimerowych.

Metodę FTIR zastosowano do analizy włókien pochodzących z różnych wyrobów odzieżowych i określanych jako naturalne włókna bambusowe. Analiza FTIR pozwoliła udowodnić, że badane włókna nie są naturalne, a jedynie sztuczne, otrzymane w procesie wiskozowym. Dokonano tego na podstawie pasma obecnego równocześnie w badanych włóknach bambusowych i we włóknach wiskozowych z celulozy regenerowanej (rozd. 5.3 monografii).

Tab.1. Charakterystyczne wartości liczb falowych $\tilde{\nu}$ dla celulozy II (celuloza regenerowana) typowego tworzywa sztucznych włókien celulozowych odniesione do wartości ustalonych dla celulozy natywnej

Polimer	Celuloza natywna	Celuloza regenerowana	Przędza Wiskoza	Przędza „bambusowa”	Dzianina „bambusowa”	Tkanina „bambusowa”	
						osnowa	wątek
Liczba falowa, cm^{-1}	1635	1635	1647	1647	1647	1639	1639
	1455	-	-	-	-	-	-
	1430	-	-	-	-	-	-
	-	1420	1422	1423	1417	1421	1421
	1374	1370	1377	1376	1377	1377	1377
	1337	1337	-	-	-	-	-
	1318	1315	1317	1316	1317	1318	1317
	1284	1280	-	-	-	-	-
	-	1260	1263	1265	1261	1262	1263
	1250	-	-	-	-	-	-
	1205	1200	1200	1201	1200	1200	1200
	1163	1160	1163	1160	1161	1161	1161
	1035	-	-	-	-	-	-
	1000	1000	993	993	993	993	993
	898	900	895	895	895	895	895

Metoda FTIR została z powodzeniem zastosowana do badań porównawczych właściwości „nowych” naturalnych włókien.

W rozdz.5.4 monografii porównywano włókna z wydzieliny gruczołów przędných chruścików z włóknami jedwabiu klasycznego (jedwabnika morwowego) i jedwabiem pajęczym pająka kątnika, znanymi ze swojej wysokiej wytrzymałości. Po przyjęciu założenia, że składu i struktury chemicznej tych włókien oraz cech makroskopowych i morfologicznych pozwoli określić możliwości aplikacyjne badanego materiału.

Porównując widma spektrofotometryczne w podczerwieni oprzędu chruścika w stosunku do włókien wytwarzanych przez jedwabnika zaobserwowano istotne różnice w budowie tworzywa badanych włókien. Wzrost intensywności pasma związanego z ugrupowaniem amidowym II, przynieżmiennej wielkości pasm związanych z grupami amid I i amid III oraz dodatkowe pasmo odpowiadające grupom karboksylowym wykazujące większą intensywność w stosunku do podobnego pasma dla włókien jedwabiu jedwabnika (zwiększony udział reszt α -aminokwasów o charakterze kwasowym). Prawdopodobnie sprzyja to powstawaniu większej ilości wiązań międzycząsteczkowych, zwiększając spójność jego tworzywa, a co za tym idzie wytrzymałość mechaniczną tych włókien. Zaobserwowano również inne dodatkowe pasma w widmie włókien chruścików, które można wiązać z obecnością niskocząsteczkowych związków nieorganicznych typu węglanów lub krzemianów. Pasma te nie są obecne w widmie włókien jedwabnika, natomiast występują w niewielkim stopniu w tworzywie nici pająka.

Badania FTIR budowy chemicznej oprzędu chruścika prowadzą do prawdopodobnego wniosku, że mogą być w postaci oprzędu, w formie „pokładu” nieuporządkowanych włókien, mogą one być wykorzystane do wytworzenia implantów regenerujących ubytki kostne ze względu na udział we włóknach naturalnych pochodnych węglanów i krzemianów. A po stwierdzeniu w dalszych badaniach korzystnych właściwości bioaktywnych, jako bioopatrunki, przy określonych schorzeniach. Ponadto włóknisty pokład białkowy po wyprzędzeniu w postać włókna ciągłego może stanowić podstawę surowcową do uzyskania wysokowytrzymałych nici o różnych zastosowaniach (medycznych, technicznych).

Metodę FTIR wykorzystano do analizy budowy chemicznej materiałów polimerowych w celu określania wpływu zawartości oraz rodzaju plastyfikatorów dodawanych do monofilamentów (rozdz.5.5 monografii). W programie o akronimie „Biogratex”, „Biodegradowalne wyroby włókniste”- nr POIG 01.03.01-10-007/08, wytwarzano i badano monofilamenty z polimerów polilaktydowych o różnej strukturze wyjściowej tworzywa tj. z PLA 4060D (tworzywo amorficzne) i PLA 4032D (tworzywo semikrystaliczne), na założone ukierunkowanie zmian ich właściwości odkształceniowych. Dla otrzymania optymalnego wyniku konieczna była weryfikacja ilości dodawanych plastyfikatorów w stosunku do ilości założonej w procesie wytwarzania monofilamentów przy różnym ich stężeniu.

Zastosowano następujące dodatki plastyfikujące o różnej budowie chemicznej:

PGE400 (poliglikol etylenowy), PGE6000 (poliglikol etylenowy), Mesamoll (ester fenylo-alkilo-sulfonowy), PPG400 (poliglikolpropylenowy), PPG1200 (poliglikol-propylenowy).

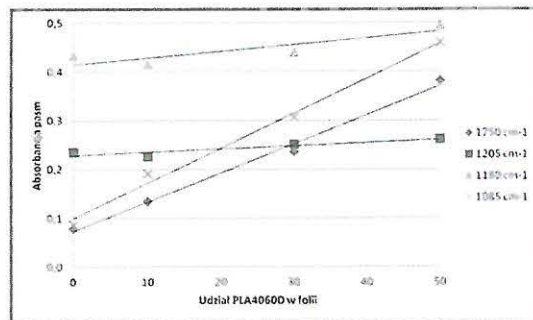
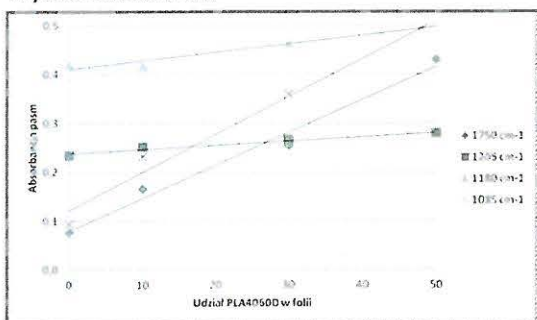
Dokonywano porównywania intensywność pasm absorpcyjnych pochodzących od domieszkowanych plastyfikatorów. Dla prawidłowej oceny zawartości wykonano spektrogramy, wykorzystując metodę odbiciową, sproszkowanych preparatów polimerowych zawierających wagowo 10 % plastyfikatora i czystego plastyfikatora. Porównano odpowiednie pasma absorpcyjne, po normalizacji względem pasma grupy CO z PLA, z pasmami obecnymi w sproszkowanych próbkach modyfikowanych monofilamentów.

W efekcie wykonanych badań stwierdzono, że obserwowana rzeczywista ilość plastyfikatorów w stosunku do ilości dodawanych jest w niektórych przypadkach zdecydowanie niższa. Wynika to prawdopodobnie z migracji cząsteczek plastyfikatora na powierzchnię monofilamentu.

Również w programie „Biogratex” opracowywano technologię wytwarzania nowoczesnych biodegradowalnych folii o przeznaczeniu rolniczym, jako zamiennik tradycyjnych folii polipropylenowych (rozdz.5.6 monografii). Folie wytwarzano z kompozycji polimerowych PLA/PBS (polilaktyd 4060D) / poli(bursztynian butylu) oraz PLA/PBSA (polilaktyd 4060D) / poli(bursztynian-co-adypinian butylu) Badania podjęto dla zmniejszenia negatywnego wpływu niedegradowalnych tworzyw sztucznych na środowisko, a także z powodu ograniczonej ilości surowców ropopochodnych.

Do analizy budowy chemicznej folii zastosowano technikę transmisyjną FTIR preparatów tabletkowych (w KBr o udziale wagowym 1%).

Przyjęte postępowania pozwala na wyznaczanie składu kompozycji polimerowych z wielkości absorpcji charakterystycznych pasm polimerów składowych w stosunku do założonego w procesie wytwarzania folii.



Rys.3. Zmiany intensywności pasm absorpcyjnych mierzonych w maksimum w zależności od udziału PLA 4060D w foliach z kompozycji polimerowych z udziałem polimeru Bionolle 1001 MD po lewej i Bionolle 3001 MD po prawej (źródło własne)

W wyniku dalszych prac badawczych wytworzono folie będące ekologiczną alternatywą dla obecnie stosowanych folii z polimerów ropopochodnych.

W ramach prac własnych autor badań strukturę nadcząsteczkową tworzywa multifilamentów o różnej krotności rozciągu i monofilamentów poliamidowych z PA6 o różnej grubości (rozdz.5.7.1 monografii). W strukturze krystalicznej poliamidów z polikaprolaktamu występują odmiany polimorficzne α i γ .

W pierwszej części badań ocenie poddano spektrogramy absorpcyjne promieniowania IR multifilamentów o krotności rozciągu z tabeli 2.

Nr próbki multifilamentowej	Krotność rozciągu, –
1.	1,00
2.	2,00
3.	2,50
4.	3,09
5.	3,53
6.	4,71

Tab. 2. Charakterystyka badanych multifilamentów poliamidowych

W strukturze krystalicznej poliamidów z polikaprolaktamu występują dwie odmiany polimorficzne α i γ . Podstawą wyznaczenia udziałów odmian krystalicznych tworzywa włókien była zależność korelacyjna pomiędzy położeniem pasma w widmie absorpcyjnym (wartością liczby falowej dla maksimum absorpcji pasma), a rodzajem pochłaniającej grupy chemicznej w określonym obszarze uporządkowania.

W badaniach zastosowano technikę prześwietleniową. Porównawczo rejestrowano spektrogramy dla dwóch rodzajów preparatów: tabletkowego o zawartości 1% sproszkowanego włókna w bromku potasu (KBr) i nawojowego w postaci mono warstwy multifilamentu.

Istnieje kilka metod oznaczania wartości wskaźnika krystaliczności na podstawie widm absorpcyjnych w podczerwieni. W pracy posłużono się praktycznymi zależnościami podanymi poniżej:

- dla odmiany krystalograficznej α $x_{IR\alpha} = \frac{A_{11030}}{A_{11073}}$

- dla odmiany krystalograficznej γ $x_{IR\gamma} = \frac{A_{11974}}{A_{11073}}$

W powyższych zależnościach występujące wielkości to:

- $x_{IR\alpha}$, $x_{IR\gamma}$ są wskaźnikami krystaliczności odmian polimorficznych obszarów uporządkowanych tworzywa badanych multifilamentów, a wielkości

Schulz

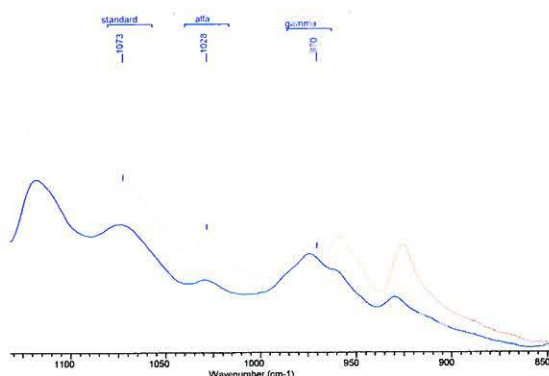
- A_{1030} , A_{974} i A_{1073} określają absorpcje całkowite pasm przy wartości liczby falowej odpowiednio 974cm^{-1} , 1030cm^{-1} i 1073cm^{-1} .

Wyznaczone wartości udziałów odmian krystalograficznych α i γ w badanych włóknach zostały pokazane w tabeli 3.

Nr próbki	Krotność rozciągu, -	Włókna wyjściowe (prep. tabletkowe)		Włókna wyjściowe (prep. nawojowe)	
		Odmiana α	Odmiana γ	Odmiana α	Odmiana γ
1	1,00	0,148	0,296	0,117	0,659
2	2,00	0,313	0,296	0,198	0,381
3	2,50	0,333	0,281	0,275	0,361
4	3,09	0,424	0,212	0,325	0,309
5	3,53	0,441	0,206	0,462	0,319
6	4,71	0,500	0,233	0,658	0,141

Tab.3. Wartości wskaźnika krystaliczności x_{IR} dla krystalicznych odmian polimorficznych α i γ we włóknach PA6 wyznaczone na podstawie widm FTIR

Spektrogramy IR ilustrujące zmiany charakteru widm multifilamentów poliamidowych o krańcowych krotnościach rozciągu 1x i 4,71x, służące do wyznaczania udziałów odmian krystalograficznych α i γ (preparaty tabletkowe) przedstawiono poniżej.



Rys.4. Spektrogramy absorpcyjne IR wykonane dla multifilamentów o krotności rozciągu 1x i 4,71x (źródło własne)

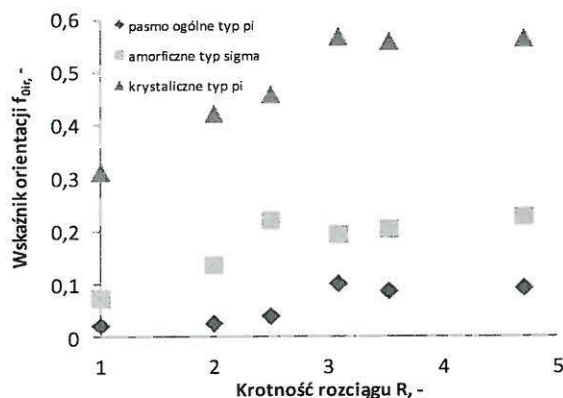
PA6 -krotność rozciągu, R	Legenda
1x	
4,71x	

Dla tych samych multifilamentów oceniano jakościowo i ilościowo orientację wewnętrzną ich tworzywa.

Ocena oparta została na najsilniej dichroicznych pasmach absorpcyjnych:

- krystalicznym przy wartości liczby falowej 932cm^{-1} , typu π ,
- amorficznym przy wartości liczby falowej 974cm^{-1} , typu σ oraz
- ogólnym (niezależnym od stanu agregacji makrocząsteczek) przy wartości liczby falowej 1119cm^{-1} , typu π .

Na podstawie ilorazu dichroicznego R wyznaczono według wzoru (2) ze str. 6 wartość hermansowskiej funkcji orientacji f_{OIR} dla badanych multifilamentów poliamidowych w funkcji krotności rozciągu. Przebieg tych zmian zilustrowano na rysunku 5.



Rys.5. Zmiana wartości funkcji orientacji wewnętrznej f_{OIR} pasm absorpcyjnych w funkcji krotności rozciągu dla multifilamentów poliamidowych (źródło własne)

Własne

W drugiej części rozważań nad strukturą nadcząsteczkową ocenie poddano spektrogramy absorpcyjne promieniowania IR monofilamentów o grubościach przedstawionych w tabeli 3.

W tej metodzie (rozdz.5.7.2 monografii) pasma absorpcyjne są najczęściej przesunięte w stosunku do pasm występujących przy wyznaczaniu wskaźników krystaliczności multifilamentów ze względu na ich znaczną grubość i w związku z tym istnieje możliwość odstępstw wyznaczanych wartości absorpcji od liniowej zależności występującej w prawie Lamberta–Beer'a.

Nr próbki monofilament	Grubość monofilamentu, mm
1.	0,26
2.	0,22
3.	0,21
4.	0,15

Tab.3. Charakterystyka badanych monofilamentów poliamidowych

W pracy posłużono się praktycznymi zależnościami podanymi poniżej:

- dla odmiany krystalograficznej α
$$x_{IR} = \frac{A_{1029}}{A_{1080}}$$

- dla odmiany krystalograficznej γ
$$x_{IR} = \frac{A_{977}}{A_{1080}}$$

gdzie: x_{IR} jest wskaźnikiem krystaliczności badanej substancji, a wielkości A_{1029} , A_{977} i A_{1080} określają absorpcje pasm przy wartości liczby falowej 977, 1029 i 1080 cm^{-1} .

Po oznaczeniu absorpcji dla pasm krystalicznych i standardu wewnętrznego w przypadku dwóch kierunków polaryzacji promieniowania podczerwonego należy wyznaczyć ich absorpcję skorygowaną (równą co do wartości ekstynkcji) D_{izo} dla tych pasm zgodnie ze wzorem:

$$D_{izo} = \frac{D_{II} + 2 \cdot D_{\perp}}{3} \quad (3)$$

Tak skorygowane wartości są niezależne od orientacji osi absorbujących grup chemicznych i stanowią podstawę obliczeń wskaźników krystaliczności $x_{IR\alpha}$, $x_{IR\gamma}$ odmian polimorficznych obszarów uporządkowanych anizotropowego tworzywa badanych monofilamentów poliamidowych.

Ze względu na możliwość popełnienia błędów przy ocenie stopnia krystaliczności wskazane jest skorygowanie ich wartości poprzez porównanie wyników z innej metody np. z metody dyfrakcji rentgenowskiej. Pozwala to na jednoczesne wyprowadzenie odpowiednich wzorów obliczeniowych dla tzw. seryjnych pomiarów.

Można założyć, że ogólny udział fazy krystalicznej w polimerze dla tworzywa badanego monofilamentu można określić wzorem:

$$C = C_{\alpha} + C_{\gamma} \quad (4)$$

gdzie: C , C_{α} , C_{γ} – odpowiednio udziały: ogólny fazy krystalicznej, odmiany α i odmiany γ .

Przyjmując prostoliniowe relacje i addytywność faz krystalicznych w powyższym wzorze można zapisać związki między ekstynkcją D_{α} i D_{γ} wybranych pasm obydwu odmian krystalograficznych i pasmem standardu wewnętrznego D_{st} w postaci:

$$C_{\alpha} = a_1 \frac{D_{\alpha}}{D_{st}} + b_1 \quad (5) \quad \text{ i } \quad C_{\gamma} = a_2 \frac{D_{\gamma}}{D_{st}} + b_2 \quad (6)$$

Następnie wyznaczono współczynniki prostych regresji (rozdz.4.1.2 monografii) i wyprowadzono wzory bezpośrednie do wyznaczania udziałów odmian krystalograficznych α i γ i w konsekwencji wskaźnika ogólnego stopnia krystaliczności w badanych monofilamentach.

Opisywane zależności przyjęły postać:

$$C_{\alpha} = -0,4975 \cdot \frac{D_{\alpha}}{D_{st}} + 1,0094 \quad \text{ i } \quad C_{\gamma} = 0,0896 \cdot \frac{D_{\gamma}}{D_{st}} - 0,2082$$

subit

Wyznaczane z zależności wartości wskaźników C_α , C_γ udziałów odmian krystalicznych α i γ mają sens fizyczny jedynie w przedziale liczbowym (0÷1). I tak np. dla multifilamentu o grubości 0,29mm wynoszą $C_\alpha=0,28$ i $C_\gamma=0,15$, a dla multifilamentu o grubości 0,15mm odpowiednio $\alpha - 0,52$ i $\gamma - 0,10$.

Metoda wyznaczania udziałów faz uporządkowanych tworzywa monofilamentów z PA6, o dużej grubości, opisany w tym fragmencie autoreferatu jest moim autorskim opracowaniem. Badanie rentgenowskie metodą WAXS potwierdzają prawidłowość uzyskanych wyników.

W dalszej części monografii przedstawiono wpływ procesów starzenia multifilamentów poliamidowych PA6.

Podstawę badań (rozdz.5.7.3 monografii) stanowiły spektrogramy absorpcyjne promieniowania podczerwonego multifilamentów z polikaprolaktamu (PA6) opisanych w rozdziale 5.7.1 monografii, które poddano procesowi sztucznego starzenia. Czynnikiem wywołującym starzenie włókien (ang. aging) było promieniowanie ultrafioletowe pochodzące z lampy ksenonowej, równoważne światłu słonecznemu w letnie południe. Czas naświetlania ustalono jako jeden sezon letni tj. około 200 godzin bezpośredniego operowania słońca.

Dla oceny struktury tworzywa włókien posłużono się wzorami:

–w przypadku postaci krystalograficznej α
$$x_{IR\alpha} = \frac{A_{1030}}{A_{1073}}$$

– w przypadku postaci krystalograficznej γ
$$x_{IR\gamma} = \frac{A_{974}}{A_{1073}}$$

gdzie: $x_{IR\alpha}$, $x_{IR\gamma}$ są wskaźnikami krystaliczności wymienionych odmian polimorficznych obszarów uporządkowanych tworzywa badanych multifilamentów, a wielkości A_{1030} , A_{974} i A_{1073} określają absorbancje pasm przy wartościach liczb falowych odpowiednio 974cm^{-1} , 1030cm^{-1} i 1073cm^{-1} .

W zakresie zmian budowy cząsteczkowej tworzywa multifilamentów z PA6 należy podkreślić obserwowany wzrost intensywności pasma absorpcyjnego występującego przy wartości liczby falowej 688cm^{-1} , odpowiadający drganiom grupy -NH_2 (grupy końcowe makrocząsteczek), wskazujący na destrukcję molekularną, zachodzącą wg mechanizmu statystycznie przypadkowego.

Analiza spektrogramów z punktu widzenia oceny zmian parametrów fizycznej mikrostruktury pozwala wnioskować, że pod wpływem promieniowania UV zachodzi we włóknach z PA6 proces rekrytalizacji, który powoduje przebudowę sieci przestrzennej, co w spektrogramach przejawia się zmianą położenia pasm krystalicznych.

Transformacja zachodząca w tworzywie krystalicznym, polega na przekształceniu się postaci (modyfikacji) γ – krystalicznej w postać α – krystaliczną (zmiana układu krystalograficznego z heksagonalnego w jednoskośny). Intensywność procesu przebudowy krystalograficznej jest ściśle uzależniona od stanu orientacji wyjściowej włókna, wynikającej z krotności rozciągu. W tabeli 4 przedstawiono zmiany wartości wskaźnika x_{IR} tworzywa włókien PA6 na skutek procesu sztucznego starzenia.

Nr próbki multifilament	Krotność rozciągu, -	Włókna wyjściowe			Włókna starzone		
		α	γ	Sumaryczny udział	α	γ	Sumaryczny udział
1	1,00	0,148	0,296	0,444	0,180	0,343	0,523
2	2,00	0,313	0,290	0,609	0,387	0,273	0,624
3	2,50	0,333	0,281	0,614	0,315	0,293	0,608
4	3,09	0,424	0,212	0,636	0,481	0,300	0,781
5	3,53	0,441	0,206	0,647	0,521	0,198	0,719
6	4,71	0,500	0,233	0,733	0,696	0,131	0,827

Tab.4. Wartości wskaźnika krystaliczności x_{IR} dla odmian polimorficznych α i γ oraz sumaryczny wskaźnik starzonych włókien poliamidowych z multifilamentów PA6 w porównaniu z x_{IR} włókien wyjściowych

człowiek

Metodą FTIR oceniano także różnice w strukturze nadcząsteczkowej tworzywa włóknin polilaktydowych z PLA 6251D z poli(L-laktydu) (z niewielką zawartością D-laktydu (1.4%)), wytwarzanych metodą „spod filiery” w ramach projektu „Biogratex” (rozdz.5.9 monografii).

Nowością w opisywanej poniżej metodzie jest wyznaczanie ogólnego wskaźnika stopnia krystaliczności tworzywa włóknin z PLA przy jednoczesnej ocenie jego jakości (transformacja odmiany α' do α). Zmiany te są widoczne w postaci pasm ujawniających się jedynie w drugiej pochodnej widma FTIR.

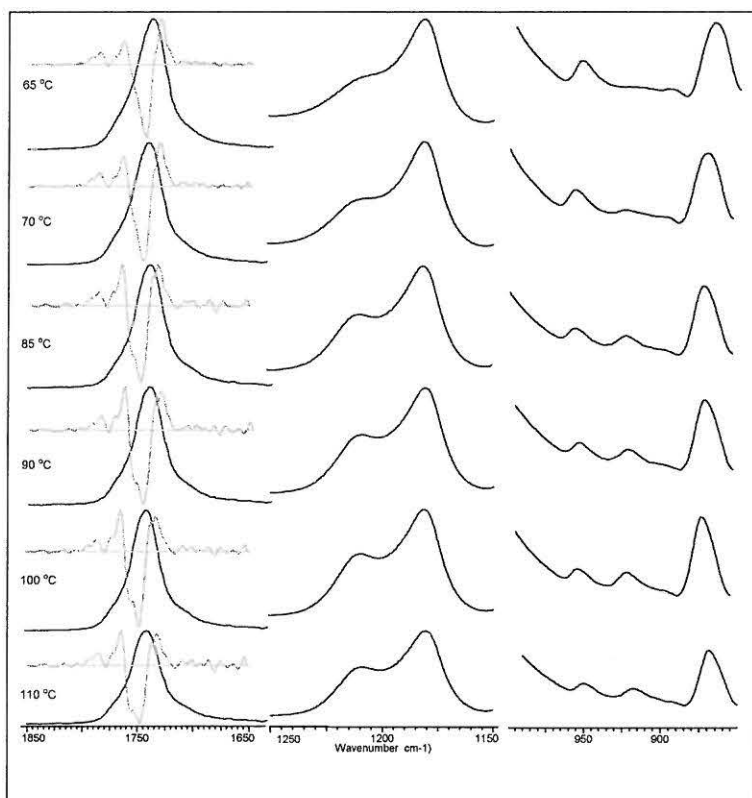
Polilaktyd jako tworzywo włóknin staje się coraz bardziej popularnym polimerem ze względu na odpowiednie właściwości mechaniczne. Ponadto jest odnawialnym polimerem biodegradowalnym, pochodzącym z zasobów naturalnych (np. kwas mlekowy). Ze względu na możliwie szerokie spektrum wykorzystania włóknin polilaktydowych zastosowano zróżnicowane parametry wytwarzania.

Wykonane badania miały charakter jakościowy: -oceniano postacie krystalograficzne PLA i ilościowe -oceniano zmiany struktury krystalicznej tworzywa włóknin wykorzystując metodę wzorca wewnętrznego.

Parametrami zmiennymi w procesie wytwarzania włóknin były: temperatura stabilizacji na kalandrze w zakresie $65 \div 110^\circ\text{C}$ oraz prędkość odbierania włókien włókniny w zakresie od 1052 do 2081 m/min. W analizie widm absorpcyjnych przyjętych jako podstawę do oceny struktury krystalicznej tworzywa włókniny wykorzystano pasma absorpcyjne występujące przy następujących wartościach liczb falowych:

- 921 cm^{-1} - związanego z obszarami uporządkowanymi odmian polimorficznych α i α' ,
- 957 cm^{-1} - związanego z obszarami amorficznymi,
- 1210 cm^{-1} - związanego z obszarami uporządkowanymi odmiany polimorficznej α oraz
- 1750 cm^{-1} - opisującego jakościowe przemiany między fazami krystalicznymi α i α' tworzywa włóknin polilaktydowych.

Na rysunku 6 przedstawiono spektrogramy ilustrujące różnice struktury tworzywa włóknin w zależności od temperatury stabilizacji na kalandrze.



Rys.6. Spektrogramy absorpcyjne promieniowania podczerwonego wraz z drugą pochodną ilustrujące zmiany jakościowe (pasmo 1750 cm^{-1}) i ilościowe (pasma 921 cm^{-1} i 957 cm^{-1}) struktury tworzywa włókien z PLA 6251D tworzących włókninę w zależności od temperatury kalandra

Najbardziej intensywne różnice obserwuje się dla pasma przy wartości liczby falowej 1209 cm^{-1} , wskazujące na zwiększenie udziału odmiany krystalograficznej α . Poza tym widoczne różnice

występują w obrębie pasma 1750 cm^{-1} - poszerzenie tego pasma. Zmiany jakościowe tworzywa uporządkowanego widoczne są w tylko drugiej pochodnej tego pasma. Pojawia się dublet pasm świadczący o „doskonaleniu” struktury krystalicznej i przemianie formy polimorficznej tworzywa włóknin z α' do formy α . Sumaryczny udział obszarów uporządkowanych w tworzywie włókien włókniny polilaktydowej można wyznaczyć z zależności:

$$x_{IR} = \frac{A_{1921}}{A_{1921} + A_{1957}}$$

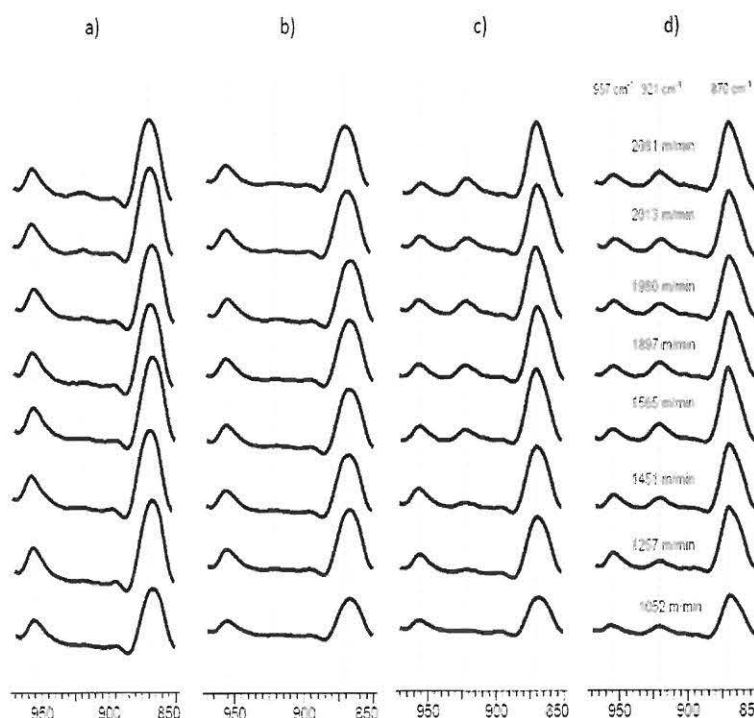
gdzie: x_{IR} jest ogólnym wskaźnikiem krystaliczności tworzywa włókniny, a wielkości A_{1921} , A_{1957} określają absorpcje całkowite pasm przy wartości liczby falowej odpowiednio 921 i 957 cm^{-1} .

Obliczone wartości wskaźnika krystaliczności pokazano w tabeli 5.

Nr próbki	Temperatura kalandra, °C	Wskaźnik krystaliczności x_{IR} , -
1.	65	0,398
2.	70	0,422
3.	85	0,466
4.	90	0,470
5.	100	0,485
6.	110	0,471

Tab.5. Wartości wskaźników krystaliczności x_{IR} włókien PLA dla różnych temperatur kalandrowania włókniny

Na rysunku 7 pokazano wpływ prędkości formowania włókien we włókninę dla różnych temperatur jej kalandrowania. Włókniny poddane obróbce termicznej na kalandrze w temperaturze 65°C charakteryzuje stała intensywność pasma absorpcyjnego przy liczbie falowej 921 cm^{-1} (odmiany uporządkowane α i α' tworzywa włókien włókniny), ma stałą wartość bez względu na wzrost prędkości formowania jej wstęgi. Dla włókien kalandrowanych w temperaturze 90°C pasmo absorpcyjne 921 cm^{-1} jest obserwowane już przy prędkości odbioru 1451 m/min , a zdecydowanie wzrasta dla prędkości odbioru 1565 m/min . Podobnie zachowuje się wariant włókniny kalandrowany w temperaturze 110°C .



Rys.7. Spektrogramy absorpcyjne tworzywa włókniny PLA w funkcji prędkości odbierania włókniny i temperatury kalandrowania, w porównaniu ze spektrogramem absorpcyjnym runa (a), b) $T=65^{\circ}\text{C}$, c) $T=90^{\circ}\text{C}$, d) $T=110^{\circ}\text{C}$ (źródło własne)

Należy stwierdzić, że zależność między wykształcaniem się struktury krystalicznej tworzywa włókniny, a prędkością jej odbierania nie jest liniowa. Wpływ na wytworzenie optymalnej ze względów wytrzymałościowych struktury krystalicznej tworzywa włókniny mają jednocześnie: temperatura kalandrowania w zakresie wartości 90÷100°C oraz prędkość formowania włókien do wstęgi włókniny w zakresie wartości 1257÷1565m/min.

W dalszej części monografii (rozdz.5.10) **metodę FTIR zastosowano do oceny zmiany struktury tworzywa modyfikowanych włókien polipropylenowych** wytworzonych z surowca handlowego o nazwie Moplen HP462 (Basel Orlen Polyelefins Sp. z o.o) w ramach projektu „Biogratex”. Wysoka odporność PP na czynniki chemiczne i biologiczne sprawia, że jest surowcem bardzo często wykorzystywanym do wytwarzania włókien. Produkty z niego wytworzone i nie wystawione bezpośrednio na silne światło słoneczne nie degradują w dłuższym czasie, powodując zanieczyszczanie środowiska naturalnego. Dodatki w formie związków fotoaktywnych inicjują i przyspieszają proces degradacji tworzywa polimerowego włókniny PP w typowych warunkach jej stosowania. W badaniach oceniano włókieny pod względem jakościowych i ilościowych zmian struktury tworzywa włókien wyjściowych i poddanych procesowi sztucznego starzenia.

Badaniom poddano włókieny wytworzone ze stopu polimeru metodą spod filii o masach powierzchniowych 50 i 100 g/m², różniące się zawartością substancji fotoaktywnej inicjującej proces degradacji w masie polimeru (tabela 6).

Masa pow. włókniny, g/m ²	Wariant koncentratu / stężenie fotodegradatora, %	Oznaczenia prób
100	A 1,0 / 0,02	100A
50	A 1,0 / 0,02	50A
100	B 2,5 / 0,05	100B
50	B 2,5 / 0,05	50B
100	C 5,0 / 0,1	100C
50	C 5,0 / 0,1	50C
100	D 15,0 / 0,3	100D
50	D 15,0 / 0,3	50D

Tab. 6. Charakterystyka wytworzonych włókien

Proces starzenia naśladujący warunki naturalne, przeprowadzono w komorze starzeniowej Q–SUN w warunkach zbliżonych do klimatu umiarkowanego wg normy PN EN ISO 4892–2. Proces realizowano cyklicznie, naświetlając włókieny promieniowaniem ultrafioletowym (UV) o natężeniu 0,51W/m² (mierzonym przy długości fali $\lambda=340\text{nm}$) przez 14 i 42 godziny w cyklach:

–58 min naświetlania promieniowaniem UV - temperatura powierzchni próbki (Black Standard Temperature) BST=50°C, temperatura powietrza w komorze (Chamber Temperature) ChT=35°C i wilgotności względnej powietrza (Relative Humidity) RH= 40%;

–2 min nadeszczowania wodą zdemineralizowaną z naświetlaniem w temp. BST=40°C, ChT=25°C; –10 min bez naświetlania – BST=30°C, ChT=20°C, RH=65%.

Czas naświetlania ustalono jako jeden sezon letni (S1)tj. około 200 godzin bezpośredniego operowania słońca. Starzenie przeprowadzono w celu oceny wpływu na zmiany budowy i właściwości fizyczne włókien, istotne z punktu widzenia przewidywanego zastosowania, naświetlając je w czasie 1 sezonu (S1) i 3 sezonów (S3) w klimacie umiarkowanego.

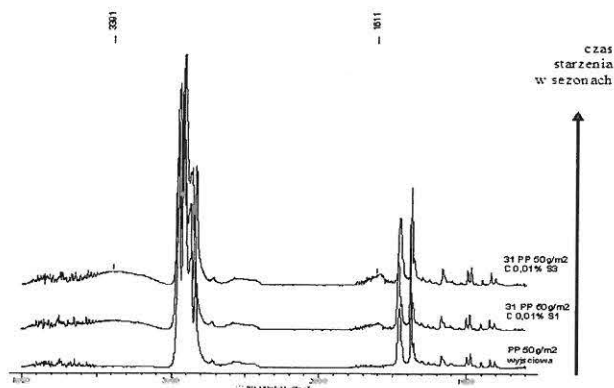
Stanowiące podstawę badań widma FTIR uzyskane w układzie $A=f(\tilde{\nu})$ analizowano jakościowo w celu oceny zmian budowy molekularnej na podstawie różnic w intensywności wybranych pasm absorpcyjnych oraz ilościowo w celu oceny zmian udziału tworzywa krystalicznego, wyznaczając

wskaźnik krystaliczności: $X_{IR} = \frac{A_{7840}}{A_{7800} + A_{7840}}$ gdzie: A_{7840} i A_{7800} absorpcja całkowita pasm dla fazy: amorficznej i krystalicznej.

W pierwszym wstępnym etapie badań analizowano zmiany wymiarów włókniny poddanej procesowi przyspieszonego starzenia, których to zmian nie stwierdzono. Nieznaczne różnice zostały zaobserwowane w mikro skali struktury włókien i włókien techniką elektronowej mikroskopii skaningowej SEM, w postaci pęknięć włókien włókniny wskazujące na ich uszkodzenie.

Wobec tego do badań struktury tworzywa włókien zastosowano technikę jednodrobiciową (ATR-iTR) promieniowania podczerwonego. Porównując wykonane spektrogramy absorpcyjne naświetlanych i nienaświetlanych modyfikowanych włókien polipropylenowych stwierdzono, że ich tworzywo zmienia swoją budowę cząsteczkową, pod wpływem zastosowanych warunków przyspieszonego starzenia. Przy porównaniu ze spektrogramami włókien nienaświetlanych zauważono pojawienie się nowych pasm absorpcyjnych związanych z grupami pochodzącymi od: kwasów karboksylowych - COOH (leżącego przy wartości liczby falowej ok. 1610cm^{-1}) oraz grup hydroksylowych -OH (leżącego przy wartości liczby falowej ok. 3390cm^{-1}). Intensywność tych pasm rośnie wraz z przedłużaniem czasu naświetlania badanych prób włókien, co świadczy o prawdopodobnej degradacji hydrolitycznej powierzchni tworzywa włókien włókniny (rys. 8).

Analizując wyniki zmian wskaźników krystaliczności wyznaczonych metodami WAXS i FTIR – ITR można stwierdzić, że procesy symulowanego starzenia powodują zmiany w zawartości fazy krystalicznej w postaci obniżenia wskaźnika krystaliczności zarówno na powierzchni jak i w objętości tworzywa włókien włókniny w funkcji kolejnych sezonów starzenia



Rys.8. Spektrogramy FTIR włókniny polipropylenowej serii C o masie powierzchniowej 50g/m^2 - wyjściowa i po sztucznym starzeniu (źródło własne)

Wyraźne zmiany jakościowe struktury krystalicznej są obserwowane w przypadku oceny rozmiarów krystalitów metoda rentgenowską - wielkości obszarów krystalicznych ulegają kilkoprocentowemu zmniejszeniu. Efekt jest powtarzalny dla każdej serii próbek. Zauważono, że rozmiar krystalitów tworzywa włókien włókniny po 3 sezonach starzenia jest mniejszy o ponad 10% niż dla próbki wyjściowej. Zjawisko to jest niezależne od zawartości stearynianu żelaza. Przeprowadzone badania właściwości mechanicznych i użytkowych włókien polipropylenowych oraz badania strukturalne pozwoliły wyselekcjonować wariant włókniny najbardziej podatny na procesy starzeniowe z użyciem promieniowania UV i jednocześnie korzystny z punktu widzenia ściółkowania roślin na polu. Wybrano włókninę o masie powierzchniowej 50g/m^2 z serii C (tabela 7).

Próba	Ilość sezonów starzenia, —	Wskaźnik krystaliczności X_{IR} , %	Wskaźnik krystaliczności X_{rtg} , %	Tab.7. Zmiany wartości powierzchniowego wskaźnika krystaliczności X_{IR} (metoda spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni) i masowego wskaźnika krystaliczności X_{rtg} (metoda rentgenowska) dla wyselekcjonowanej włókniny po procesie starzenia w porównaniu do próby nienaświetlanych
50C	0	49,7	58,1	
	1	47,8	54,2	
	3	45,1	53,1	

W wybranym wariantcie udział wagowy stearynianu żelaza w tworzywie włókniny polipropylenowej wynosił 0,01%. Seria C charakteryzowała się największą stabilnością mechaniczną z jednoczesnym największym obniżeniem udziału tworzywa krystalicznego i wymiarów krystalitów tworzywa włókien włóknin w trakcie symulowanego sztucznego starzenia.

Wyniki badań włóknin po próbach polowych przedstawiono na konferencji: „Biodegradowalne wyroby włókniste dla rolnictwa – osiągnięcia projektu BIOGRATEX”, Kraków, lipiec 2013 r.

Należy uznać, że wybrana włóknina wytworzona metodą spod filii spełnia wymagania stawiane włókninom o potencjalnym zastosowaniu rolniczym, co zostało potwierdzone w przeprowadzonych próbach polowych i obserwowane na spektrogramach włóknin po próbach polowych.

W projekcie „Modyfikacja włóknistych materiałów balistycznych z wykorzystaniem plazmy niskotemperaturowej” (rozdz. 5.11 monografii) **badano skuteczność naniesień związków krzemo- i fluoroorganicznych na powierzchnię materiałów polimerowych w celu ich ukierunkowanej funkcjonalizacji.**

Nowością uzyskaną metodą FTIR, w opisywanych badaniach, jest możliwość oceny jakości i trwałości naniesień na powierzchnię tkanin para-aramidowych i kompozytów polietylenowych stosowanych w kamizelkach balistycznych.

W badaniach wykorzystano technikę odbiciową ATR spektroskopii absorpcyjnej promieniowania IR. Widma rejestrowano w zakresie liczb falowych 400 - 4000cm⁻¹.

Badaniom poddano zróżnicowane strukturą przędzy trzy typy tkanin z Kevlaru: 802/120, 365/120 363/120 i dwie tkaniny kompozytowe z polietylenu: Dyneema SB51, Dyneema BT10. Na powierzchnię plazmowo oczyszczonych w atmosferze argonu tkanin, наносono związek krzemu heksametyldisiloksan (HMDSO) w celu zwiększenia hydrofilowości lub związek fluoru tetradekafluoroheksan (TDFH) dla zwiększenia hydrofobowości. Jako gazy nośne w procesie nanoszenia wyżej wymienionych związków używano kolejno: tlenu i argonu. Stopień naniesienia heksametyldisiloksanu (HMDSO) [4,5] badano w oparciu zmiany intensywności pasm absorpcyjnych skorelowanych z grupami chemicznymi pasma:

- 822 cm⁻¹ - Si-C-Si, 1050 cm⁻¹ (~1016 cm⁻¹ po naniesieniu na tkaniny i kompozyty),

- 1252 cm⁻¹ - Si-CH₃ i

- 2957 cm⁻¹ - Si-CH₃ cm⁻¹ obecnymi na próbkach oznaczonych jako:

- tkaniny 1, 2, 3 wykonane z Kevlaru;

- kompozyty 4, 5 wykonane z polietylenu

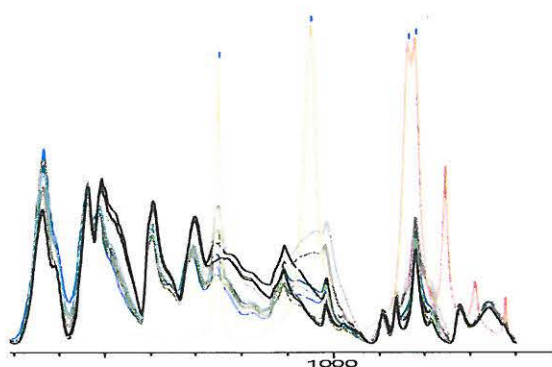
i w widmie HMDSO zvariantowane użyciem gazu nośnego tlenu i argonu.

W celu ustalenia składu chemicznego naniesionych warstw oznaczano ilorazy absorpcji K₁ i K₂ wybranych pasm wg wzorów:

$$K_1 = A_{1016} / A_{1252} \quad \text{ i } \quad K_2 = A_{1252} / A_{2957}$$

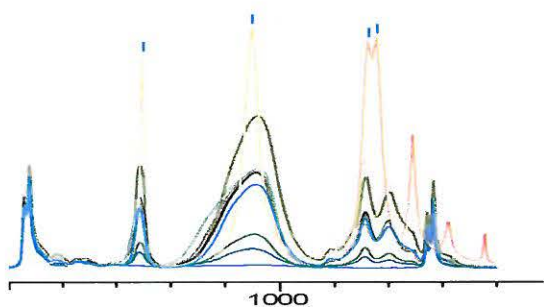
gdzie: A₁₀₁₆, A₁₂₅₂ i A₂₉₅₇ absorpcja pasm przy wartościach liczby falowej odpowiednio: 1016, 1252 i 2957 cm⁻¹.

Porównano efekty naniesienia HMDSO, zvariantowane użyciem gazów nośnych tlenu i argonu (o różnych prędkościach przepływu w komorze) do efektów naniesienia HMDSO bez tych użycia tych gazów. Po przeprowadzeniu badań wstępnych wytypowano warianty optymalne prób, w oparciu o najwyższe wartości absorpcji charakterystycznych pasm i ich obliczonych proporcji, jako wskaźników naniesienia związków krzemu. Poniżej na przykładowych rysunkach 9 i 10 przedstawiono spektrogramy absorpcyjne ilustrujące naniesienia modyfikatorów na próby tkaniny I z Kevlaru (typ 802/120) i kompozytu polietylenowego bez użycia gazu nośnego.



Wariant	Legenda
Si 0,5sccm 50W 3min	
Si 10sccm 50W 1min	
Si 10sccm 50W 3min	
Si 20sccm 50W 1min	
Si 20sccm 50W 3min	
Si 10sccm 100W 1min	
Si 10sccm 100W 3min	
Si 20sccm 100W 1min	
Si 20sccm 100W 3min	
Heksametylordisiloksan	

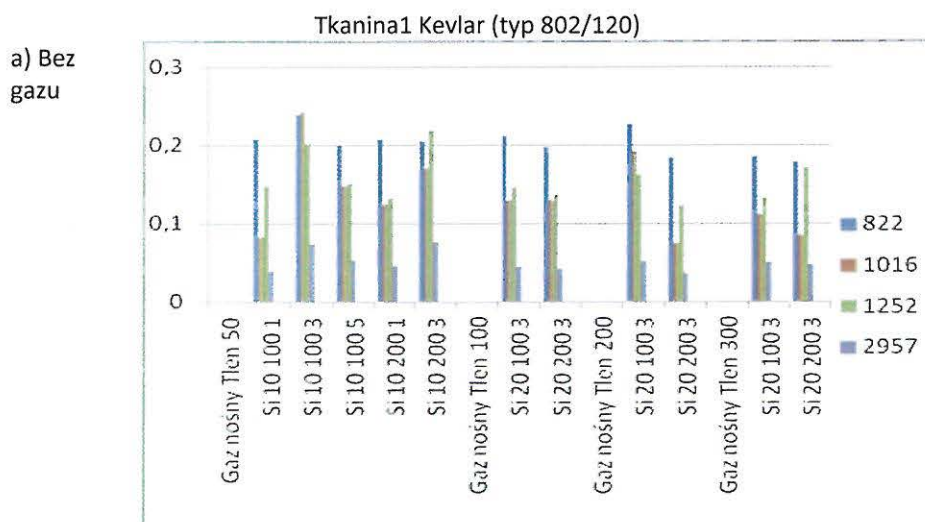
Rys.9. Spektrogramy dla tkaniny1 z Kevlaru (typ 802/120) z naniesionym heksametylordisiloksanem bez użycia gazu nośnego (źródło własne)



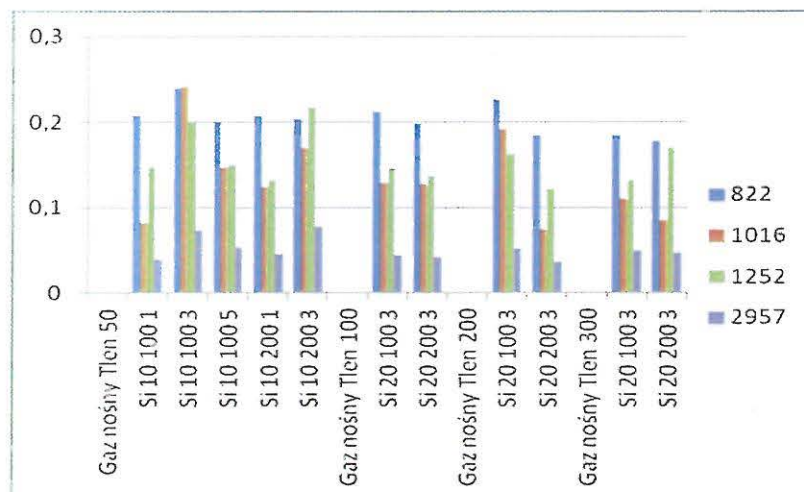
Wariant	Legenda
-	
Si 0,5sccm 50W 3min	
Si 10sccm 50W 1min	
Si 10sccm 50W 3min	
Si 20sccm 50W 1min	
Si 10sccm 50W 3min	
Si 10sccm 100W 1min	
Si 10sccm 100W 3min	
Si 20sccm 100W 1min	
Si 20sccm 100W 3min	
Heksametylordisiloksan	

Rys.10. Zbiorcze spektrogramy dla tkaniny kompozytowej 4 z polietylenu (typ Dynema SB51) z naniesionym heksametylordisiloksanem (źródło własne)

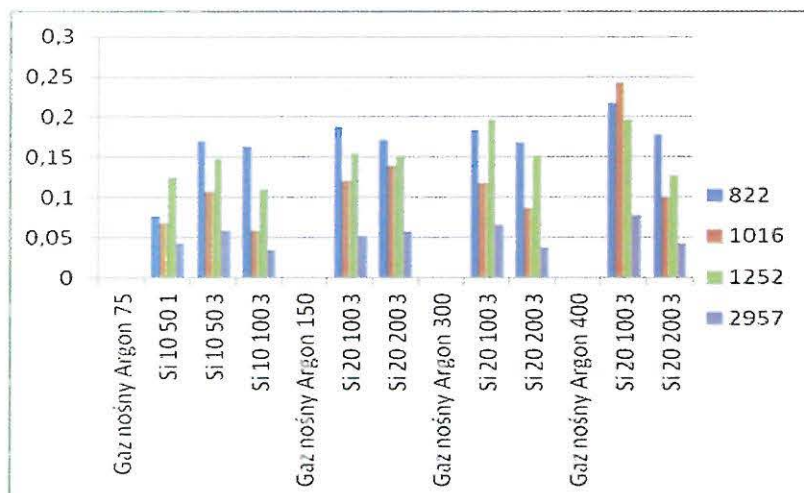
Na rysunkach 11 i 12 zestawiono graficzne porównania wszystkich naniesień heksametylordisiloksanu na przykładowe badane próby tkanin w zależności od rodzaju użytego gazu nośnego. Stanowiło to podstawę do wyboru wariantów o optymalnych parametrach modyfikacji naniesień związku krzemooorganicznego.



b) Tlen

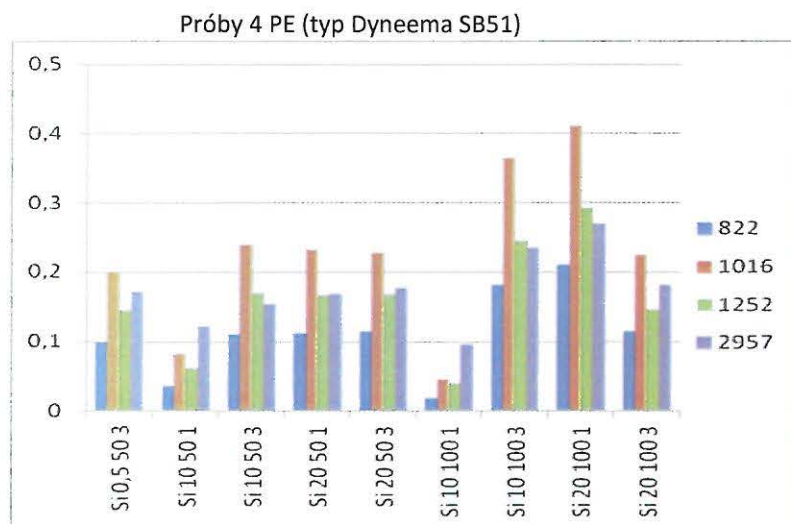


c) Argon

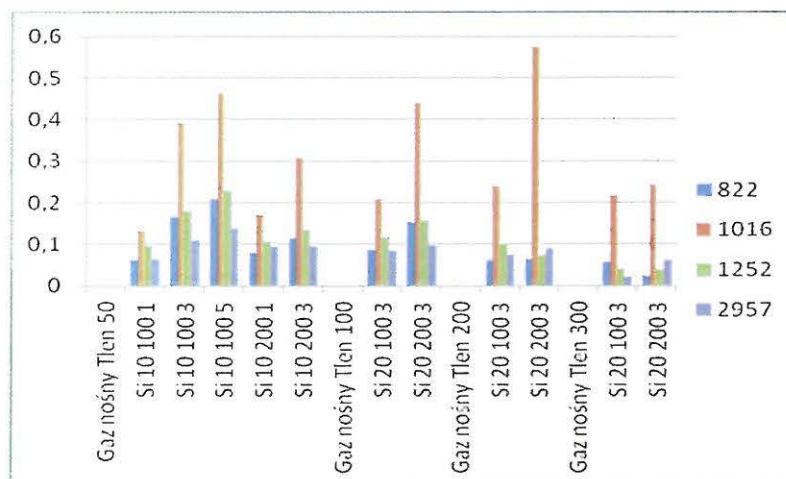


Rys. 11. Ilustracja stopnia naniesienia heksametyldisiloksanu w postaci wartości absorpcji wybranych pasm absorpcyjnych dla tkanin z Kevlaru (typ 802/120) w zależności od użytego gazu nośnego (źródło własne)

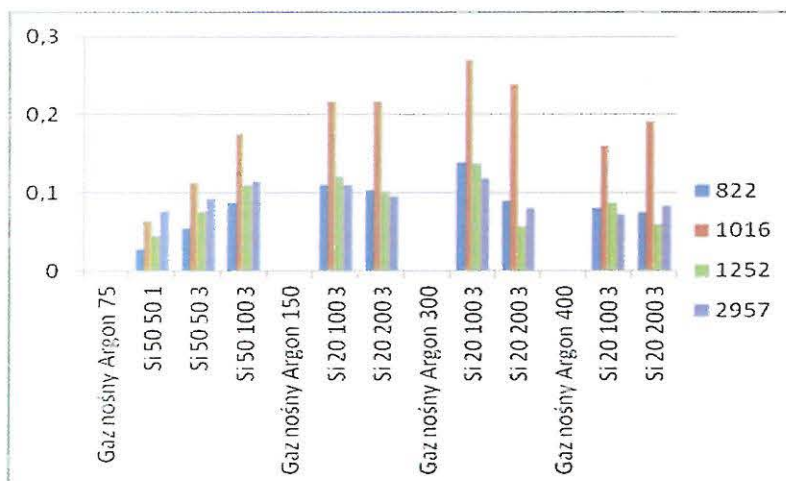
a) Bez gazu



b) Tlen



c) Argon



Rys. 12. Ilustracja stopnia naniesienia heksametylodysiloksanu w postaci wartości absorbancji wybranych pasm absorpcyjnych dla kompozytów z polietylenu (typ Dynema SB5) w zależności od użytego gazu nośnego (źródło własne)

Przyjęte i opisane wcześniej dwa wskaźniki liczbowe: K_1 i K_2 ,jako narzędzie do wnioskowania o budowie chemicznej p(HMDSO)

Wzrost wskaźnika K_1 jest związany ze wzrostem liczebności ugrupowania Si-O-Si względem Si-CH₃. Na tej podstawie można sądzić, że zmniejsza się zawartość atomów węgla połączonych z atomami krzemu – więc tworzy się powłoka podobna w strukturze do SiO₂.

Obniżanie się wskaźnika K_2 może oznaczać ubywanie liczby wiązań grup Si-CH₃ z czasem obróbki względem całkowitej liczby wiązań, co wskazuje na silną fragmentację monomeru (pękanie wiązań SiCH₃, rekombinację i tworzenia wiązań C-C).

Analiza zestawionych wskaźników K_1 i K_2 prowadzi do wniosków:

- dla powłok polimerowych p(HMDSO) formowanych bez gazów nośnych obserwuje się:
 - ze wzrostem czasu depozycji z 1 min. do 3 min. rośnie wartość K_1 (zmniejsza się liczba atomów węgla połączonych z atomami krzemu - tworzy się powłoka podobna w strukturze do SiO₂. Równocześnie obserwuje się obniżenie wskaźnika K_2 - co wskazuje na silną fragmentację monomeru (pękanie wiązań SiCH₃ i rekombinację oraz formowanie wiązań C-C.
 - ze wzrostem doprowadzanej mocy maleje wskaźnik K_2 - co wskazuje na postępującą fragmentację monomeru. To zachowanie znajduje swoje potwierdzenie w badaniach SEM-EDS.
- dla powłok polimerowych p(HMDSO) formowanych w gazie nośnym - Ar obserwuje się:
 - ze wzrostem doprowadzanej mocy maleje wskaźnik K_2 - co wskazuje na postępującą fragmentację monomeru. To zachowanie znajduje swoje potwierdzenie w badaniach SEM-EDS. Wzrasta wskaźnik K_1 , a więc tworzy się powłoka podobna w strukturze do SiO₂. Przy zmniejszaniu natężenia przepływu

Ar rośnie wskaźnik K_1 - tworzy się powłoka podobna w strukturze do SiO_2 – ten fakt znajduje swoje potwierdzenie w badaniach składu chemicznego powłoki metodą SEM-EDS.

- dla powłok polimerowych p(HMDSO) formowanych w gazie nośnym O_2 nie stwierdzono logicznych zmian wskaźników K_1 i K_2 .

Ocena stopnia naniesienia związku fluorowego tetradekafluoroheksu TDFH na próby tkanin z Kevlar na podstawie spektrogramów jest trudna do przeprowadzenia. Tylko operacje odejmowania spektralnego widm tkaniny wyjściowej i z naniesieniem prowadzą do prawidłowych wniosków dotyczących nanoszonych warstw TDFH. Z otrzymanych widm różnicowych można wysnuć następujące wnioski dla przykładowych wariantów modyfikacji tkanin 1 z Kevlaru i kompozytu 4 z polietylenu, w oparciu wielkość absorbancji charakterystycznych dla TDFH pasm absorpcyjnych przy wartościach liczb falowych 1240 , 1205 i 655cm^{-1} . Po wykonaniu operacji odjęcia widm prób z naniesieniami i wyjściowej stwierdzono obecność związków fluoru na tkaninie 1 Kevlar.

Stopień naniesienia związku fluorowego rośnie dla wariantów obróbki w kolejności: -F 40sccm 200W 1min, -F 40sccm 200W 3min, -F 20sccm 100W 3min, -F 20sccm 200W 1min.

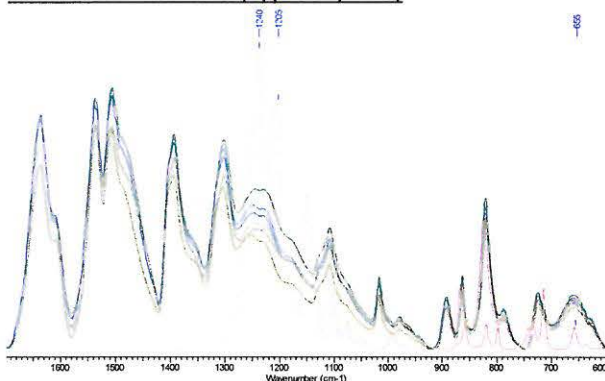
W pozostałych wariantach nie udało się stwierdzić trwałej warstwy naniesienia związków fluoru naniesionych na próby na tkaniny 1 Kevlar.

Stopień naniesienia związku fluorowego na próbce 4 z polietylenu rośnie dla wariantów obróbki w kolejności: -F 40sccm 250W 3min, -F 40sccm 200W 1min i F 40sccm 100W 3min.

W pozostałych wariantach nie stwierdzono obecności związków fluoru naniesionych na próby 4 PE.

Poniżej na rysunkach przedstawiono przykładowe spektrogramy absorpcyjne, ilustrujące naniesienia na modyfikowane próby tkanin z Kevlaru (rys.13) i kompozytów polietylenowych (rys.14).

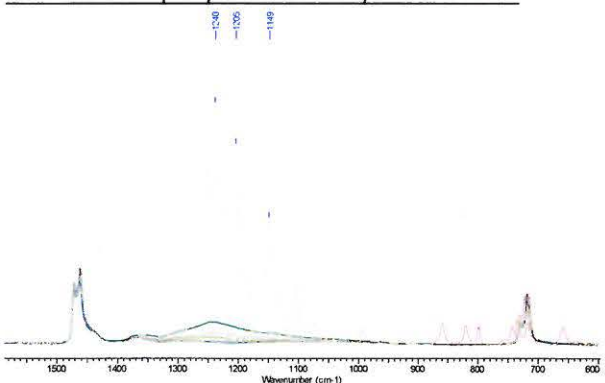
Tkanina 1 z Kevlaru (typ 802/120)



Wariant	Legenda
—	
F 10sccm 100W 3min	
F 20sccm 100W 3min	
F 40sccm 100W 3min	
F 40sccm 200W 1min	
F 40sccm 200W 3min	
F 40sccm 250W 3min	
Tetradekafluoroheksan	

Rys.13. Zbiórce spektrogramy – tkanina 1 z Kevlaru (typ 802/120) z naniesionym tetradekafluoroheksanem (źródło własne)

Tkanina kompozytowa 4 PE Dyneema SB51



Lp.	Wariant	Legenda
0.	—	
1.	F 10sccm 100W 3min	
2.	F 20sccm 100W 3min	
3.	F 40sccm 100W 3min	
4.	F 40sccm 200W 1min	
5.	F 40sccm 200W 3min	
6.	F 40sccm 250W 3min	
7.	Tetradekafluoroheksan	

Rys.14. Zbiórce spektrogramy – kompozyt 4 z polietylenu (typ Dyneema SB51) z naniesionym tetradekafluoroheksanem (źródło własne)

Otrzymane wyniki naniesień były podstawą do wyboru wariantów obróbki plazmowej o optymalnych naniesieniach związku krzemoorganicznego na modyfikowane tkaniny.

W dalszej części monografii (rozdz.5.11) metodą FTIR zostały poddane ocenie zmiany budowy powierzchni włókien poliestrowych otrzymane po biochemicznej modyfikacji i ich wpływ na wybrane właściwości powierzchniowe i w objętości włókien. Efekty enzymatycznej obróbki biochemicznej włókien z poli(tereftalanu etylenowego) PET badano w porównaniu z efektami wynikającymi z klasycznych metod obróbek chemicznych. Efekty modyfikowania powierzchni włókien poliestrowych o silnie wykształconej strukturze nadcząsteczkowej są ograniczone. Wynika to z budowy silnie skrzystalizowanej, o wysokiej orientacji, warstwy powierzchniowej włókna i wysokiej odporności chemicznej jego tworzywa. Sposoby modyfikacji włókien PET wiążą się ściśle z kierunkiem ich wykorzystania.

Badania wstępne po obróbce chemicznej, dotyczące ubytku masy czy utraty wytrzymałości właściwej przeprowadzono na ciągłych włóknach z poli(tereftalanu etylenowego) o krotności rozciągu: 3,0; 3,5; 4,0 i 5,2x.

Do analizy efektów modyfikacji wybrano włókna o krotności rozciągu 4,0x jako te, które mają dostatecznie dobrze wykształconą fizyczną mikrostrukturę i są wykorzystywane najczęściej w przemyśle włókienniczym.

Obróbkę chemiczną przeprowadzono przy pomocy roztworów wodorotlenku sodowego, etyloaminy i etylenodwuaminy.

Obróbkę enzymatyczną przeprowadzono przy pomocy czterech preparatów, wykazujących aktywność w stosunku do tworzywa włókien PET. W tabeli 8 podano parametry przyjęte w modyfikacji włókien wymienionymi enzymami.

Nazwa preparatu enzymatycznego	Producent	Temp. obróbki, °C	pH obróbki,	Aktywność roztworu enzymu
Amano Lipase A	Aldrich	45	6,0	≥ 12,000 u/g
Amano Lipase AK	Aldrich	55	8,0	≥ 20,000 u/g
Lipozyme*	Fluka	70	8,0	> 100U/g*
Esteraze	Fluka	65	7,0	~ 0.4 U/mg**

Tab. 8. Charakterystyka preparatów enzymatycznych zastosowanych w modyfikacji biochemicznej włókien

* 1 u odpowiada ilości enzymu, który uwalnia 1 μmol kwasu stearynowego przez minutę przy pH 8.0 i temperaturze 70°C

** 1 U odpowiada ilości enzymu, który uwalnia 1 μmol 4-nitrofenolu przez minutę przy pH 7.0 i temperaturze 65°C

W tabeli 9 podano zastosowane warunki aplikacji enzymów.

Nazwa preparatu enzymatycznego	Stężenie preparatu enzymatycznego	Temp., °C	pH	Czas obróbki, min
Amano Lipase A	2 g/l	45	6,0	30
				120
Amano Lipase AK	2 g/l	55	8,0	30
				120
Lipozyme*	2 g/l	70	8,0	30
				120
Esteraze	2 %	65	7,0	30
				120

Tab.9. Przyjęte parametry procesu modyfikacji biochemicznej włókien

Zmiany budowy cząsteczkowej warstwy powierzchniowej tworzywa włókien dla wybranych pasm absorpcyjnych oceniano techniką odbiciową ATR wyposażonym w kryształ KRS-5 o kącie wewnętrznego odbicia 45°. Z widm ATR wyznaczano absorbancję pasm, skorelowanych z grupami wiązania estrowego położonego przy wartości liczby falowej $\tilde{\nu}=793\text{cm}^{-1}$ oraz grupami końcowymi makrocząsteczki PET przy wartości liczby falowej $\tilde{\nu}=1406\text{cm}^{-1}$.

Zmiany fizycznej mikrostruktury warstwy powierzchniowej włókien PET oceniano wykorzystując dla ich uwypuklenia technikę odbiciową ATR. Wartości stopnia krystaliczności tworzywa warstwy powierzchniowej włókien poliestrowych obliczono ze wzoru: $x_{IR} = A_{845} / A_{870}$

gdzie: x_{IR} wskaźnik krystaliczności warstw powierzchniowych badanych włókien; A_{845} , A_{870} – wartości absorbancji odpowiednio pasm krystalicznych i standardu wewnętrznego przy wartościach liczb falowych 845 cm^{-1} i 870 cm^{-1} .

skan

Wartości wskaźnika krystaliczności x_{IR} dla włókien PET o krotności rozciągu 4,0x modyfikowanych chemicznie i biochemicznie przedstawiono w tabeli 10.

Rodzaj modyfikacji	Czas obróbki, min	x_{IR} , –
Niemodyfikowane	–	0,698
12% roztwór wodorotlenku sodowego	120	0,738
20% roztwór wodorotlenku sodowego	60	0,727
	120	0,740
70% roztwór etyloaminy	120	0,710
97% roztwór etylenodwuaminy	20	0,700
	80	0,707
	120	0,719
preparat enzymatyczny <i>Amano Lipase A</i>	30	0,716
	120	0,729
preparat enzymatyczny <i>Amano Lipase AK</i>	30	0,708
	120	0,728
preparatem enzymatyczny <i>Lipozyme</i>	30	0,728
	120	0,778
preparat enzymatyczny <i>Esterase</i>	30	0,749
	120	0,767

Tab.10. Wartości wskaźnika krystaliczności tworzywa warstwy powierzchniowej dla różnych wariantów modyfikacji włókien PET o krotności rozciągu 4x w porównaniu z włóknami niemodyfikowanymi

Dla porównania zakresu zmian fizycznej mikrostruktury w warstwie powierzchniowej włókien wykonano porównawcze badania zmian w objętości ich tworzywa. Krystaliczność tworzywa w objętości włókna była oceniana metodą spektroskopii absorpcyjnej promieniowania IR dla preparatów tabletkowych (udział masowy 1% włókna) – techniką prześwietleniową.

Wartości stopnia krystaliczności włókien poliestrowych obliczono ze wzoru:

$$x_{IRO} = A_{1343} / A_{1410}$$

gdzie: x_{IRO} wskaźnik krystaliczności (objętościowy) badanych włókien;

A_{1343} , A_{1410} – wartości absorbancji odpowiednio pasm krystalicznych i standardu wewnętrznego przy wartościach liczb falowych 1343 i 1410 cm^{-1} .

Wartości wskaźników krystaliczności x_{IRO} dla włókien PET o krotności rozciągu 4,0x modyfikowanych chemicznie i biochemicznie przedstawiono w tabeli 11.

Rodzaj modyfikacji	Czas modyfikacji, min	x_{IRO} , –
Niemodyfikowane	–	0,711
12% roztwór wodorotlenku sodowego	120	0,728
20% roztwór wodorotlenku sodowego	60	0,717
	120	0,730
70% roztwór etyloaminy	120	0,790
97% roztwór etylenodwuaminy	20	0,719
	80	0,725
	120	0,729
preparat enzymatyczny <i>Amano Lipase A</i>	30	0,716
	120	0,739
preparat enzymatyczny <i>Amano Lipase AK</i>	30	0,718
	120	0,738
preparatem enzymatyczny <i>Lipozyme</i>	30	0,728
	120	0,747
preparat enzymatyczny <i>Esterase</i>	30	0,729
	120	0,753

Tab.11. Wartości wskaźnika krystaliczności x_{IRO} tworzywa włókien PET dla różnych wariantów modyfikacji włókien PET o krotności rozciągu 4x w porównaniu z włóknami niemodyfikowanymi

Gzhuir

Wykazane różnice uzyskane z metody spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni w budowie warstwy powierzchniowej i objętości włókien poliestrowych (dla różnych wariantów modyfikacji) zostały między innymi potwierdzone badaniami struktury powierzchni włókien metodami: skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM).

Wyniki uzyskane metodą spektroskopii absorpcyjnej FTIR w odniesieniu do włókien o zróżnicowanym rozciągu wykorzystano do kompleksowej interpretacji wyników i wniosków wynikających z pracy w aspekcie zmian struktury włókien i ich właściwości użytkowych.

Na podstawie wyników uzyskanych podczas realizacji badań można wysnuć następujące wnioski :

- Efekt modyfikacji zarówno przy wykorzystaniu preparatów enzymatycznych, jak i substancji chemicznych jest wyraźnie uzależniony od wyjściowej budowy włókna, określonej krotnością rozciągu. Dla włókien o niższej orientacji i krystaliczności (wartości rozciągu 3,0x i 3,5x) oddziaływanie badanych substancji prowadzi nie tylko do zmian budowy warstw powierzchniowych włókien, ale również do zmian ich budowy objętościowej, co przejawia się w niekorzystnej zmianie właściwości mechanicznych włókien.
Efekty zmiany budowy powierzchniowej bez wyraźnego oddziaływania na budowę objętościową, uzyskano dla włókien o odpowiednio ukształtowanej i ustabilizowanej w procesie rozciągania fizycznej mikrostrukturze, tj. dla włókien o stopniu rozciągu technologicznego 4,0x oraz 5,2x.

- Modyfikacja enzymatyczna powierzchni włókna zmienia zarówno jej charakterystykę fizyczną, jak i fizyko-chemiczną. Zmiana budowy morfologicznej przejawia się w subtelnym i równomiernym urzeźbieniu powierzchni włókna oraz we wzroście wskaźnika krystaliczności warstwy powierzchniowej włókien. Zmiana charakterystyki fizyko-chemicznej polega na zwiększeniu hydrofilowości powierzchni włókien.

Zmiana budowy powierzchni włókien po obróbce enzymatycznej nie pociąga za sobą istotnych zmian ich budowy objętościowej.

Zmiana ogólnej charakterystyki powierzchniowej włókien (mikrotopografii i hydrofilowości) odzwierciedla się w sposób bardzo korzystny w zmianie zarówno ich właściwości objętościowych, jak i powierzchniowych.

Włókna modyfikowane enzymatycznie wykazują praktycznie całkowicie ograniczoną skłonność do pillingu w wyrobach.

Włókna modyfikowane enzymatycznie charakteryzują się ograniczoną zdolnością do wiązania brudu olejowego i dużą łatwością jego usuwania, a także w warunkach klimatu normalnego wykazują obniżoną o rząd wielkości elektryczną oporność powierzchniową.

W tym rozdziale monografii (5.13) opisano nowy sposób analizy metodą FTIR, zmian strukturalnych materiałów włókienniczych i zmian powierzchniowych tworzących je włókien pod wpływem czynników zewnętrznych w aspekcie ich oddziaływań alergizujących.

Jednym z czynników alergennych dla człowieka jest specyficzna struktura chemiczna włókien i wytworzonych z nich tkanin, które mogą stanowić wilgotne podłoże do rozwoju mikroorganizmów. Dodatkowo obecność różnych substancji organicznych, ulegających degradacji w atmosferze o podwyższonej temperaturze i wilgotności, intensyfikuje wzrost tych mikroorganizmów.

Doboru czynników zewnętrznych do testów dokonano w oparciu o ocenę mikroklimatu utworzonego w trakcie użytkowania odzieży przez człowieka. Brano pod uwagę oddziaływanie na włókna: wydzielin organizmu ludzkiego o charakterze kwaśnym i alkalicznym w postaci potu i łoju oraz promieniowania UV, obecnego w świetle słonecznym i powodujące częściowe uszkodzenie włókien w postaci pęknięć o rozmiarach rzędu kilkuset mikrometrów, a także zmiany struktury chemicznej warstw powierzchniowych tworzących włókien. Tego rodzaju uszkodzenia włókien sprzyjają rozwojowi roztoczy obecnych w kurzu domowym. Jednym z głównych elementów lokalizacji roztocza kurzu domowego jest odzież, w tym głównie ubrania z włókien wełny. Wykazano, że stężenie alergenów Der p1 jest wysokie i wynosi 15,9 µg/g w próbce 2 mg/g kurzu .

Do badań wykorzystano zarówno włókna białkowe (wełna i jedwab) jak i włókna syntetyczne, takie jak poliakrylonitrylowe otrzymywane metodą rozpuszczalnikową z tiocyjanianu sodu (zamiennik

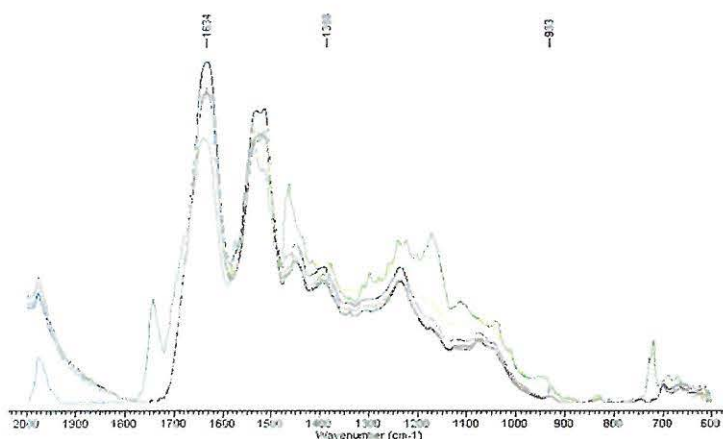
włókna wełny) i poliamidowe (substytut włókien jedwabiu). Materiały włókiennicze wykonane z tych włókien są w bezpośrednim kontakcie z skórą użytkownika (rajstopy, skarpety, bielizna). Charakterystyka wykorzystanych do badań włókien została przedstawiona w tabeli 12.

Rodzaj włókna	Cecha włókna	Grubość
Wełna z owiec górskich	„gładka”	15,5 μm
Wełna z owiec górskich	„póchrpowata”	19,5 μm
Wełna z owiec górskich	„chropowata”	25,8 μm
Nitron	„błysk”	3,3 dtex
Nitron	„półmat”	3,3 dtex
Bulana	„półmat”	3,4 dtex
Poliamid 6	„błysk”	4,3 dtex

Tab.12.
Charakterystyka
badanych włókien

Rozwój roztoczy kurzu domowego badano po modyfikacjach włókien pod wpływem wzmiankowanych czynników, w oparciu o badania stężenia alergenu Der p1. Białko ekstrahowano z próbek włókien po przechowywaniu przez okres 2 miesięcy w warunkach domowych.

Przykładowe wyniki badań dla włókien wełny i poliakrylonitrylowych przedstawiono poniżej na rysunkach 15 i 16. Włókna wełniane o różnych grubościach wykazują wyraźnie różne struktury cząsteczkowe w warstwie powierzchniowej. Cieńsze włókna o grubości 15,5 μm lub 19,5 μm wykazują podobieństwo struktur chemicznych, wynikające z porównywalnych wartości absorpcji pasm absorpcyjnych związanych z grupami peptydowymi charakterystycznymi dla keratyny (rys. 15). Znacznie niższa wartość absorpcji pasma skorelowanego z grupą peptydową tworzywa włókna o grubości 25,8 μm oznacza niższą zawartość keratyny w warstwie powierzchniowej. Wynika to prawdopodobnie z bardziej rozwiniętej warstwy naskórka (większe grubości łuski). Struktura ta zawiera więcej innych substancji chemicznych, niż keratyna, np. lipidy.



Rodzaj modyfikacji	Legenda
Bez modyfikacji	
Pot alkaliczny	
Temp. 37,5°C, wilgotność 65%	
Temp. 37,5°C, wilgotność 25%	
Łój	
Promieniowanie UV 2 sezony	
Pot kwaśny	

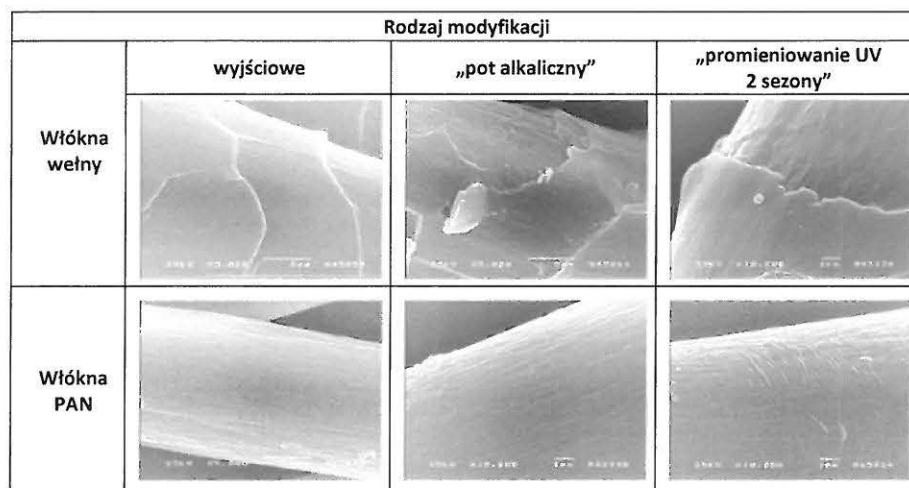
Rys.15. Zbiórce spektrogramy włókien wełny poddanych działaniu czynników zewnętrznych

Wpływ czynników zewnętrznych na depolimeryzację keratyny jest minimalny, co pokazuje małe zróżnicowanie wartości absorpcji A pasm w stosunku do wartości absorpcji pasma absorpcyjnego -CO-NH- we włóknie wyjściowym. Najsilniejszy wpływ na strukturę cząsteczkową keratyny jest wywierany przez modyfikację kwasową potem i ogrzewanie w wilgotności względnej powietrza 65%.

Dla badanych włókien PAN, zmiany struktury cząsteczkowej w warstwie powierzchniowej wiążą się z rozkładem łańcuchów makrocząsteczki, jak wskazano przez zmniejszenie wartości absorpcji pasma absorpcji przy wartości liczby falowej 778 cm^{-1} .

Zmiany w warstwie powierzchniowej włókien poliamidowych zachodzą w charakterystyczny sposób. Największe zmiany budowy powierzchni obserwuje się dla modyfikacji „pot alkaliczny”. Następuje zmniejszenie wartości absorpcji wszystkich testowanych pasm absorpcyjnych w stosunku do pasm dla włókien wyjściowych. Prawdopodobnie następuje silne „wytrawianie” obszarów amorficznych włókna. Z kolei modyfikacja „pot kwaśny” powoduje przebudowę tworzywa krystalicznego na skutek

spęczenia warstwy powierzchniowej włókien. Można także założyć, że następuje przebudowa tworzywa warstwy powierzchniowej pod wpływem ciepła i wilgoci. Przykładowe zdjęcia elektrono-mikroskopowe SEM pokazują zmiany na powierzchni badanych włókien potwierdzając uszkodzenia w wypadku włókien wełny i powstawanie szorstkości w przypadku włókien poliakrylonitrylowych (rys. 16).



Rys. 16. Przykładowe obrazy SEM zmian powierzchni włókien pod wpływem zastosowanych modyfikacji

Badania wykazały, że roztocza kurzu domowego mogą rozwijać się w różnym natężeniu na różnych rodzajach włókien naturalnych i syntetycznych. Zaobserwowano zmniejszenie stężenia alergenu Der p1 dla wszystkich wariantów modyfikacji włókien poliamidowych. Wszystkie występujące uszkodzenia powierzchni po modyfikacji promieniowaniem UV włókien wełny, jedwabiu i poliakrylonitrylowych z reguły sprzyjają rozwojowi roztoczy obecnych w kurzu domowym i prowadzą do potencjalnych oddziaływań alergennym ze skórą człowieka.

Podsumowanie

Analiza budowy włókienniczych materiałów polimerowych metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni daje szerokie możliwości w zakresie badania zarówno zmian ich struktury pod wpływem szeregu czynników jak i dostarcza wiedzy na temat skutków i efektów różnego rodzaju modyfikacji.

Opisane w pracy autorskie przykłady badań różnorodnych włókienniczych materiałów polimerowych wykazały, że metoda spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni jest uniwersalną metodą badawczą służącą ich ocenie w celu:

- Identyfikacji tworzywa włókien, foli czy kształtek zbudowanych z polimerów.
Podstawę takiego stwierdzenia stanowi korelacja pasm absorpcyjnych występujących w widmach IR z grupami chemicznymi pochłaniającymi kwantowo promieniowanie podczerwone. Oznaczając położenie pasm absorpcyjnych na spektrogramach badanego materiału identyfikuje się grupy chemiczne wchodzące w jego skład. Ilość, rodzaj i lokalizacja pasm absorpcyjnych zależy przede wszystkim od budowy chemicznej danej cząsteczki chemicznej (polimeru), jako substancji pochłaniającej promieniowanie IR. Takie postępowanie znalazło zastosowanie w wielu międzynarodowych normach identyfikacyjnych materiałów polimerowych. Wyniki w postaci znormalizowanych bibliotek widm dla trudnych preparatywnie obiektów – włókien, uzupełniają wartość naukową istniejących bibliotek komercyjnych.
- Oceny parametrów fizycznej mikrostruktury włókienniczych materiałów polimerowych takich jak: stopień krystaliczności czy orientacja wewnętrzna, w tym orientacji molekularnej w niekrystalicznej części tworzywa polimerów, orientacji krystalitów oraz całkowitej orientacji tworzywa obiektów.

Do takiego wniosku upoważnia fakt, że niektóre pasma absorpcyjne wykazują uzależnienie od budowy fizycznej substancji pochłaniającej (np. krystaliczności). Stan fizyczny polimeru tworzącego badaną próbę ulega zmianie ze zmianą indukcyjnych oddziaływań sąsiadujących grup chemicznych w makrocząsteczkach polimeru. Dla tej samej budowy chemicznej polimeru, ale różnej zawartości fazy uporządkowanej obserwuje się w widmach absorpcyjnych, w zakresie określonych jego pasm charakterystyczne różnice. Oznaczenie wartości ilorazów absorbancji dla charakterystycznych pasm, prowadzi do wyznaczenia wskaźnika krystaliczności tej fazy.

Widma polimerów powstałe na skutek prześwietlania próbek polimerowych promieniowaniem IR liniowo spolaryzowanym (dla kierunku drgania fali równoległego i dla kierunku prostopadłego do osi prób) umożliwia wyznaczenie wskaźników orientacji wyżej wymienionych jego rodzajów. Zjawisko dichroizmu charakterystycznych pasm absorpcyjnych pozwala na ocenę uporządkowania w określonym kierunku grup chemicznych w materiałach polimerowych poprzez wyznaczenie odpowiednich wskaźników orientacji, w tym funkcji orientacji tworzywa polimerowego.

- Oceny efektów starzenia włókienniczych materiałów polimerowych.
Efekty starzenia materiałów w zakresie budowy cząsteczkowej i nad-cząsteczkowej, są obserwowane w widmach FTIR w postaci zmian wielkości charakterystycznych pasm absorpcyjnych lub powstawaniu nowych. Z reguły procesy symulowanego starzenia powodują zmiany stopnia polimeryzacji makrocząsteczek, zawartości fazy krystalicznej lub powodują transformację krystalograficzną, które widoczne są w widmach promieniowania podczerwonego materiałów wyjściowych i po procesie starzenia.
- Oceny zmian budowy powierzchniowej włókien na skutek działania czynników fizycznych, chemicznych czy biochemicznych oraz analizy rodzaju i ilości substancji nanoszonych na powierzchnię włókien w procesie ich modyfikacji.

Opisane w pracy przykłady badań różnorodnych postaciowo i tworzywowo włókienniczych materiałów polimerowych, potwierdzają słuszność przedstawionej na wstępie tezy, iż metoda spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni jest uniwersalną metodą badawczą służącą ocenie i charakterystyce ich budowy na różnych poziomach i w różnych jej aspektach, przy zachowaniu odpowiednio dobranych procedur metodyki pomiaru i preparatyki.

Przedstawione przez autora nowe sposoby wykorzystania metody FTIR w postaci odpowiednio dobranej metodyki badań i procedur badawczych, klasycznych i nowoczesnych włókienniczych materiałów polimerowych, stanowią dobrą bazę wiedzy, służącą do wyznaczania i charakteryzowania parametrów budowy molekularnej i nadmolekularnej w postaci przypisanych wskaźników, determinujących ich właściwości użytkowe.

Wyniki zawarte w niniejszym opracowaniu stanowią kompendium użytecznej wiedzy do wykorzystania w laboratoriach naukowych i działach kontroli jakości zakładów przy produkcji, zarówno tradycyjnych jak i innowacyjnych wyrobów włókienniczych o nowych właściwościach użytkowych.

Suby

II. Wykaz innych (nie wchodzących w skład osiągnięcia wymienionego w pkt I) opublikowanych prac naukowych oraz wskaźniki dokonań naukowych

A) Autorstwo lub współautorstwo publikacji naukowych w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports

Jestem współautorem **14** artykułów w czasopismach znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports*, a **10** opublikowanych po uzyskaniu przeze mnie stopnia doktora nauk technicznych (znajdujących się w Bazie Scopus).

Wykaz publikacji naukowych w czasopismach znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports* podałem w Załączniku 5, pozycje 1÷11.

Wykaz innych artykułów promujących projekt CLO-2IN-TEX podałem w Załączniku 5d, pozycje 1÷4.

B) Udzielone patenty międzynarodowe i krajowe

2014 r. Zgłoszenie patentowe krajowe: Nr P 4007799, Sposób polepszenia własności użytkowych włókienniczych materiałów balistycznych, Praca zbiorowa, ITB Moratex, Politechnika Łódzka, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

C) Monografie, publikacje naukowe w czasopismach międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujące się w bazie

Jestem autorem **1 monografii** (Załącznik 5e), współautorem **3 rozdziałów** w monografii w tym 1 rozdział w języku angielskim (Załącznik 5, poz. 14 ÷ 16), oraz **2 publikacji w czasopismach** innych niż znajdujące się w bazie *Journal Citation Reports* (Załącznik 5, poz. 12 ÷ 13). Monografia oraz rozdziały w monografiach zostały opublikowane po uzyskaniu przeze mnie stopnia doktora nauk technicznych.

D) Opracowania zbiorowe, katalogi zbiorów, dokumentacja prac badawczych, ekspertyz

Dane dotyczą okresu po uzyskaniu przeze mnie stopnia doktora nauk technicznych.

Jestem współautorem 9 dokumentacji prac badawczych. Wykaz dokumentacji (zał.5 poz.17÷25) oraz ekspertyz (zał.5 poz.26÷27) oraz bazy danych w postaci biblioteki widm (zał.5 poz.28) przedstawiłem wraz z określonym udziałem w ich opracowaniu.

E) Kierowanie międzynarodowymi lub krajowymi projektami badawczymi lub udział w takich projektach

Uczestniczyłem, jako wykonawca w realizacji **2 międzynarodowych projektów badawczych** oraz **8 projektów krajowych, 1 projektu kluczowego oraz 1 projektu inwestycyjnego**

Projekty międzynarodowe:

- INTELTEX - NMP2-CT-2006-026626 „Intelligent multi-reactive textiles integrating nano-filler based on CPC-fibres”, 2006-2010, **wykonawca**.
- LIDWINE - NMP2-CT-2006-026741 “Multifunctionalized medical textiles for wound (e.g. decubitus) prevention and simulation of wound healing”, 2006-2010, **wykonawca**.

Projekty krajowe:

- Badanie struktury włókien bioaktywnych błon chitozanowych oraz krwioobiegowych protez naczyniowych, nr 301309101/p2, 1993-1995, - **wykonawca**.
- Badania włókien i błon chitozanowych” nr 3TO9B100 09, 1995-1998, **wykonawca**.
- Analiza zjawiska fibrylizacji włókien celulozowych nowej generacji jako przesłanka do optymalizowania właściwości tekstyliów z ich udziałem”, nr 3TO9B07316, 1999-2000, - **wykonawca**
- Ocena jakości wszczepiennych materiałów medycznych z włókien poliestrowych pod kątem ich trwałości użytkowej”, nr 4T08E00622, 2001-2002 – **wykonawca**.
- projekt NCN Biodegradowalne implanty kostne , 2011/2012 –**wykonawca**.
- projekt NCN - Ultralekkie implanty do zaopatrywania przepuklin -**wykonawca**, 2011/2012
- projekt NCBiR - PBS - Bioakod - Bioaktywna odzież o właściwościach leczniczo-pielęgnacyjnych, 2012 - **wykonawca**
- Projekt NCN - Badania nad nową generacją rusztowań (scaffold) ze zmodyfikowanego nano-i mikrofibrylarnego kolagenu w aspekcie naprawy Centralnego Układu Nerwowego, 2015 - **wykonawca**,

Projekt kluczowy:

- Biogratex – Biodegradowalne wyroby włókniste - nr POIG 01.03.01-10-007/08, **wykonawca**.

Projekt inwestycyjny:

- CLO-2IN-TEX – „Rozwój infrastruktury badawczej innowacyjnych technik i technologii przemysłu tekstylnego odzieżowego” - nr POIG 02.01.00-10-195/09, **wykonawca**, dział promocji projektu

F) Wygłoszenie referatów na międzynarodowych i krajowych konferencjach tematycznych

Ogółem jestem autorem lub współautorem **18 referatów** wygłoszonych podczas międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych:

- **12** referatów wygłoszonych na konferencjach międzynarodowych,
- **6** referatów wygłoszonych na krajowych konferencjach naukowych (wygłoszone w języku polskim).

Wykaz referatów przedstawionych podczas międzynarodowych i krajowych konferencji naukowych przedstawiłem w Załączniku 5, pozycje 29 ÷ 46.

G) Międzynarodowe lub krajowe nagrody za działalność naukową

- **złoty medal** podczas Międzynarodowego Międzynarodowym Salonie wynalazczości "CONCOURS - LEPINE" za "Sposób wytwarzania kompozytowych wysokoporowatych włókien z dibutyrylochityny", - nagroda zbiorowa, Paryż, Francja, 2014
- **srebrny medal** podczas The Belgian and International Trade Fair for Technological Innovation za "The method for improving utility properties of ballistic textiles. Hybrid ballistic system" - nagroda zbiorowa, listopad 2014 r.,