

POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA WYDZIAŁ INŻYNIERII MECHANICZNEJ I ENERGETYKI



DYSCYPLINA: INŻYNIERIA MECHANICZNA

ROZPRAWA DOKTORSKA

OCENA WPŁYWU TECHNOLOGII WYTWARZANIA KOMPOZYTÓW KOLAGENOWYCH MODYFIKOWANYCH STRUKTURAMI WĘGLOWYMI NA ICH WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE

ASSESSMENT OF THE IMPACT OF THE TECHNOLOGY OF MANUFACTURING COLLAGEN COMPOSITES MODIFIED WITH CARBON STRUCTURES ON THEIR UTILITY PROPERTIES

mgr inż. Jacek Kalisz

Promotor: dr hab. inż. Iwona Michalska-Pożoga prof. PK Promotor pomocniczy: dr n. tech., lek. med. Katarzyna Mitura

Koszalin, 2024

Praca powstała przy projekcie Narodowego Centrum Badań i Rozwoju złożonego w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014- 2020 działanie 4.1/poddziałanie 4.1.4 "Projekty aplikacyjne". Tytuł projektu to: "Opracowanie opatrunku wchłanianego na bazie aktywnego tropokolagenu egzogennego ze skór rybich z dodatkiem zmodyfikowanych nanoproszków węgla" Numer wniosku: POIR.04.01.04-00-0077/20. Jest jednak autonomiczną pracą i nie polega pod rozliczenie projektu.

WPROWADZENIE		
ROZDZIAŁ	I	7
POLIMERY	NATURALNE	
1.1	Przetwarzanie i zastosowanie polimerów naturalnych	8
1.2	Degradacja polimerów naturalnych	9
ROZDZIAŁ	П	12
CHARAKT	ERYSTYKA POLILAKTYDU (PLA)	
2.1	Budowa i synteza polilaktydu (PLA)	12
2.2	Właściwości polilaktydu (PLA)	14
ROZDZIAŁ	III	17
CHARAKT	ERYSTYKA KOLAGENU	
3.1	Kolagen pozyskany ze środowiska wodnego	18
3.2	Charakterystyka techniki sieciowania kolagenu	18
3.3	Zastosowanie kolagenu jako biomateriału	19
ROZDZIAŁ	IV	21
CHARAKT	ERYSTYKA DIAMENTU	
4.1	Otrzymywanie diamentów w nanoskali	21
4.2	Zastosowanie nanodiamentów	25
ROZDZIAŁ	V	26
CHARAKT	ERYSTYKA NANOWŁÓKIEN	
5.1	Elektroprzędzenie jak metoda wytwarzania nanowłókien	26
5.2	Charakterystyka parametrów wpływających na właściwości otrzymywanych nanowłókie	n. 27
5.2.1	Parametry procesu przędzenia wpływające na właściwości włókien	27
5.2.2	Właściwości emulsji przędzalniczej wpływające na właściwości włókien	29
5.2.3	Warunki otoczenia procesu elektroprzędzenia	31
5.5	Pozostałe metody wytwarzania nanowiokien	31
ROZDZIAŁ		34
PROBLEMA		
6.1	Wnioski z analizy literatury	34
6.2	Cel rozprawy	35
6.3 6.4	Hipotezy rozprawy	35
		55 77
KUZDZIAŁ		37
WARUNKI	I PROGRAM BADAN	
7.1	Charakterystyka materiału badawczego	37
/.1.1 7.2	Surowce wykorzystane do wytworzenia nanowłokien kompozytowych	38 15
7.2	Charan badan Program badan	43 17
7.3	Badania właściwości mechanicznych	47 47
7.3.2	Badania właściwości strukturalnych	48
7.3.3	Badania właściwości fizycznych - filtracja	52

ROZD	ZIAŁ VIII
8.	PROCES WYTWORZENIA NANOWŁÓKIEN KOMPOZYTOWYCH 56
ROZD	ZIAŁ IX
9.	ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ 59
9.1	Badania właściwości mechanicznych
9.1.	1 Wpływ kolagenu oraz kolagenu zmodyfikowanego proszkami diamentowymi na właściwości
	mechaniczne wytworzonych nanowłókien 59
9.1.	2 Wpływ zmian wilgotności powietrza w komorze urządzenia na właściwości mechaniczne
	nanowłókien kompozytowych 66
9.1.	3 Wpływ zmian wartości prędkości przesuwu podłoża na właściwości mechaniczne nanowłókien
	kompozytowych72
9.2	Badania strukturalne78
9.2.	1 Ocena struktury przy wykorzystaniu mikroskopii elektronowej
9.2.	2 Ocena struktury przy wykorzystaniu mikroskopii konfokalnej 83
9.2.	3 Spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FTIR) 87
9.3	Badania właściwości fizycznych (filtracja)93
9.3.	1 Wpływ procesu filtracji na właściwości fizyko-chemiczne otrzymanych filtratów
9.3.	2 Wpływ procesów rewitalizacyjnych na zdolności filtracyjne filtrów wykonanych z nanowłókien kompozytowych
9.3.	3 Wpływ procesu filtracji i procesów rewitalizacyjnych na czystość mikrobiologiczną filtratów
9.3.	4 Wpływ rewitalizacji na stan filtra
ROZD	ZIAŁ X 109
PODSU	UMOWANIE I WNIOSKI
10.1	1 Podsumowanie
10.2	2 Wnioski
10.3	3 Kierunki dalszych badań 111
LITER	ATURA
SPIS R	XYSUNKÓW
SPIS T	'ABEL
STRES	SZCZENIE
SUMM	IARY 124

WYKAZ SYMBOLI I AKRONIMÓW

SYMBOLE

Ra	_	średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości [μm],		
Rz	_	wysokość profilu chropowatości [µm],		
E	_	moduł sprężystości – Younga [MPa],		
Rm	_	wytrzymałość na rozciąganie [MPa],		
3	_	wydłużenie względne przy maksymalnej sile [%]		
AKRONIMY				
PLA	_	Polilaktyd, poli (kwas mlekowy), z ang. polylactic acid		
ND	_	Nanoproszki diamentowe		
PLA-kolagen	_	Nanowłókna kompozytowe, powstałe w wyniku połączenia polilaktydu i kolagenu		
PLA-kolagen-ND	-	Nanowłókna kompozytowe, powstałe w wyniku połączenia polilaktydu, kolagenu i nanoproszków diamentowych		
REF1	-	Nanowłókna PLA- wytworzone przy 20% wilgotności powietrza oraz przy wartości prędkości przesuwu podłoża o wartości 15 mm/s		
REF2	_	Nanowłókna kompozytowe PLA-kolagen wytworzone przy 20% wilgotności powietrza oraz przy wartości prędkości przesuwu podłoża o wartości 15 mm/s		
D2	_	Nanowłókna kompozytowe PLA-kolagen-ND- wytworzone przy 15% wilgotności powietrza oraz przy wartości prędkości przesuwu podłoża o wartości 15 mm/s		
D3	_	Nanowłókna kompozytowe PLA-kolagen-ND- wytworzone przy 25% wilgotności powietrza oraz przy wartości prędkości przesuwu podłoża o wartości 15 mm/s		
D4	_	Nanowłókna kompozytowe PLA-kolagen-ND- wytworzone przy 20% wilgotności powietrza oraz przy wartości prędkości przesuwu podłoża o wartości 10 mm/s		
D5	_	Nanowłókna kompozytowe PLA-kolagen-ND- wytworzone przy 20% wilgotności powietrza oraz przy wartości prędkości przesuwu podłoża o wartości 20 mm/s		
RLU	_	Relatywne jednostki świetlne (ang. ang. Relative Light Units)		
NTU	_	Nefelometryczna jednostka mętności. (ang. nephelometric turbidity unit)		
AGD	_	Artykuły gospodarstwa domowego		
CBN	_	Regularny azotek boru (ang. Cubic Boron Nitride)		
CPS	_	Czynna powierzchnia ściernicy		
SGP	_	Struktura geometryczna powierzchni		

WPROWADZENIE

Poszukiwanie nowych materiałów, albo znalezienie nowych zastosowań dla już istniejących, stało jednym z głównych zainteresowań naukowców. W dobie szybko rozwijającej się technologii i potrzeb rynkowych, właściwości materiały konwencjonalne stały się niewystarczające. Presja wywierana przez społeczeństwo na zrównoważony rozwój, zwróciła uwagę na wykorzystanie zasobów odnawialnych lub nie mających negatywnego wpływu na środowisko.

Polimery naturalne, nazywane również biopolimerami, pozyskiwane są ze środowiska naturalnego i doskonale wpisują się w ten trend. Surowcami, do ich wytworzenia, może być zarówno biomasa, jak i odpady poprodukcyjne (kości, skóry np. ryb). Jednym z szerzej stosowanych polimerem naturalnym pozyskiwanym z roślin jest polilaktyd. W przypadku tkanek zwierzęcych jest to natomiast kolagen. Zastosowanie nowoczesnych technik przetwarzania, pozwala na zaprojektowanie właściwości otrzymanych materiałów. Jedną z nich jest elektroprzędzenie, które pozwala na wytwarzanie włókien o średnicach w skali mikro. W niniejszej pracy przedstawiono badania, które poszerzają wiedzę dotyczącą polimerowych nanowłókien kompozytowych wytwarzanych przy użyciu techniki elektroprzędzenia.

Praca swoim zakresem obejmuje ogólną charakterystykę polimerów naturalnym (rozdział I) z uwzględnieniem ich przetwarzania i zastosowania. Następnie scharakteryzowano wykorzystane polimery naturalne: polilaktyd (rozdział II) oraz kolagen (rozdział III). Zawarto w nich informację o ich budowie i właściwościach. Nanoproszki diamentowe, wykorzystane jako wzmocnienie, scharakteryzowano w rozdziale IV. W ostatnim rozdziale części teoretycznej zawarto informację dotyczącą nanowłókien, skupiając się na metodzie ich wywarzania. W drugiej części pracy (badawczej) przedstawiono, problematykę rozprawy (rozdział VI) zawierającą wnioski z literatury, cele rozprawy hipotezy oraz zakres i problem badawczy. Następnie dokonano opisu warunków i program badań (rozdział VII), w którym dokonano charakterystyki materiału badawczego, wraz z wykorzystanymi surowcami do jego wytworzenia. Scharakteryzowano również stanowisko badawcze. W rozdziale VIII przybliżono wykorzystany proces do wytworzenia nanowłókien kompozytowych. Rozdział IX zawiera analizę wyników przeprowadzonych badań, które zostały podzielne na badania właściwości mechanicznych (podrozdział 9.1), badania strukturalne (podrozdział 9.2) oraz fizycznych (podrozdział 9.3). W rozdziale Х przedstawiono badań wnioski z przeprowadzonych badań. Przedstawione wyniki badań wskazują, że jest możliwe wytworzenie nanowłókien kompozytowych, stosując technike elektroprzędzenia. Wykorzystane nanoproszki diamentowe, znacznym stopniu poprawiają właściwości mechaniczne (wzrostu modułu Younga) otrzymanych kompozytów, co może spowodować zwiększenie się zainteresowania tego typu kompozytami.

ROZDZIAŁ I

POLIMERY NATURALNE

Polimery to organiczne związki wielkocząsteczkowe, o dużej masie cząsteczkowej, zbudowane z wielu powtarzających się elementów nazywanych merami. Polimery naturalne, nazywane są również biopolimerami, wytwarzane są przez organizmy żywe i otrzymywane są poprzez ekstrakcję z ich naturalnej postaci (na przykład celuloza), ale również wytwarzane w procesach biologicznych, takim jak synteza lub fermentacja. Większość polimerów naturalnych to polimery kondensacyjne, czyli takie które powstają w wyniku łączenia się jednostek monomerowych. Polimery utworzone przez bezpośrednie łączenie się poszczególnych jednostek monomeru, lecz bez żadnych produktów ubocznych, to tak zwane polimery addycyjne. Nacisk społeczeństwa do stosowania polityki przyjaznej dla środowiska, spowodowało, że polimery naturalne zyskują na popularności, jako obiecująca alternatywa dla tworzyw syntetycznych. W ostatnich latach wiele uwagi poświęcono badaniom nad zastapieniem tworzyw polimerowych naftowej, biopolimerami na bazie ropy o konkurencyjnych właściwościach mechanicznych (Shen i inni, 2009; Shen i inni, 2010; Meeks i inni, 2015; Hottle i inni, 2017).

Polimery naturalne można podzielić według wielu kryteriów. Na rys 1.1 przedstawiono klasyfikacja polimerów ze względu na strukturę, uwzględniając źródło ich pochodzenia (Olatunji (ed.), 2015; Kaushik i inni, 2016,).



Rys. 1.1. Podział polimerów naturalnych ze względu na ich strukturę (na podstawie Kaushik i inni, 2016)

Polisacharydy to połączone wiązaniami octowymi homopolimery glukozy lub aminocukrów. Pod względem funkcji możemy podzielić je na trzy główne typy: polisacharydy magazynujące, polisacharydy strukturalne oraz polisacharydy w postaci żelowej. Do grupy polisacharydów magazynujących zaliczamy skrobię i glikogen. Najliczniejszymi przedstawicielami polisacharydów strukturalnych jest chityna i celuloza (Pérez, 2005). Natomiast przedstawicielem ostatniej grupy jest kwas alginowy (Yui, 2005). Ogólne właściwości polisacharydów zależą od zawartych w nim monomerów, jak również od ich orientacji w strukturze polimeru. Wiele polisacharydów wykazuje nieregularne właściwości w przeciwieństwie do syntetycznych polimerów, co sprawia, że ich klasyfikacja i charakterystyka jest trudna (Kajiwara, 1998).

Białka składają się przeważnie z połączonych ze sobą z grup aminokwasów za pomocą wiązań amidowych, znanymi również peptydowymi. Możemy klasyfikować je biorąc pod uwagę ich kształt, wielkość, rozpuszczalność, skład oraz ich funkcję. Przykładowym podziałem białek ze względu na kształt i wielkość są białka globularne i włókniste. Enzymy i hormony to przedstawiciele białek globularnych. Natomiast białka włókniste występują w tkankach strukturalnych, takich jak włosy, paznokcie i skóra. Klasyfikacja białek podstawie ich rozpuszczalności dzieli je na proste, złożone i pochodne. Białka proste w wyniku hydrolizy wytwarzają tylko aminokwasy. Białka złożone, lub też sprzężone, składają się białek prostych oraz grup prostetycznych. Natomiast w przypadku białek pochodnych mamy do czynienia z białkami pochodzącymi z całkowitej lub częściowej kwaśnej hydrolizy alkalicznej lub enzymatycznej. Białka możemy również podzielić ze względu na pełnioną przez nie funkcje. Wydzielamy białka katalityczne, regulacyjne, magazynujące, transportowe, toksyczne, egzotyczne, kurczliwe czy też strukturalne. Najczęściej stosowanymi białkami są fibroina jedwabiu, kolagen, żelatyna, kazeina, gluten pszenny oraz białko sojowe (Kulkarni i inni, 2012; Szpetnar, 2014).

1.1 Przetwarzanie i zastosowanie polimerów naturalnych

Przetwórstwo tworzyw polimerowych to wszystkie działania i zjawiska fizyczne, chemiczne i geometryczne, dzięki którym polimer zmienia się w gotowy wyrób lub półprodukt o żądanych właściwościach użytkowych. Przetwórstwo tworzyw możemy podzielić na trzy etapy: wstępny, zasadniczy i wykańczający. W pierwszym otrzymujemy tworzywo do przetwórstwa i formowanie wstępne półproduktów (np. granulat). Wykorzystuje się przy tym różne techniki np. wytłaczania lub walcowania. Następnie, za pomocą metod przetwórstwa fizyczno-chemicznego II rodzaju takich jak np. wytłaczanie, wtryskiwanie lub odlewanie itp., przeprowadzany jest etap zasadniczy przetwórstwa, w którym wytwarzane są gotowe produkty o pożądanej geometrii do różnych zastosowań W razie konieczności i w zależności od

zastosowanej metody w etapie drugim produkt gotowy może być poddany obróbce wykańczającej. (Kulshreshtha, 2002; Cazacu i Popa, 2004).

Tworzenie różnych mieszanin i kompozytów z tworzyw polimerowych, ma na celu zmianę ich właściwości i poszerzenie obszaru ich zastosowań. W przypadku mieszanek polimerowych, kluczowym aspektem jest ich kompatybilność. Polega ona na uzyskaniu jednofazowych mieszanek, w których nie można zdefiniować osobnych faz. W kompozytach, polimery mogą pełnić zarówno funkcję osnowy jak i wzmocnienia. Kompozyty oparte na polimerach naturalnych cieszą się coraz większym zainteresowaniem. Warto zauważyć, że występują one powszechnie w otaczającym nas środowisku (np. drewno) (Kulshreshtha, 2002; Cazacu i Popa, 2004).

Polimery naturalne są materiałami szeroko wykorzystywanymi na świecie. W porównaniu do polimerów syntetycznych cechują się nietoksycznościa, biodegradowalnościa i neutralnym wpływem na środowisko. Wytwarzane są one z występujące w przyrodzie polisacharydów (np. skrobia, chityna), oraz białek (np. soja, kolagen), które pozyskiwane są z roślin i zwierząt. W przemyśle spożywczym, wykorzystujemy je do tworzenia i stabilizacji struktury żywności. Pełnią one między innymi funkcje żelujące, stabilizujące, czy też zagęszczające. Polimery naturalne stosowane są również w inżynierii. Jednym z takich zastosowań jest ich wykorzystanie do produkcji płynów wiertniczych. Oprócz odprowadzania ciepła, mogą również pełnić funkcje smarujące czy przeciwkorozyjne. Zrównoważona gospodarka spowodowała polimery naturalne stały się idealnymi kandydatami do produkcji biodegradowalnych materiałów np. opakowaniowych. Polimery to także odnawiane źródło energii, w postaci biomasy, która można przekształcić w energie elektryczną, badź cieplną. Polimery naturalne wykorzystujemy również do produkcji biopaliw. Nie można również zapominać o ich biokompatybilności i porowatości. W przypadku biomedycyny, znajdują one zastosowanie w inżynierii tkankowej, naprawie/wymianie kości lub zębów oraz w systemach dostarczania leków. Ten szeroki obszar zastosowań jest wynikiem ich znacznej wszechstronności pozwalającej na spełnienie kryteriów i wymogów materiałowych (np. chemię materiału, energię powierzchniową, szybkość degradacji i rozpuszczalność). (Hutmacher, 2001; Roether i inni, 2002; Dhandayuthapani i inni, 2011; Zhang i inni, 2015; Olatunji (ed.), 2015).

1.2 Degradacja polimerów naturalnych

Degradacja to nieodwracalne i wieloetapowe zjawisko, polegające na biochemicznym rozpadzie związków organicznych do związków prostych (np. CO₂, H₂O, CH₄). Rozkład polimerów, czyli podział łańcucha polimerowego do monomerów, uzależniony jest od wielu czynników. Wpływa na niego również budowa i właściwości samego polimeru takie jak budowa chemiczna, masa molowa, krystaliczność, właściwości termiczne, czy też jego historia procesowa i zanieczyszczenia. Pod wpływem procesów degradacji materiały tracą nie tylko

swoje właściwości użytkowe, ale zmianom ulegają również właściwości chemiczne materiału. Na poniższym schemacie (rys. 1.2) przedstawiono relacje pomiędzy polimeryzacją, depolimeryzacją, a degradacją (Rabek, 2008; Shah i inni, 2008; Vohlídal, 2020).

 $monomer \xrightarrow[depolimeryzacja]{polimeryzacja} polimer \xrightarrow[procesy nieodwracalne]{korozja, starzenie, degradacja} związki proste$

Rys. 1.2. Schemat obrazujący związek między polimeryzacją, depolimeryzacją i degradacją (na podstawie Vohlídal, 2020)

Warto zauważyć, że proces degradacji jest zwykle zjawiskiem niepożądanym to jednak w niektórych przypadkach jest przydatny. Kontrolowana degradacja polimeru może poprawić przetwarzalność polimeru czy mieć wydźwięk ekologiczny (recykling lub naturalny rozkład odpadu). Wyróżniamy dwie drogi rozpadu polimerów: abiotyczną i biotyczną. W przypadku tej pierwszej możemy wyróżnić się trzy główne czynniki powodujące degradację materiałów polimerowych (tabela 1.1) to:

- promieniowanie słoneczne,
- utlenianie,
- temperatura.

Pod wpływem promieniowania słonecznego (fotodegradacja) rozpad makrocząsteczek następuje pod wpływem UV która, wpływa na rozerwanie wiązań chemicznych. Polimery są przeważnie najbardziej wrażliwe na zakres światła ultrafioletowego. Degradacja utleniająca zachodzi już podczas produkcji i postępuje w trakcie użytkowania materiału. W przypadku wywołanej temperatura następuje przyspieszenie wtórnych degradacji procesów fotochemicznych oraz utleniania zanieczyszczeń wysypujących w materiale (Rivaton i inni, 2005; Krzan i inni, 2006; Rabek, 2008; Vohlídal, 2020).

Czynniki	Fotodegradacja	Degradacja termooksydacyjna	Biodegradacja
Czynnik aktywny	Światło UV lub promieniowanie wysokoenergetyczne	Ciepło i tlen	Czynniki mikrobiologiczne
Zapotrzebowanie na ciepło	Nie wymagane	Temperatura wyższa niż temperatura otoczenia	Nie wymagane
Szybkość degradacji	Inicjacja jest powolna. Ale propagacja jest szybka	Szybka	Umiarkowana
Wpływ na środowisko	Przyjazny, jeśli nie jest stosowane promieniowanie wysokoenergetyczne	Niedopuszczalny dla środowiska	Przyjazny
Ogólna akceptacja	Dopuszczalna, ale kosztowna	Nie do przyjęcia	Tania i bardzo akceptowalna

Tabela 1.1.Degradacja polimerów (na podstawie Shah i inni, 2008)

Zjawisko biodegradacji poprzedzane jest przeważnie degradacją abiotyczną. Mniejsze fragmenty polimeru posiadają zdolność do przechodzenia przez błony komórkowe. W komórkach drobnoustrojów poddane są działalności enzymów komórkowe, prowadząc do ich rozpadu (biodegradacja). Nie jest to jednak warunek konieczny, ponieważ niektóre ze znanych nam drobnoustrojów są w stanie wydzielać enzymy zewnątrzkomórkowe. Kluczowym aspektem w procesie degradacji jest powierzchnia, na którą oddziałują poszczególne czynniki. W większości przypadków proces degradacji rozpoczyna się na powierzchni polimeru, która jest odsłonięta i podatna na oddziaływanie czynników chemicznych lub enzymatycznych. Materiały o wyższym stosunku powierzchni do obojętności degradują szybciej. Pierwszymi wizualnymi efektami degradacji polimeru są najczęściej zmiany barwy, czy też spękania na jego powierzchni. Taka zdefektowana powierzchnia udostępnia wnętrze tworzywa do dalszej degradacji, co ostatecznie prowadzi do rozpadu (Rivaton i inni, 2005; Krzan i inni, 2006; Shah i inni, 2008; Rabek, 2008; Vohlídal, 2020).

ROZDZIAŁ II

CHARAKTERYSTYKA POLILAKTYDU (PLA)

Kwas polimlekowy (PLA) jest poliestrem pochodzącym w 100% z zasobów odnawialnych, np. mąki kukurydzianej lub buraków cukrowych, więc wpisuje się w nowe trendy. Monomer do wytworzenia PLA powstaje w wyniku konwersji cukrów ze źródeł roślinnych za pomocą fermentacji bakteryjnej bądź procesu petrochemicznego. Początkowo PLA nie było popularne, ze względu na wysoki koszt produkcji, w porównaniu do tworzyw polimerowych wytworzonych na bazie ropy naftowej. Aktualnie nie tylko ze względu na swoją biodegradowalność, ale również niski koszt produkcji, przyciągnął uwagę przemysłu i medycyny (Kricheldorf i inni, 1992; Lehermeier i inni, 2001; Auras i inni, 2004; Gupta i inni, 2007; Rabek, 2008; Maharana i inni, 2008; Tawakkal i inni, 2014).

2.1 Budowa i synteza polilaktydu (PLA)

Właściwości PLA są silnie skorelowane z jego strukturą, stopnieniem krystaliczności oraz kształtem elementarnej komórki sieci przestrzennej. Jego stereochemiczne postacie warunkują jego zdolność do krystalizacji. Wyróżniamy ich trzy podstawowe formy, które zostały przedstawione na rys 2.1. Izomer L (+) obraca płaszczyznę światła spolaryzowanego zgodnie z ruchem wskazówek zegara, natomiast izomer D (-) obraca ją w przeciwną stronę.



Rys. 2.1. Stereoformy kwasu mlekowego (na podstawie Södergård inni, 2002)

W przypadku równomolowej mieszaniny tych dwóch izomerów otrzymujemy nieaktywną optycznie formę (mezo-Laktyd). Końcowe właściwości polimeru są ściśle skorelowane z jego składem stereochemicznym monomerów laktydowych. Poli(L-laktyd) oraz poli(D-laktyd) to polimery izotaktyczne, natomiast poli(mezo-laktyd) jest syndiotaktyczny. Laktyd kwasu mlekowego jest związkiem występującym naturalnie w przyrodzie, gdzie jest wytwarzany przez zwierzęta, rośliny, a nawet mikroorganizmy. Wykorzystując półprodukty pochodzące ze źródeł odnawialnych lub z syntetycznych, pochodzących z węgla, jesteśmy wstanie przeprowadzić ich syntezę. Miejsce pochodzenia PLA jest skorelowane z jego odmianą

W organizmach zwierzęcych występuje tylko Izomer L (+), natomiast bakterie są w stanie produkować oba stereoizomery (Kricheldorf i inni, 1992; Lehermeier i inni, 2001; Gupta i inni, 2007; Rabek, 2008; Maharana i inni, 2008; Chen i inni, 2013).

Mimo, że kwas polimlekowy można otrzymać na wiele sposobów, jego synteza nie jest prosta ani łatwa do przeprowadzenia. Czynnikiem decydującym o typie otrzymanego surowca jest jego metoda wytwarzania. Wykorzystanie metod petrochemicznych pozwala na otrzymanie mieszaniny dwóch izomerów w stosunku 1:1. Natomiast w przypadku, bardziej przyjaznego dla środowiska, zjawiska fermentacji uzyskujemy znaczną przewagę kwasu L-mlekowego (ponad 99% udziału) nad formą D (-). Fermentacyjne wytwarzanie kwasu mlekowego przeprowadzane jest głównie przez grupę bakterii kwasu mlekowego zdolnych do przekształcania heksoz w kwas mlekowy. Kwas mlekowy może być również wytwarzany przez inne bakterie, grzyby czy też drożdże. Fermentację można prowadzić okresowo lub w procesach ciągłych, jednakże fermentacja ciągła jest wydajniejsza. Ważnymi parametrami procesu fermentacji są wartość takie jak pH, temperatura, środowisko, czy nawet proces mieszania. Otrzymany w taki sposób kwas mlekowy musi następnie zostać oczyszczony, aby nadawał się do polimeryzacji (Kricheldorf i inni, 1992; Södergård i inni; 2002; Garlotta, 2002; Henton i inni, 2005; Gupta i inni, 2007; Rabek, 2008).

Do wytwarzania PLA stosowane są przeważnie dwie podstawowe metody, których uproszczony schemat przedstawiono na rys. 2.2. Wykorzystując metodę bezpośredniej kondensacji kwasu mlekowego otrzymujemy wyłącznie polimery o niskiej masie cząsteczkowej. Spowodowane jest to zawartością wody i zanieczyszczeń w produkcie końcowym. Tworzywa te zazwyczaj posiadają również gorsze właściwości mechaniczne.



Rys. 2.2. Schemat procesu wytwarzania polilaktydu (na podstawie Södergård inni, 2002)

Konieczność przeprowadzenia kolejnych procesów w celu uzyskania PLA o dużej masie cząsteczkowej, to główna wada tej metody. Obecnie komercyjne wytwarzanie PLA zwykle obejmuje polimeryzację z otwarciem pierścienia laktydu. Pozwala ono na otrzymanie PLA o dużej masie cząsteczkowej. Proces polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROP) cyklicznego dimeru kwasu mlekowego – laktydu, przebiega przy udziale obecności katalizatora. W wyniku zastosowania tej metody otrzymywane są polimery o wysokich masach molowych, założonym ciężarze cząsteczkowym z relatywnie niewielkim rozrzutem ich mas cząsteczkowych (Södergård i inni; 2002; Kim i inni, 2002; Baśko i inni, 2006; Masutani, 2014; Hu i inni, 2016).

2.2 Właściwości polilaktydu (PLA)

Właściwości polilaktydu są w dużej mierze zależne od składu stereochemicznego jego merów oraz ich ułożenia wzdłuż łańcucha głównego. Temperatura topnienia i stopień krystaliczności PLA zależą od jego masy molowej, historii termicznej oraz czystości samego polimeru. Właściwości reologiczne PLA, podobnie jak w przypadku polimerów termoplastycznych, przy niskich szybkościach ścinania wykazują zachowanie charakterystyczne dla cieczy newtonowskich. Czysty PLA, pod względem enancjomerycznym, to półkrystaliczny polimer. Charakteryzuje się temperaturą zeszklenia (Tg) w okolicy 55°C, a jego temperatura topnienia (Tm) to około 180°C. Pod względem właściwości termicznych mieszaniny równomolowe czystego poli(L-laktydu) i poli(D-laktydu) charakteryzują się wyższą temperaturę topnienia oraz lepszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu do tworzyw wykonanych z czystego poli(L-laktydu) i poli(D-laktydu). PLA z dużą zawartością odmiany L(+), powyżej 90%, to przeważnie materiał o strukturze krystalicznej. Spadek zawartości tej odmiany powoduje również obniżenie temperatury jego topnienia oraz zeszklenia. W przypadku polimerów otrzymanych z mezo-laktydu mamy do czynienia z tworzywami na ogół amorficznymi. Jednakże poprzez zastosowanie stereoselektywnych katalizatorów można przekształcić je w polimery o taktyce wystarczająco wysokiej do krystalizacji. Stopień krystaliczności oraz temperaturę topnienia polimerów PLA, można zredukować stosując zjawisko przypadkowej kopolimeryzacji przy udziale innych komonomerów (np. glikolid). Tak wbudowane w strukturę jednostki zaburzają krystalizację segmentów poli(laktydu). Rozpuszczalność polimerów na bazie kwasu mlekowego w dużym stopniu zależy od masy molowej, stopnia krystaliczności i składu polimeru. Wszystkie odmiany PLA są natomiast w nierozpuszczalne w wodzie, acetonie, niektórych alkoholach i alkanach Przykładowo odmiana (L+) jest rozpuszczalna w dioksanie, acetonitrylu, chloroformie, chlorku metylenu, 1,1,2-trichloroetanie oraz kwasie dichlorooctownym (Lehermeier i inni, 2001; Södergård i inni 2002; Gupta i inni, 2007; Rabek, 2008; Ahmed i inni, 2009; Auras i inni, 2010; Masutani, 2014).

Właściwości mechaniczne polimerów na bazie kwasu mlekowego są zróżnicowane. Powodem tego zjawiska jest fakt, że może występować on w formach miękkich, elastycznych, sztywnych oraz charakteryzujących się wysoką wytrzymałością. PLA cechują dobre właściwości mechaniczne, w porównaniu z syntetycznymi polimerami, takimi jak: i poli(tereftalan etylenu) (PET) polistyren (PS)jak pokazano w tabeli 2.1.

Donomotory	Rodzaje tworzyw							
Farametry	PLA	PS	PET					
Gęstość, [g/cm ³]	1,24	1,04–1,06	1,37					
Przejrzystość	Transparentny	Transparentny	Transparentny					
WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE								
Granica plastyczności przy rozciąganiu, [MPa]	48–110	34-46	47					
Moduł sprężystości, [GPa]	3,5–3,8	2,9–3,5	3,1					
Wydłużenie przy rozciąganiu, [%]	2,5–100	3-4	50-300					
WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE								
Temperatura zeszklenia, [°C]	60	95	75					
Temperatura Vicata, [°C]	55-60	84–106	74–200					
Temperatura przetwarzania, [°C]	210	230	255					

Tabela 2.1.PorównaniewłaściwościPLAiwybranychpolimerówsyntetycznych(na podstawie Carrasco i inni, 2010)

Warto zauważyć, że w porównaniu do klasycznych polimerów, jego przemiany termiczne zachodzą w niższych zakresach temperatur. Ze względu na wyższe właściwości mechaniczne półkrystaliczny PLA, w stosunku do swojej amorficznej odmiany, jest wykorzystywany częściej (Grijpma i inni, 1992; Ajioka i inni, 1995; Södergård i inni, 2002; Carrasco i inni, 2010).

Domieszkowanie polimerów na bazie kwasu mlekowego wpływa na szybkość ich degradacji oraz stopień przepuszczalność. Zachodzą również zmiany w ich właściwościach termicznych i mechanicznych. Najważniejszym aspektem dotyczącym mieszania polimerów jest uniknięcie wydzielania się poszczególnych faz. W przypadku łączenia niemieszających się lub częściowo mieszalnych składników przeważnie stosuje się kompatybilizatory, aby uczynić je mieszalnymi. PLA można zaprojektować przez kopolimeryzację laktydu z innymi monomerami typu laktonów, hydrofilowymi makromonomerami (glikol polietylenowy (PEG)) lub innymi monomerami z grupami funkcyjnymi (takimi jak grupy aminowe i karboksylowe). Poprzez proces plastyfikacji PLA za pomocą dodania do niego np. jego monomerów

uzyskujemy bardzo elastyczne produkty, zbliżone właściwościami do polichlorku winylu (PVC), polietylenu niskiej gęstości (LDPE), polipropylenu (PP) czy polistyrenu (PS) (Lehermeier i inni, 2001; Södergård i inni, 2002; Gupta i inni, 2007; Rabek, 2008; Ahmed i inni, 2009; Auras i inni, 2010; Carrasco i inni, 2010; Masutani, 2014).

Jako polimer należący do grypy poliestrów alifatycznych, został on przebadany pod kątem zdolność do biodegradacji. Włókna lub stenty polilaktydowe, umieszczone w tkankach człowieka zaczynają degradować po około 12 miesiącach. Z kolei w środowisku naturalnym jest procesem złożonym. PLA jest w dużej mierze odporny ataki mikroorganizmów (znajdujących się np. w glebie). Wymaga więc on, hydrolizy w podwyższonej temperaturze, by pozwalającej na rozpoczęcie się procesów biodegradacjnych. Przykładowo polilaktyd umieszczony w warunkach wysokiej temperatury i wilgotności (kompost) może ulec rozpadowi nawet w ciągu kilku tygodni. Warto nadmienić, że na sam proces degradacji PLA wpływają również inne czynniki. Zależy on również od właściwości fizyko-chemicznych samego polimeru (tj. dyfuzyjność, porowatość, morfologia powierzchni). W normalnych warunkach użytkowych tworzywo polilaktydowe jest stabilne, zachowując swoje właściwości fizyczne nawet przez lata. Podsumowując degradacja PLA zależy od szeregu czynników, między innymi od jego krystaliczności, masy cząsteczkowej, użytych dodatków czy wypełniaczy.

W związku z tym, że PLA jest polimerem termoplastycznym, to do jego przetwarzania można z powodzeniem wykorzystać klasyczne technologie przetwórstwa, takie jak: wytłaczanie, wtrysk, prasowanie i rozdmuchiwanie. Najczęściej przetwarzany jest on do postaci włókien bądź folii, które wykorzystywane są w przemyśle opakowaniowym. Materiały wykonane z PLA wykorzystuje się również w innych gałęziach przemysłu oraz w medycynie i budownictwie (Auras i inni, 2010; Nampoothiri i inni, 2010; Onuma i inni, 2011; Tawakkal i inni, 2014).

ROZDZIAŁ III

CHARAKTERYSTYKA KOLAGENU

Kolagen jako naturalny polimer jest najczęściej występującym strukturalnym białkiem zwierzęcym. Ten najbardziej rozpowszechniony składnik macierzy zewnątrzkomórkowej (ECM – ang. extracellular matrix) stanowi około 30% całkowitej masy białek w organizmie człowieka oraz odpowiada za ponad 70% masy suchej skóry. Nie odnotowano jednak jego występowania w roślinach i organizmach jednokomórkowych - w tych przypadkach funkcję kolagenu przejmują polisacharydy oraz celuloza. Za datę jego odkrycia uznaję się rok 1969. Wyodrębniony przez Millera i Matukasa kolagen jest jednym z 29 znanych rodzajów. W ostatnim półwieczu stał się on szeroko stosowanym produktem medycznym, który nie tylko służy do zamykania ran czy leczenia uszkodzeń skóry, ale także stosowany jest do napraw ubytków w układzie kostnym (Matthew i inni, 2009; Ricard-Blum, 2011; Silvipriya, 2015; Meyer, 2019).

Każde białko z rodziny kolagenów kodowany jest przez co najmniej 45 różnych genów. Spośród tej licznej grupy tylko niewielka ich cześć (kolagen typu I, II, III, V) tworzy charakterystyczne włókna, które w strukturach tkanki łącznej przenoszą obciążenia. Pozostałe typy bardziej przypominają strukturę sieci, tworzą łańcuchy bądź są częściami membran. Kolageny można znaleźć prawie we wszystkich tkankach. Odpowiada on za elastyczność i wytrzymałość skóry oraz bierze również udział w prawidłowy rozwoju tkanek i narządów. Odgrywa rolę w cyklach biologicznych komórek, pomaga w gojeniu ran i regeneracji uszkodzonych kości lub naczyń krwionośnych. Jest również odpowiedzialny za zachowanie integralności strukturalnej tkanek. Każde białko z rodziny kolagenów zbudowane jest przynajmniej częściowo z potrójnych helis. Natomiast każda z nich, utworzona jest z trzech tych samych lub bardzo podobnych łańcuchów polipeptydowych. W zależności od typu kolagenu łańcuch może składać się od 662 do 3152 aminokwasów owiniętych wokół siebie tworząc typową konformację w postaci prawoskrętnej struktury helikalnej o długości około 300 nm. W przykładowym kolagenie typu I (nazywanym również tropokolagenem), występują dwa identyczne łańcuchy α_1 oraz jeden łańcuch α_2 , który różni się od nich liczbą reszt aminokwasowych. Jego struktura układa się z powtarzający się elementów Gly-X-Y, w którym X i Y są dowolnymi aminokwasami (przeważnie prolina i hydroksyprolina). Glicyna (Gly), chociaż jest najmniejszym aminokwasem, to pełni kluczową rolę. Jej obecność w strukturze, pozwala na silne związanie się ze sobą trzech łańcuchów i utworzenie charakterystycznej helisy. Różnice międzygatunkowe warunkują występowanie innego składu aminokwasów w typach kolagenu, co indukuje różnice we właściwościach chemicznych i fizycznych. Zmienia się również ich stabilność termiczna czy lepkość (Matthew i inni, 2009; Ricard-Blum, 2011; Silvipriya, 2015; Sherman i inni, 2015).

3.1 Kolagen pozyskany ze środowiska wodnego

Pozyskiwanie kolagenu ze zwierząt wodnych jest coraz powszechniejszym zjawiskiem w przeciągu ostatnich lat. Przemysł spożywczy obfituje w niewykorzystywane tkanki zwierzęce zawierające kolagen. Z powodzeniem można wyizolować go nie tylko z rybich skór, ale także z łusek i kości, czy z tkanek bezkręgowców. Taki wyodrębniony kolagen różni się właściwościami od kolagenu pozyskanego z tkanek ssaków. Oprócz niższych temperatur topnienia i lepkości, zaobserwowano również jego niższą rozpuszczalność w wodzie. Jego wysoka biodegradowalność i biokompatybilność połączona z niską immunogennością z powodzeniem zapewniają mu miejsce wśród biomateriałów (Ricard-Blum, 2011; Silvipriya, 2015; Rodriguez, 2018; Lim i inni, 2019).

Sam proces wytwarzanie kolagenu, pozyskiwanego ze skóry ryb jest wieloetapowy. Po wstępnym oczyszczeniu, skóry poddawane są procesowi hydratacji, który przeprowadza kolagen do roztworu. Następnie po odfiltrowaniu zanieczyszczeń, przy wykorzystaniu liofilizatora, suszy się kolagen w celu łatwiejszego przechowywania. Otrzymanie kolagenu w formie suchej, zliofilizowanej, jest niezbędnym elementem procesu, ponieważ umożliwia to otrzymywanie roztworów oraz żelów kolagenowych o zadanym stężeniu. W przypadku pozaustrojowego tropokolagenu, wyprodukowanego przez firmę Sancoll®, mamy do czynienia z materiałem o chemicznej i biologicznej czystości. Kolor kolagenu nie jest stały i zależy od źródła pochodzenia (gatunek zwierzęcia, miejsce z którego został wyodrębniony). Jego kolor może ulegać zmianie i przyjmować barwy od mlecznego białego przez szary do ciemnoszarego. Zakres pH kolagenu w formie żelu, wacha się zakresie 2,5-4,5. W przypadku umieszczenia go w środowisku posiadającym współczynnik pH poniżej 1,8 ulega hydrolizie, natomiast powyżej pH o wartości 4,5, koaguluje. Jest materiałem wrażliwym na promieniowanie słoneczne, ultrafioletowe (UV) oraz promieniowanie rentgenowskie. Nie wykazuje on wrażliwości na obecność grzybów bakterii i wirusów (źródło Sancoll®).

3.2 Charakterystyka techniki sieciowania kolagenu

Chociaż czysty kolagen jest obiecującym biomateriałem, jego modyfikacje są przepustką do coraz szerszego zastosowania. Po ekstrakcji kolagenu z tkanek otrzymujemy produkt różniący się właściwościami od jego postaci pierwotnej. Procesy fizyko-chemiczne uszkadzają usieciowaną strukturę kolagenu, co osłabia jego właściwości mechaniczne. W celu uzyskania biomateriału o szerszym zakresie zastosowania należy przywrócić jego sieciowane. Istnieją trzy podstawowe metody uzyskania takiej struktury: chemiczna, fizyczna oraz enzymatyczna (Shoulders i inni, 2009; Ricard-Blum, 2011; Heck i inni, 2013; Huang, i inni, 2015). Najczęściej wykorzystywaną metodą jest sieciowanie chemiczne, która pozwala na otrzymanie jednolicie usieciowanej struktury. Polega ona na inicjowaniu powstawania egzogennych wiązań poprzecznych pomiędzy cząsteczkami kolagenu. Stosowane w tym celu związki

chemiczne, np. glutaraldehyd, niestety często są cytotoksyczne, co w znaczący sposób ogranicza zastosowania tak usieciowanego materiału. Zastosowanie bezpieczniejszych i pochodzących z naturalnych źródeł środków, w znaczący sposób podnosi koszty całego procesu zmniejszając jego opłacalność (Shoulders i inni, 2009; Heck i inni, 2013; Huang, i inni, 2015). W tym przypadku sieciowania fizycznego, wykorzystujemy przeważnie promieniowanie jonizujące bądź UV. Za pomocą promieniowania można wytworzyć stabilne wiązania pomiędzy włóknami kolagenowymi Największą zaletą sieciowania fizycznego jest jego niski koszt oraz bezpieczeństwo. Niestety ten typ sieciowania jest częściej stosowany jako sieciowanie pomocnicze. Obróbka dehydrotermiczna wykorzystująca wysokie temperatury w warunkach wysokiej próżni również prowadzi do sieciowania. Połączenie czułych na światło barwników oraz światła UV, które można nazwać sieciowaniem fizyczno-chemicznym, umożliwia tworzenie wiązań kowalencyjnych pomiędzy poszczególnymi włóknami kolagenowymi (Shoulders i inni, 2009; Heck i inni, 2013; Huang i inni, 2015).

Ostatnią i najbezpieczniejszą biologicznie metodą jest sieciowanie enzymatyczne. Bazuje ono na reakcjach katalitycznych wywołanych przez enzymatyczne środki sieciujące. Wykorzystywane do tego oksydoreduktazy, transferazy i hydrolazy, tworzą połączenia pomiędzy włóknami kolagenowymi. Jej największą wadą jest jednak koszt sieciowania, który jest najwyższy spośród wszystkich metod (Shoulders i inni, 2009; Heck i inni, 2013; Huang i inni, 2015).

3.3 Zastosowanie kolagenu jako biomateriału

Kolagen jest jednym z najważniejszych i najczęściej wykorzystywanych biomateriałów w medycynie. Jego doskonałe właściwości doceniono w systemach dostarczania leków oraz przy produkcji nowoczesnych opatrunków na rany. Jego zastosowanie w farmacji i biomedycynie jest rezultatem jego wyjątkowych właściwości. Jest on biodegradowalny, biokompatybilny oraz cechuje się słabą antygenowością, czy też potencjałem przylegania do ścian komórek (Silvipriya i inni, 2015; Rodriguez i inni, 2018; Davison-Kotleri i inni, 2019; Lim i inni, 2019). W inżynierii tkankowej oraz medycynie regeneracyjnej kolagen wykorzystywany jest do tworzenia nowych tkanek bądź części narządów. Zbudowane często z kolagenów porowate biomateriały spajają się z komórkami tworząc rusztowanie przyspieszając tym samym regeneracje tkanek lub narządów. Materiały pokryte albo wykonane z kolagenu mają szerokie zastosowanie w procesach regeneracyjnych skóry (Silvipriya i inni, 2015; Rodriguez i inni, 2019; Lim i inni, 2019; Gu i inni, 2019).

Na właściwości materiałów wytworzonych na bazie kolagenu wpływa źródło jego pochodzenia oraz sposób oczyszczania i dalszej obróbki. Materiały te spotykamy nie tylko w postaci cienkich folii, ale również w formie trójwymiarowej. Za pomocą suszenia, odlanego

na powierzchni roztworu kolagenu, możemy wytworzyć folie o grubościach z zakresu od 0,01 do nawet 0,5 mm. Tak powstałe folie stosowane są do badań nad materiałami przyspieszających gojenie tkanek bądź jako membrany barierowe. Z kolei trójwymiarowe rusztowania, stosowane w inżynierii tkankowej, można wytwarzać różnymi metodami, np. technologie przyrostowe, elektroprzędzenia czy obróbki laserowej. Na właściwości mechaniczne materiałów kolagenowych ma wpływ ich wilgotności. Mokre materiały są zwykle bardziej elastyczne, co ułatwia ich modelowanie i wytworzenie kształtu. Kolagen jest dobrym biopolimerem do mieszania z innym polimerem i/lub biopolimerem. Mieszanki z jego udziałem cechują się potencjałem do zastosowań biomedycznych. Przykładowo mieszanki kolagenu z innymi polimerami hydrofilowymi mogą być stosowane jako dobrej jakości hydrożele oraz jako biodegradowalne rusztowania polimerowe, które mogą znaleźć zastosowanie w medycynie. Jedna z najczęściej stosowanych i przebadanych mieszanek to materiał na bazie kolagenu i chitozanu (Lee i inni, 2001; Seal i inni, 2001; Sionkowska, 2011; Wang i inni, 2011; Sionkowska i Kozłowska, 2013).

ROZDZIAŁ IV

CHARAKTERYSTYKA DIAMENTU

Diament to odmiana alotropowa węgla, która w swojej krystalicznej komórce elementarnej zawiera 8 atomów węgla. Wiązania atomowe skierowane są od centralnego atomu w kierunku wierzchołków czworościanu, tworząc ze sobą kąty 109,5° tworząc tetraedryczną konfigurację elektronowa. Zhybrydyzowane atomy wegla σsp^3 tworzą sztywną strukturę diamentu, w której wszystkie cztery elektrony walencyjne atomu wegla tworzą wiązanie σ z sąsiednimi atomami węgla. Wysycenie wszystkich wolnych elektronów walencyjnych tłumaczy jego chemiczną inertność. Diament, mimo swoich unikalnych właściwości biorąc pod uwagę warunki panujących na powierzchni ziemi, jest fazą metastabilną. Stabilnym alotropem węgla w tych warunkach jest grafit, cechujący się w przeciwności do diamentu wiązaniami chemicznymi σsp^2 . W warunkach naturalnych diamenty mogą powstawać jedynie na dużych głębokościach (płaszcz ziemi) gwarantującymi odpowiednie temperatury (900-1400°C) i ciśnienia na poziomie 4,5-6 GPa. Powrotna transformacja diamentu na grafit w warunkach otoczenia wymaga pokonanie dużej bariery energetycznej i to sprawia, że diament pomimo swojej niestabilności termodynamicznej jest fazą metastabilną. Tutaj należy rozróżnić powierzchnie diamentów od jego masy. Zerwane wiązania na ich powierzchni mogą przyłączyć do niej, np. wodór czy grupy hydroksylowe. Za pomocą odpowiedniej metody modyfikacji powierzchni możemy uzyskać dowolne grupy poszerzające jego zastosowanie. Jak większość znanych nam materiałów, posiada on defekty struktury (np. wtrącenia azotu), które mogą wykazywać luminescencję w zakresie ultrafioletu (UV), światła widzialnego czy nawet podczerwieni (IR) (Shenderova i inni, 2006; Mitura i inni, 2006; Mochalin i inni, 2020; Randeep i inni, 2013).

4.1 Otrzymywanie diamentów w nanoskali

Mimo że pierwsze nanodiamentowe cząsteczki powstały już w latach sześćdziesiątych XX wieku, to pozostały one praktycznie nieznane do końca lat osiemdziesiątych. Aktualnie cieszą się popularnością zarówno w przemyśle jak i medycynie. Ich podstawowym kryterium podziału jest rozmiar ziaren, na podstawie której wyróżniamy:

- cząstki nanokrystaliczne o średnicach ziaren od 1 do 150 nm,
- cząstki ultrananokrystaliczne o średnicach ziaren od 2 do 10 nm,
- diamentoidy o średnicach ziaren od 1 do 2 nm.

Z powyższych grup największym zainteresowaniem cieszą się ultrananokrystaliczne diamenty o średnicach ziaren z przedziału 4-5 nm. Nanodiamenty cechują się doskonałymi właściwościami mechanicznymi, chemicznymi i optycznymi, są również nietoksyczne i biokompatybilne. Posiadają dużą powierzchnię właściwą, którą można zmodyfikować otrzymując nowe unikalne właściwości (Mitura, 1987; Shenderova i inni, 2006; Mitura i inni, 2006; Randeep i inni, 2013; Mochalin i inni, 2020).

Obecnie dostępnych jest wiele różnych metod sztucznej syntezy nanodiamentów. W kolejnych podrozdziałach opisano podstawowe techniki otrzymywanie proszków diamentowych (Basso i inni, 2020; Mochalin i inni, 2020):

- synteza detonacyjna,
- chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD),
- technika wysokociśnieniowa i wysokotemperaturowa (HPHT),
- pulsacyjna ablacja laserowa

1. Synteza detonacyjna

W metodzie detonacyjnej wykorzystywana jest energia wybuchu do formowania faz diamentowych. W szczelnie zamkniętej komorze dochodzi do detonacji mieszaniny materiałów wybuchowych (przeważnie dynamitu) oraz heksogenu. Ujemny bilans tlenowy mieszaniny wybuchowej zapobiega całkowitemu spaleniu węgla na jego produkty gazowe. W wyniku eksplozji uwalniana jest duża ilość energii, który podnosi nie tylko temperaturę w komorze detonacyjnej (ok. 3000–4000°C), ale również ciśnienie (20–30 GPa), co sprzyja transformacji atomów węgla i formowaniu się nanodiamentów o wielkości 4-5 nm. Po detonacji należy przystąpić do procesu chłodzenia, a typ syntezy ściśle zależy od użytego środka chłodzącego. Synteza nazywa się "suchą" gdy komora schładzana jest za pomocą gazu (N_2, Ar, CO_2) lub "mokrą" gdy wykorzystuje się wodę (lód) jako chłodziwo. Największą wadą tej techniki jest wymóg dokładnego oczyszczania otrzymanego surowca. W zależności od użytych materiałów oprócz niediamentowych mas weglowych (rys. 4.1), można znaleźć tlenki i wegliki metali pochodzących ze ścian komory. Do oczyszczania wykorzystuje się przeważnie różne kwasy pozwalające usunąć zarówno niediamentowe struktury węglowe jak i metale. Innym problemem jest tendencja do aglomeracji się proszków, która wymaga użycia młynów kulowych do wyizolowania pojedynczych ziaren (Adach i inni, 2013; Gruen i inni, 2005; Shirey i inni, 2013; Basso i inni, 2020).



Rys. 4.1. Struktura detonacyjnego nanodiamentu i powierzchniowe grupy funkcyjne (na podstawie Adach i inni, 2013)

2. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD)

Stosując jedną z popularnych metod osadzania cienkich warstw, możemy doprowadzić do syntezy nanodiamentów. Proces ten polega na osadzaniu warstw nanodiamentowych na umieszczonym w komorze urządzenia podłożu (najczęściej krzemowym). Sam proces nukleacji, może zostać przyspieszony poprzez nałożenie warstwy proszku diamentowego, na podłoże, który ostatecznie utworzy ciągłą warstwę. Osadzanie się atomów węgla następuje podczas rozkładu mieszaniny gazów z cząsteczkami zawierającymi węgiel, zwykle metanem CH_4 , w nadmiarze wodoru. W zależności od prekursorów wzrostu (prekursorów bogatych w wodór i ubogich w węgiel) oraz innych parametrów osadzania, takich jak napięcie polaryzacji, temperatura i ciśnienie, możemy uzyskać powłoki diamentowe o grubości z przedziału od 5 do 100 nm. W trakcie procesu przyłączony do powierzchni węgla wodór usuwany jest przez rodnik, pozostawiając wolne wiązanie, które zajmowane jest przez cząsteczki CH_3 . Kiedy ten proces zajdzie na dwóch sąsiadujących ze sobą miejscach, nowo przyłączone cząsteczki mogą ulec połączeniu tworząc ostatecznie siatkę diamentową (Mitura, 1987; Gruen i inni, 2005; Kwiatkowska i inni, 2008; Shirey i inni, 2013; Basso i inni, 2020).

3. Metoda wysokociśnieniowa i wysokotemperaturową HPHT (ang. High Pressure, High Temperature)

Wysokociśnieniowa i wysokotemperaturowa technika syntezy diamentów powstała w wyniku wzorowania się na ich naturalnym procesie powstawiania. W celu wytworzenia faz diamentowych potrzebny jest prekursor węglowy, przeważnie grafit, który jest doprowadzany do stanu wysokiego ciśnienia przy udziale wysokiej temperatury. Temperatura wewnątrz komory urządzenia może sięgać wartości rzędu 2000°C, a ciśnienie podnosi się do nawet kilku GPa. Cząstki, które zostały wytworzone w stabilnie termodynamicznych warunkach pozwalają na uzyskanie prawie doskonałych struktur diamentowych nie zawierających zanieczyszczeń

metalami. Niestety w wyniku wysokoenergetycznego procesu może nastąpić wybicie pojedynczych atomów węgla struktury diamentowej, które utworzą wakansy. Tak powstałe puste miejsca w sieci krystalicznej diamentu uzupełniane są przeważnie przez azot (ewentualnie krzem, german) tworząc defekty. Korzystając z metody HPHT uzyskujemy mikrodiamenty, które są mielone w celu uzyskania średnicy ziaren w skali nanometrycznej. Samo mielenie nie jest wystarczające, więc wymagana jest dodatkowa obróbka w celu usunięcia zanieczyszczeń i wyodrębnienia nanoproszków diamentowych o węższych rozkładach granulometrycznych (Akaishi i inni, 1990; Shirey i inni, 2013; Basso i inni, 2020).

4. Metoda pulsacyjnej ablacji laserowej

Pulsacyjna ablacja laserowa jest dobrze znaną techniką wytwarzania cienkich warstw poprzez ablację materiału ze stałego źródła (ang. target) o znanym nam składzie. Najczęściej przeprowadzana w warunkach próżni, a także w atmosferze gazów obojętnych (np. argon) lub reaktywnych (takich jak azot, amoniak). Sam proces można również przeprowadzać, przy udziale ośrodków ciekłych. W tej odmianie pulsacyjnej ablacji laserowej źródło zanurzone jest w ośrodku ciekłym. Wiązka lasera o dużym natężeniu skupiana jest przez ciecz na jego powierzchni. W fazie ciekłej procesu, na skutek interakcji impulsu laserowego z targetem tworzy się tak zwany pióropusz ablacyjny. Powoduje on, poprzez odparowanie niewielkiej ilości materiału z powierzchni targetu i niewielkiej ilość otaczającej cieczy, tworzenie się mikropęcherzyków w ośrodku. Wraz ze wzrostem ilości odparowywanego materiału powstałe pęcherzyki rozszerzają się, a przy pewnej krytycznej kombinacji ciśnienia i temperatury zapadają się. Uważa się, że w trakcie zapadania się pęcherzyków, materiały w nich się znajdujące poddawane są wysokim temperaturom, rzędu tysięcy stopni, oraz ciśnieniom sięgającym nawet kilku GPa. Jedna z większych zalet tej metody jest brak konieczności przewodzenia prądu przez materiał targetu, tak jak w przypadku metody wyładowania łukowego, co umożliwia wykorzystywanie materiałów izolujących. Produkty procesu są przeważnie w postać nanoproszków. Ta technika stosowana jest do produkcji różnych materiałów, w tym diamentopodobnych warstw węglowych z ciekłych węglowodorów aromatycznych, czy też nanometrowych cząstek Ti, Ag, Au, Si i TiC. W przypadku nanokrystalicznych diamentów jako targetu używa się grafitu, natomiast ośrodkiem ciekłym jest woda lub aceton (Willmott i Huber, 2000; Yang i inni, 2006; Yang i inni, 2007; Basso i inni, 2020)

4.2 Zastosowanie nanodiamentów

W ciągu ostatnich lat nanoproszki diamentowe stały się obiektem badań i dynamicznego rozwoju. Aktualnie są one powszechnie stosowane w wielu gałęziach przemysłu: elektronicznym, mechanicznym, lotniczym i samochodowym oraz w medycynie. Służą one do wytwarzania narzędzi takich jak: frezy, wiertła czy też tarcze ścierne, które są wykorzystywane do obróbki twardych materiałów, takich jak: ceramika, szkło, materiały kompozytowe czy też stopy metali (Mitura i inni, 2006; Shenderova i inni, 2006; Randeep i inni, 2013; Mochalin i inni, 2020).

Kompozyty o osnownie polimerowej, które zostały wzmocnione nanodiamentami, cechują się doskonałymi właściwościami mechanicznymi, stabilnością termiczną, a także dobrymi właściwości tribologicznymi. Otworzyło im to drogę to zastosowań w przemyśle, np. motoryzacyjnym i lotniczym. Ich właściwości są ściśle skorelowane z interakcjami pomiędzy wypełniaczem a matrycą polimerową. Występujące zjawisko niezgodności powierzchniowej polimerów niepolarnych z hydrofilowymi napełniaczami węglowymi, powoduje to otrzymane kompozytów o negatywnych właściwościach fizycznych i mechanicznych. Potencjalnym rozwiązaniem tego problemu jest znalezienie sposobu na propagowanie adhezji międzyfazowej między nanodiamentami a matrycami polimerowymi, która może poprawić wydajność takich materiałów kompozytowych (Maitra i inni, 2009; Bilogurova i Shevtsova, 2009; Ayatollahi i inni, 2012; Zare i inni, 2017).

Dzięki defektom, powstałym podczas syntezy, nanodiamenty są wrażliwe na zmiany pól magnetycznych w czasie, działając podobnie jak kompas w polu magnetycznym, co można wykorzystać do produkcji czujników. Ich niedoskonałe struktury z pojedynczymi defektami mogą również wpływać na transmisję światła (blokowanie, zaburzanie), co wykorzystywane jest przez tranzystory lub inne elementy logiczne. Nanodiamenty z centrami NV mogą służyć jako półprzewodnikowa alternatywa dla uwięzionych jonów w obliczeniach kwantowych. Taki nanodiament jest również skutecznym materiałem emitującym elektrony. Cechuje się również wysoką przewodnością cieplną, twardością wytrzymującą bombardowanie jonami, oraz wysoką odporność na temperaturę i promieniowanie (Subramanian i inni, 2006; Kaufmann i inni, 2013; Montalti i inni, 2015; Mochalin i inni, 2020).

Ich nanoskala jest również z powodzeniem stosowana do magazynowania energii elektrycznej, między innymi ze względu na ich dużą powierzchnię, szerokie okno potencjału, niski prąd tła. Ich wysoką stabilność elektrochemiczną oraz odporność na korozje, umożliwia zastosowanie ich w oczyszczaniu ścieków. Ponadto, nanodiamenty ze względu na swoją biozgodność wykorzystuję się w inżynierii tkankowej i medycynie. Posiada on potencjał, do wykonywania praktycznych zadań biochemicznych jako materiał adsorpcyjny, taki jak ekstrakcja i oczyszczanie cząsteczek białka ze źródeł rekombinowanych i obiektów naturalnych (Krueger i inni, 2008; Migliorini i inni, 2011; Zhang i inni, 2011; Gu i inni, 2013).

ROZDZIAŁ V

CHARAKTERYSTYKA NANOWŁÓKIEN

Nanowłókna to jednowymiarowe materiały, które ze względu na wyjątkowe właściwości stały się obiektem zainteresowania nie tylko dla naukowców, ale również znalazły zastosowanie się w przemyśle i medycynie. Materiały te, o nanometrowej średnicy przekroju włókien, wyróżniają się wyjątkowym stosunkiem objętości do powierzchni właściwej. Do ich produkcji wykorzystywane są nie tylko polimery, ale również kompozyty czy materiały na bazie węgla. W medycynie porowate i usieciowane nanowłókna mogą zostać wykorzystane do stworzenia biokompatybilnego i bioresorbowalnego rusztowania dla tkanek ludzkich. Ich zastosowanie nie ogranicza się tylko do biomateriałów. Z powodzeniem można je wykorzystać w elektronice, fotonice, czy w obszarze ochrony środowiska. Wraz z szybkim postępem naukowym nanowłókna mogą się stać nieodłącznym elementem życia codziennego. Aktualnie znamy wiele metod, które umożliwiają otrzymywanie nanowłókien. Niestety, wiele z nich jest w fazie rozwojowej lub nie nadaję się do zastosowań przemysłowych (np. synteza matrycowa, samoorganizacja molekularna, metoda hydrotermalna). Spośród znanych nam technik najczęściej wykorzystuję się metody polegające na przędzeniu nanowłókien z roztworu (Kenry i inni, 2007; Law i inni, 2017).

5.1 Elektroprzędzenie jak metoda wytwarzania nanowłókien

Elektroprzędzenie to metoda wytwarzania cienkich włókien (średnica od nanometra do mikrometra) z roztworów lub stopów polimeru. Wykorzystując pompę strzykawkową, kapilarę, źródło wysokiego napięcia oraz uziemiony kolektor możemy stworzyć proste urządzenie do elektrospinningu (rys. 5.1). Oprócz dwóch standardowych układów elektroprzędzenia: pionowego i poziomego, coraz częściej wykorzystuję się systemy pozwalające na wytworzenie bardziej złożonych struktur. Podstawowa zasada działania jednak nie ulega większym zmianom. Do wypychanego ze stałą prędkością materiału, najczęściej jest to roztwór rozpuszczalnych polimerów, przykładany jest potencjał elektryczny. Obdarzona ładunkiem, wystrzelona w kierunku do przeciwnie naładowanego kolektora struga, traci część swojej masy (odparowywanie rozpuszczalnika) tworząc włókno. Kluczowym elementem system elektroprzędzenia jest uzyskanie pożądanych właściwości włókien. W tym celu należy zoptymalizować szereg parametrów wytwarzania, by otrzymać materiał w formie ciągłej o regularnej średnicy włókien, bez kropel bądź perełek (Kenry i inni, 2007; Law i inni, 2017).



Rys. 5.1. Schemat urządzenia do elektroprzędzenia (opracowanie własne)

5.2 Charakterystyka parametrów wpływających na właściwości otrzymywanych nanowłókien

Właściwości nowoczesnych materiałów powstałych z wykorzystaniem techniki elektroprzędzenia, związane są zarówno z parametrami procesowymi, jak i właściwościami roztworu przędzalniczego. Trudno jest jednoznacznie ocenić wpływ poszczególnych parametrów na właściwości włókna. W szczególności, że większość z nich jest ze sobą skorelowana, co powoduje, że zmiana jednego z parametrów może indukować zmianę drugiego. Sam układ przędzenia również odgrywa dużą rolę we właściwościach produktu końcowego. Włókna rozmieszczane losowo, tworzą bardziej porowate struktury, niż te przędzone według ustalonego schematu. Wpływa to nie tylko na ich topografię powierzchni, ale również na wytrzymałości (Paramonov i inni, 2006; Kenry i inni, 2007; Cao i inni, 2011; Lee i inni, 2012; Law i inni, 2017).

5.2.1 Parametry procesu przędzenia wpływające na właściwości włókien

Parametry procesowe odgrywają główną rolę w procesie elektroprzędzenia, ponieważ to one całkowicie wpływają na proces i mają istotny wpływ na średnicę oraz morfologię włókien. Do warunków procesowych zaliczamy napięcie i pole elektryczne, natężenie przepływu roztworu oraz odległość kapilary (bądź elektrody) od kolektora. Budowa poszczególnych elementów urządzenia, czyli między innymi typ zastosowanego kolektora, układ przędzenia, średnica igły (lub igieł) również wpływają na sam proces. Poniżej omówiono główne parametry procesowe wpływające na właściwości włókien.

1. Napięcie i pole elektryczne

Dostarczenie odpowiedniego napięcia do roztworu przędzalniczego jest najważniejszym elementem całego procesu. Przyjmuje się, że do zapoczatkowania procesu należy przyłożyć napięcie (ujemne lub dodatnie) o wartości przynajmniej 6 kV. Pozwoli to na zapoczątkowanie procesu wyrzutu strugi ze stożka Taylora. Niestety w wielu przypadkach wartość ta jest niewystarczająca i do rozpoczęcia procesu elektroprzędzenia należy wartość napięcia zwiększyć do tak zwanego napięcia progowego, charakterystycznego dla danego roztworu. Zastosowanie wyższych napięć powoduje wzrost sił kulombowskich i wartości pola elektrycznego, powoduje rozciąganie się roztworu i zwężanie otrzymywanych włókien. Przy krytycznej wartości napięcia, również charakterystycznej pewnej dla roztworu przędzalniczego, może dojść do zaniku stożka Taylora. Spowoduje to, poprzez niestabilność strugi, do wzrostu prawdopodobieństwa tworzenia się niepożądanych defektów włókien (Deitzel i inni, 2001; Demir i inni, 2002; Zhang i inni, 2005; Bhardwaj i inni, 2010; Laudenslager i Sigmund, 2012; Li i inni, 2013)

2. Natężenie przepływu roztworu

Przepływ masy przędzalniczej przez kapilarę determinuje morfologię otrzymanych włókien. Zachowując krytyczną prędkość przepływu dla danego roztworu (każdy roztwór cechuje się własną) powinno otrzymać się jednorodne i pozbawione wad nanowłókna. Przekroczenie tej wartości może spowodować nie tylko efekt perełkowania, ale cała struktura włókna może ulec deformacji (np. zgrubienia, większa ilość porów). Jednostajne dostarczanie materiału to kluczowy element poprawnego elektroprzędzenia. Używając minimalnych wartości przepływu ogranicza się występowanie zachwiań równowagi pomiędzy materiałem napływającym i opuszczającym dyszę kapilary. Pozwala to na otrzymanie stabilnego stożka strumienia, umożliwiającego produkcje jednorodnych włókien (Bhardwaj i inni, 2010; Zargham i inni, 2012; Li i inni, 2013).

3. Odległość kapilary od kolektora

Dystans pomiędzy kapilarą wyrzucającą naładowany materiał a przeciwnie naładowanym kolektorem ma znaczący wpływ na morfologię powierzchni otrzymanych włókien. Wraz ze wzrostem odległości rośnie czas osadzania się włókien na powierzchni kolektora. Wydłużony możliwy okres parowania rozpuszczalnika może prowadzić do zmniejszania średnicy i zmian morfologicznych na powierzchni nanowłókien. Przy zbyt dużych odległościach może nastąpić zahamowania procesu. Natomiast niedostateczna odległość niesie ryzyko niewystarczającego odparowania rozpuszczalnika i powstawania nieprawidłowych włókien np. o dużej średnicy lub połączonych między sobą. W celu osiągnięcia jednolitych i gładkich nanowłókien powstałych w wyniku elektroprzędzenia z emulsji należy zachowywać krytyczną odległość, która jest inna dla każdej substancji, pomiędzy elementami urządzenia, co pozwoli na uniknięcie niepożądanych zmian morfologicznych uzyskanych materiałów (Zhang i inni, 2005; Bhardwaj i inni, 2010; Zargham i inni, 2012; Matabola i inni, 2013).

5.2.2 Właściwości emulsji przędzalniczej wpływające na właściwości włókien

Podobnie jak w przepadku parametrów procesowych urządzenia, również właściwości materiału przędzalniczego mają wpływ na jakość i właściwości otrzymanych włókien. Właściwości roztworu przędzalniczego to nie tylko skład chemiczny polimeru i rozpuszczalnika. Ważna jest również jego odpowiednia masa cząsteczkowa oraz rozkład. Nie można również zapomnieć o stężeniu, napięciu powierzchniowym, lepkości czy przewodności roztworu. Poniżej omówiono właściwości roztworu przędzalniczego, wpływające na właściwości włókien.

1. Napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe, jest właściwością całkowicie zależną od składu chemicznego roztworu przędzalniczego. Wpływa zarówno na proces przędzenia, jak i morfologię otrzymywanych włókien. Wysokie wartości napięcia powierzchniowego mogą wywoływać niestabilność strumieni oraz pojawianie się kropel, a nawet doprowadzić do zatrzymania całego procesu elektroprzędzenia. Jego zmniejszenie może ograniczyć występowanie defektów w postaci perełek oraz pomóc w przędzeniu przy udziale niskiego pola elektrycznego, które pozwala na uzyskanie nanowłókien o mniejszej średnicy (Zhang i inni, 2005; Bhardwaj i inni, 2010; Zargham i inni, 2012; Matabola i inni, 2013).

2. Przewodnictwo elektryczne

Wykorzystywane jako materiały przędzalnicze, polimery (również biopolimery) tworzą, w większości przypadków, przewodzące ładunki elektryczne łańcuchy, które mają duży wpływ na tworzenie się prawidłowego strumienia. Zbyt duże przewodnictwo elektryczne, oprócz możliwości wywoływania niestabilności strumienia, może doprowadzić do dużego rozrzutu rozmiarów średnic. Natomiast w odwrotnym przypadku niedostatecznie wykształcony strumień może prząść niejednorodne włókna. W niektórych przypadkach, gdy przewodność roztworu jest zbyt mała, można domieszkować roztwór solą jonową (np. KH₂PO₄, NaH₂PO₄ i NaCl) otrzymując pozbawione perełek, ale jednocześnie włókno o mniejszej średnicy (Zhang i inni, 2005; Bhardwaj i inni, 2010; Zargham i inni, 2012; Matabola i inni, 2013).

3. Lepkość i stężenie roztworu

To najważniejsze parametry roztworu przędzalniczego determinujące jego zdolność do przędzenia włókien. Oprócz wzajemnej korelacji są związane również z masą cząsteczkową polimerów lub biopolimerów. Ich optymalizacja zapewnia prawidłowy przebieg procesu elektroprzędzenia oraz umożliwia otrzymanie włókien o odpowiedniej morfologii i średnicy. Zbyt mała lepkość może prowadzić do niestabilności strumienia i przerwania ciągłości włókien. Przy niewielkich wartościach przestaje być dominująca na rzecz napięcia powierzchniowego, co może doprowadzić do perełkowania włókien bądź powstawania samych perełek. Zbyt niskie stężenie nie zagwarantuje wytworzenia jednorodnej włóknistej struktury, a produkt końcowy będzie tylko mieszaniną perełek i włókien. Jego wzrost propaguje przemianę perełek na strukturę wrzecionowatą prowadząc na końcu do powstawania jednolitych włókien o większej średnicy. Wraz ze wzrostem lepkości i stężenia polimerów uzyskuje się bardziej jednorodne i grubsze włókna, ale nadmierne wartości mogą utrudnić wypychanie strumieni z roztworu (Zhang i inni, 2005; Bhardwaj i inni, 2010; Zargham i inni, 2012; Matabola i inni, 2013).

4. Masa cząsteczkowa

Masa cząsteczkowa polimeru determinuje właściwości reologiczne. W technice elektroprzędzenia zazwyczaj stosuje się roztwory polimerów o dużej masie cząsteczkowej, bo zapewniają one odpowiednią lepkość. Jest ona wynikiem liczby splątań łańcuchów polimeru, im większa masa, tym większa ilość splątań łańcuchów i lepkość. Zaobserwowano, że zbyt mała masa cząsteczkowa objawia się trendem do tworzenia perełek, zamiast włókien. W przypadku elektroprzędzenia roztworów o dużej masie cząsteczkowej uzyskujemy włókna o większej średnicy i ze zmniejszonym prawdopodobieństwem pojawienia się perełek i kropli (Casper i inni, 2004; Zhang i inni, 2005; Bhardwaj i inni, 2010; Zargham i inni, 2012; Matabola i inni, 2013; Le Corre-Bordes, i inni, 2017).

5.2.3 Warunki otoczenia procesu elektroprzędzenia

Oprócz wymienionych wcześniej parametrów procesowych i właściwości roztworu przędzalniczego, interakcja pomiędzy środowiskiem a wydostającym się z kapilary materiałem, może wpływać na proces elektroprzędzenia i morfologię otrzymanych włókien. Warunki otoczenia, które mogą mieć wpływ na proces elektroprzędzenia to: temperatura, wilgotność i przepływ powietrza w komorze.

Zmiana temperatury, w której zachodzi proces elektroprzędzenia, wpływa zarówno na szybkość odparowywania rozpuszczalnika, jak i lepkość całego roztworu. Wraz ze wzrostem temperatury, lepkość roztworu spada oraz intensyfikuję się parowanie, otrzymane włókna są cieńsze. Zwiększona mobilność cząsteczek polimerowych, w wyższych temperaturach, pozwala również sile kulombowskiej na rozciąganie strumienia na większe odległości. Stosując substancje biologiczne, takie jak enzymy i białka, należy uważać, ponieważ zbyt wysoka temperatura może spowodować utratę ich funkcjonalności. Warto zauważyć, że w wyższych temperaturach proces elektroprzędzenia będzie wymagał przyłożenia wyższego napięcia. Skorelowane jest to z tworzeniem się większego stożka Taylora na kapilarze (Casper i inni, 2004; Ramakrishna, 2005; De Vrieze i inni, 2009; Wang i inni, 2010).

Podobnie jak w przypadku temperatury, wilgotność środowiska, w którym przeprowadzany jest proces, może mieć wpływ na wytworzony strumień. Poziom wilgotności jest parametrem decydującym o szybkość odparowywania rozpuszczalnika w roztworze polimeru. Przy jej niskich wartościach, lotny rozpuszczalnik może szybko wysychać. Przy zbyt dużej wilgotności, gdy rozpuszczalnik nie paruje w wystarczającym stopniu, włókna mogą się łączyć poprzecznie ze sobą tworząc nieregularne struktury. Wraz z wzrostem wilgotności może nastąpić zjawisko skraplania się gazów na powierzchni włókna, które może znacząco wpłynąć na jego morfologię. Wpływ ciśnienia atmosferyczne na właściwości otrzymanych włókien można zbadać w warunkach zamkniętych. Jednakże obniżenie ciśnienia otoczenia ma z reguły niekorzystny wpływ na cały proces (Casper i inni, 2004; Ramakrishna, 2005; De Vrieze i inni, 2009; Wang i inni, 2010).

5.3 Pozostałe metody wytwarzania nanowłókien

Jak wspomniano wcześniej do produkcji nanowłókien najczęściej wykorzystuje się metody polegające na przędzeniu włókien z roztworu. Do tych technik, oprócz elektroprzędzenia, zaliczamy rozdmuch roztworu (ang. Solution Blow Spinning, SBS), przędzenie odśrodkowe oraz przędzenie ciągnące (Paramonov i inni, 2006; Cao i inni, 2011; Lee i inni, 2012).

1) Metoda rozdmuchu roztworu SBS

Metoda rozdmuchu roztworu jest zbliżona do metody elektroprzędzenia. Jednakże w przeciwieństwie do niej jako siłę napędową wykorzystuje gaz o dużej prędkości. Podstawowe urządzenie do wytwarzania włókien metodą rozdmuchiwania roztworu składa się z trzech elementów: źródła gazu, dyszy oraz kolektora. Koncentryczna dysza urządzenia, składa się z dyszy wewnętrznej i zewnętrznej. Za pomocą pompy przez dyszę wewnętrzną pompowany jest roztwór prekursora, a w dyszy zewnętrznej utrzymywany jest stały przepływ gazu o dużej prędkości. W wyniku zmiany ciśnienia, opuszczający dyszę roztwór i gaz uzyskują wyższe wartości prędkości. Roztwór prekursora jest wciągany przez przyspieszony gaz i wydłużany w stożek Taylora. Z wyrzuconych mas, w kierunku kolektora, szybko odparowuje rozpuszczalnik tworząc nanowłókno. Elementem kluczowym tej metody jest ciśnienie gazu. Ma ono znaczący wpływ na średnicę włókien, im wyższe wartości prędkości gazu, tym przeważnie cieńsze nanowłókno. W porównaniu do elektroprzędzenia, metoda to cechuje się znacznie wyższą wydajnością. Siła napędowa rozdmuchu jest wspierana tylko przez dyszę, więc właściwości podłoża kolektora nie mają żadnego wpływu na właściwości nanowłókna. Ważnym aspektem jest również położenie kolektora, ponieważ odległość wpływa na średnice nanowłókien oraz gęstość wytworzonej sieci. Zaletą tej metody jest brak potrzeby stosowania pola elektrycznego o wysokim napięciu, co umożliwia osadzanie się włókien na dowolnych nieprzewodzących podłożach. Metoda do wytwarzania włókien metodą rozdmuchiwania roztworu zapewnia nowe możliwości szybkiego i niestandardowego wytwarzania materiałów w nowych dziedzinach, takich jak elektronika, filtracja czy inżynieria tkankowa (Medeiros i inni, 2009; Daristotle i inni, 2016; Wang i inni, 2017).

2) Wirowanie odśrodkowe

Przędzenie z wykorzystaniem wirowania odśrodkowego polega na wykorzystaniu mechanicznej siły napędowej, w postaci siły odśrodkowej do rozciągania stopionego lub płynnego roztworu we włókna. Podstawowy układ przędzenia w tej metodzie to dysza zamocowana w rotatorze oraz kolektor. Podczas wirowania siła odśrodkowa pokonuje napięcie powierzchniowe roztworu w centralnie obracającej się dyszy. Następuje wyrzucenie cieczy, a działające na nią siły wydłużają strumień, który następnie podlega procesowi rozciągania, aby w końcowej fazie osadzić się na kolektorze. Na właściwości otrzymywanego w ten sposób włókna mają wypływ różne parametry. Najważniejszymi z nich są: lepkosprężystość roztworu, zastosowana prędkość obrotowa dyszy, a także jej geometria. Przędzenie odśrodkowe podobnie do metody rozdmuchu zapewnia doskonałą wydajność włókien. Podobnie do niej do produkcji włókien nie wykorzystuje się pola elektrycznego o wysokim napięciu. Uzyskane włókna są rozciągane przez siłę odśrodkową wzdłuż jednego kierunku. Jednak w porównaniu do elektroprzędzenia uzyskane włókna charakteryzują się większą średnicą (Badrossamay i inni, 2010; Zhang i Lu, 2014).

3) Przędzenie ciągnione (ang. Drawsinning)

Metoda ta, podobnie do przędzenia odśrodkowego, wykorzystuje siłę mechaniczną do rozciągania włókien. Podstawowy układ przędzalniczy składa się zwykle z dwóch części: dysz oraz podłoża kolektora. Zjawisko przędzenia jest napędzane siłą mechaniczną, która wyciąga włókna bezpośrednio ze zbiornika. Wydajność tej techniki zależy głównie od dwóch nieodłacznych właściwości roztworu tj. wysokiej lepkości i dużego napiecia powierzchniowego. W przędzeniu ciągnionym szybkość podawania roztworu jest dostosowywana do wartości prędkości odbioru włókien. Po opuszczeniu dyszy materiał, w wyniku reakcji z powietrzem, utwardza się, a rozpuszczalnik odparowuje. Przędzenie ciągnione ze stopionego materiału jest stosowane np. do przemysłowej produkcji włókien szklanych lub włókien bazaltowych. Proces utwardzania zależy od parametrów środowiskowych, takich jak wilgotność i temperatura. Odparowanie rozpuszczalnika można przyspieszyć poprzez dobór odpowiednich rozpuszczalników lub pomocniczych urządzeń grzewczych (Sehaqui i inni, 2012; Bai i inni, 2017).

ROZDZIAŁ VI

PROBLEMATYKA ROZPRAWY

6.1 Wnioski z analizy literatury

Dążenie współczesnej gospodarki do zrównoważonego rozwoju poprzez ograniczanie szkodliwego wpływu produkcji i konsumpcji na stan środowiska i ochronę zasobów przyrodniczych, skłania do poszukiwania nowych materiałów. Współczesna literatura zawiera wiele pozycji odnoszących się do materiałów kompozytowych, wśród których opisane są nanowłókna kompozytowe. Do produkcji których można wykorzystać np. technikę elektroprzędzenia. Pozwala ona zaplanować zarówno właściwości otrzymywanych nanowłókien oraz jakość ich powierzchni. Do takich kompozytów można wykorzystać polimery naturalne, które pozyskiwane są z tkanek zwierząt (kolagen, elastyna) oraz roślin (celuloza, skrobia). W wyniku przetwarzania materiałów pochodzenia roślinnego otrzymujemy poli (kwas mlekowy) nazywany polilaktydem (PLA). Ten jeden z najbardziej popularnych biopolimerów cechuje się biodegradowalnością i biokompatybilnością. Jego zróżnicowane właściwości, skorelowane są z jego strukturą czy stopniem krystaliczności. Z tkanek zwierząt możemy wyekstrahować kolagen, który jest odpowiedzialny za elastyczność i wytrzymałość skóry. Bierze on udział w cyklach biologicznych oraz odpowiada za prawidłowy rozwoju tkanek i narządów. Stał się on jednym z najważniejszych i najczęściej wykorzystywanych biomateriałów. Kolagen jest on biodegradowalny, biokompatybilny i nietoksyczny, cechuje się również doskonałymi właściwościami mechanicznymi, chemicznymi i optycznymi. Współczesna literatura opisuję kompozyty, w których w skład wchodzą PLA i kolagen. Zastosowanie kompozytów opartych na tych surowcach to przeważnie obszar biomedycyny. Chociaż, ze względu na aspekt ekologiczny, ale nie tylko, mieszanki i kompozyty z polilaktydem, są coraz powszechniej stosowane w przemyśle (np. opakowaniowym). Nanoproszki diamentowe, jako materiały węglowe, również nie mają szkodliwego wpływu na środowisko. Są szeroko wykorzystywane w inżynierii i medycynie. Wzmocnione nimi kompozyty na osnownie polimerowej, posiadają doskonałe właściwości mechaniczne, tribologiczne oraz stabilność termiczną. Służą one do wytwarzania narzędzi wykorzystywanych do obróbki twardych materiałów, takich jak: ceramika, szkło, materiały kompozytowe czy też stopy metali. Analizując literaturę nie stwierdzono opisanej próby wykorzystania właściwości połączenia tych 3 składników, czyli PLA, kolagenu i nanodiamentów w jeden kompozyt. Produkcja z tych składników nanowłókien kompozytowych, wykorzystując technike elektroprzędzenia, nie wiąże się ze skomplikowanymi problemami środowiskowymi ze względu możliwość recyklingu i biodegradacji w środowisku. Dodatkowo cechują się potencjalną możliwością wykorzystania ich do produkcji wysokiej jakości tekstyliów i artykułów do zastosowań domowych, medycznych, sanitarno-higienicznych i przemysłowych.

6.2 Cel rozprawy

Głównym celem niniejszej pracy jest:

- wytworzenie nanowłókien kompozytowych metodą elektroprzędzenia,
- określenie wpływu parametrów procesowych na jakość i właściwości użytkowe wytworzonych nanowłókien kompozytowych,
- określenie wpływu zastosowanych materiałów na jakość i właściwości użytkowe wytworzonych.

6.3 Hipotezy rozprawy

Przeprowadzona analiza literatury tematu i wyciągnięte na tej podstawie wnioski, pozwoliły na sformułowanie następujących hipotez:

- Przewiduje się, że możliwe będzie wytworzenie kompozytu polilaktydowokolagenowego zmodyfikowanego nanoproszkami diamentowymi metodą elektroprzędzenia.
- 2. Przewiduje się, że wprowadzone nanocząsteczki diamentów poprawią jakość i właściwości użytkowe otrzymanych nanowłókien kompozytowych.
- 3. Przewiduję się, że zmiany parametrów procesu przędzenia wpłyną na poprawę właściwości użytkowych otrzymanych nanowłókien kompozytowych.

6.4 Zakres i problem badań

W celu potwierdzenia hipotez sformułowano następujące problemy badawcze:

- 1. Określić przy jakich parametrach procesowych możliwe jest wytworzenie kompozytów w postaci nanowłókien o pożądanych cechach jakościowych za pomocą elektroprzędzenia z emulsji.
- 2. Czy dodatek nanoproszków diamentowych do polimeru będzie miał wpływ na jakość i właściwości użytkowe otrzymanych materiałów?

Do rozwiązania problemów badawczych przedstawionych w pracy doktorskiej ustalono następujący zakres, który obejmował będzie:

- 1. Badania fizykochemiczne zastosowanych surowców;
- 2. Opracowanie składu emulsji przędzalniczej wykorzystanej do wytworzenia nanowłókien kompozytowych;
- 3. Proces wytworzenia nanowłókien kompozytowych przy zmiennych parametrach procesu elektroprzędzenia;
- 4. Przeprowadzenie badań mechanicznych, fizycznych i biologicznych oraz określenie budowy strukturalnej na nanowłókien kompozytowych;
- 5. Ocenę wpływu nanoproszków diamentowych na właściwości nanowłókien kompozytowych;
- 6. Wybór optymalnych parametrów procesowych pozwalających na uzyskania materiału o pożądanych cechach użytkowych;
ROZDZIAŁ VII

WARUNKI I PROGRAM BADAŃ

W poniższym rozdziale opisano materiał badawczy, którym są nanowłókna kompozytowe. Zawarto w nim również, informację dotyczące surowców wykorzystanych do ich wytworzenia (podrozdział 7.1.1). Następnie zaprezentowano stanowisko badacze (podrozdział 7.2), które umożliwiło otrzymanie materiału badawczego. A także przedstawiono program badań (podrozdział 7.3), który został podzielony na badania: właściwości mechanicznych (podrozdział 7.3.1.), strukturalnych (podrozdział 7.3.2.) i fizycznych (podrozdział 7.3.3.).

7.1 Charakterystyka materiału badawczego

Materiał badawczy (rys. 7.1) stanowił kompozyt w postaci nanowłókien (PLA-kolagen-ND) otrzymany w procesie elektroprzędzenia na urządzeniu Nanopider™ NS 1WS500U firmy Elmarco. Do wytworzenia kompozytu wykorzystano roztwór przędzalniczy składający się rozpuszczonego w rozpuszczalnikach (aceton/dimetyloacetamid, w stosunku 8:2) biopolimeru oraz kolagenu domieszkowanego nanoproszkami diamentowymi w proporcji 5% w stosunku do masy suchego PLA.



Rys. 7.1. Materiał badawczy w postaci arkuszy nanowłókien kompozytowych (opracowanie własne)

7.1.1 Surowce wykorzystane do wytworzenia nanowłókien kompozytowych

W celu wytworzenia nanowłókien kompozytowych PLA-kolagen-ND zastosowano materiały opisane poniżej.

1) BIOPOLIMER - POLILAKTYD (PLA)

Materiałem zastosowanym na osnowę kompozytu był biopolimer (polilaktyd) o nazwie handlowej "Ingeo™ 4060D" firmy NatureWorks LLC. Ten amorficzny polimer w postaci granulek (rys 7.2) charakteryzuje się właściwościami przedstawionymi w tabeli 7.1.



- **Rys. 7.2.** Polilaktyd o nazwie handlowej "Ingeo™ 4060D" firmy NatureWorks LLC (opracowanie własne)
- Tabela 7.1.Właściwości fizyko-chemiczne polilaktydu "Ingeo™ 4060D" firmy NatureWorks
LLC (https://www.natureworksllc.com dostęp: lipiec 2024)

PARAMETR	JEDNOSTKA	WARTOŚĆ	
Gęstość	g/cm ³	1,24	
Temperatura rozpadu	°C 250		
Temperatura topnienia	°C	150-180	
Temperatura zeszklenia	°C	55-60	
Temperatura samozapłonu	°C	388	
Rozpuszczalność w wodzie	n.d.	nierozpuszczalny	

2) KOLAGEN

Kolagen, a dokładniej tropokolagen został wytworzony i dostarczony wytworzony przez firmę Sancoll®. Surowcem, z którego został pozyskany był gatunek ryby słodkowodnej – Tołpyga. W celu scharakteryzowania zastosowanego kolagenu przeprowadzono serię badań reologicznych zgodnie normą ISO 3219:1993. Pierwszym etapem było przeprowadzenie badań na reometrze HAAKETM ViscotesterTM iQ Rheometer. Urządzenie pracowało w temperaturze wynoszącej 10°C, wykorzystując geometrie typu płytka-płytka karbowana i szczelinę pomiarową wynoszącej 0,15 mm. Kolejnym etapem było przeprowadzenie pomiarów z wykorzystaniem reometru modułowego MCR 302e, firmy Anton Paar®, który cechuje się regulowanym naprężeniem i odkształceniem oraz jest wyposażony w łożysko powietrzne. Reometr pracował w układzie płytka–płytka piaskowana o średnicy 25 mm. Szczelinę pomiarowa ustawiono na 0,25 mm. Podczas testów, próbki utrzymywano w stałej temperaturze $10^{\circ}C$ z dokładnością ±0,1°C.

W wyniku analizy stwierdzono, że otrzymane przebiegi (rys 7.3 i rys. 7.4) są charakterystyczne dla cieczy rozrzedzanych ścinaniem. Dodatek nanoproszków diamentowych (rys 7.4) spowodował nieznaczne obniżenie wartości lepkości dla kolagenu. W celu sprawdzenia czy i jak materiał zmienia swoje właściwości zdecydowano się na przeprowadzenie kolejnej serii badań reologicznych po roku przetrzymywania kolagenu w chłodziarce w temperaturze 6-8°C (rys. 7.5).



Rys. 7.3. Lepkość niemodyfikowanego nanoproszkami diamentowymi kolagenu określona przy użyciu reometru HAAKE[™] Viscotester[™] iQ Rheometer (opracowanie własne)



Rys. 7.4. Lepkość modyfikowanego nanoproszkami diamentowymi kolagenu określona przy użyciu reometru HAAKE[™] Viscotester[™] iQ Rheometer (opracowanie własne)

Po przeprowadzaniu badań lepkości i analizie otrzymanych przebiegów (rys 7.5) możemy stwierdzić, że zmiana wartości lepkości jest pomijalna. Oznacza to, że materiał biologiczny, przechowywany warunkach chłodniczych, nie wykazuje oznak spadku właściwości reologicznych, co świadczy o braku znaczących oznak starzenia materiału.



Rys. 7.5. Lepkość modyfikowanego nanoproszkami diamentowymi kolagenu określona przy użyciu reometru MCR 302e, firmy Anton Paar® po 12 miesięcznym okresie przechowywania (opracowanie własne)

W celu określenia właściwości reologicznych przeprowadzono badanie przemiatania amplitudą (rys. 7.6) oraz badania histerezy i tiksotropii kolagenu modyfikowanego diamentem (rys.7.7-7.8). Na podstawie badań oscylacyjnych (rys. 7.6) możemy stwierdzić, że kolagen jest materiałem cechującym się szerokim zakresem sprężystości. Moduł zachowawczy dominuje nad modułem stratności przy odkształceniach przekraczających ponad 50%. Analizując przebiegi badania tiksotropii (rys. 7.7) i histerezy (rys. 7.8) uwidoczniły zdolność kolagenu do odbudowy jego struktury.



Rys. 7.6. Badanie przemiatania amplitudą modyfikowanych nanoproszkami diamentowymi kolagenów przy użyciu reometru MCR 302e, firmy Anton Paar® (opracowanie własne)



Rys. 7.7. Tiksotropia kolagenu modyfikowanego diamentem określona metodą 3IRR przy użyciu reometru modułowym MCR 302e, firmy Anton Paar®: a) Lepkość kolagenu w funkcji czasu; b) Moment obrotowy w funkcji czasu (opracowanie własne)



Rys. 7.8. Histereza kolagenu modyfikowanego nanoproszkami diamentowymi wykonane przy użyciu reometru MCR 302e, firmy Anton Paar (opracowanie własne)

3) DETONACYJNE NANOPROSZKI DIAMENTOWE

Surowcem wykorzystanym do modyfikacji kolagenu były detonacyjne nanoproszki diamentowe, firmy Adamas Nano, Alchem Grupa Sp.z o.o. W celu scharakteryzowania ich powierzchni, wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM), JSM-5500 LV, z firmy Jeol Ltd. Badanie przeprowadzono wg normy PN-EN ISO/IEC 17025:2018.

Na podstawie analizy obrazu SEM nanoproszków diamentowych (rys. 7.9), możemy zauważyć ich nieregularną geometrię powierzchni ziaren. Warto zauważyć, że materiał ten cechuję się również skłonnością do tworzenia aglomeratów, co może mieć wpływ na późniejszy proces wytwarzania i właściwości nanowłókien kompozytowych.



Rys. 7.9. Obraz SEM nanoproszków diamentowych w powiększeniu x200 (opracowanie własne)

Ze względu na charakter nanoproszków diamentowych zdecydowano się przeprowadzić analizę wielkości cząsteczek. Wykorzystano w tym celu urządzenie Litesizer 500 firmy Anton Paar. Ze względu na specyfikę urządzenia, nanoproszki diamentowe zostały wprowadzone do roztworu wody dejonizowanej, w stosunku 1 mg na 1 ml. Wykorzystane urządzenie spełnia normy ISO 13099:2012 oraz ISO 22412:2017

Na podstawie analizy wielkości cząstek w funkcji rozkładu ilościowego (rys. 7.10.) oraz objętościowego (rys. 7.11.), określono rozrzut wielkości ziaren. Wielkość badanych ziaren mieści się w przedziale od około 1 do 5 µm.



Rys. 7.10. Funkcja rozkładu ilościowego nanoproszków diamentowych w roztworze wodnym (opracowanie własne)



Rys. 7.11. Funkcja rozkładu objętościowego nanoproszków diamentowych w roztworze wodnym (opracowanie własne)

7.2 Charakterystyka stanowiska badawczego

Do wytworzenia struktur kompozytu w postaci nanowłókien wykorzystano Nanopider™ NS 1WS500U firmy Elmarco. Urządzenie, którego schemat pokazano na rysunku 7.12, dedykowane jest do niewielkich linii produkcyjnych oraz wyspecjalizowanych laboratoriów przemysłowych, charakteryzuje się:

- stacjonarnym systemem elektrody strunowej o długości 500 mm,
- napięciem przędzenia z przedziału od 0 do 100 kV,
- automatycznym przewijanie elektrody przędzalniczej,
- zintegrowanym rozwijaniem / przewijaniem podłoża,
- ekranem dotykowym z interfejsem dla użytkownika,
- śledzeniem danych procesowych.

Do rozprowadzania roztworu przędzalniczego na elektrodzie, urządzenie wykorzystuje kartridże o pojemnościach 10 ml, 40 ml (rys. 7.13) i 80 ml.



Rys. 7.12. Schemat ideowy urządzenia Nanospider[™] NS 1WS500U (opracowanie własne)



Rys. 7.13. Widok kartridży wykorzystywanych w urządzeniu Nanospider: a) pojemność 10 ml; b) pojemność 40 ml (opracowanie własne)

7.3 Program badań

W celu określenia poszczególnych właściwości użytkowych otrzymanych nanowłókien kompozytowych zastosowano różne metody i narzędzia badawcze. Ich szczegółowy opis zawarto w poniższych podrozdziałach. W celu usystematyzowania przeprowadzane badania podzielono na trzy grupy:

- badania właściwości mechanicznych (podrozdział 7.3.1),
- badania właściwości strukturalnych (podrozdział 7.3.2),
- badania właściwości fizycznych (podrozdział 7.3.3).

7.3.1 Badania właściwości mechanicznych

Oznaczenie właściwości wytrzymałościowych podczas statycznej próby rozciągania przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Dynamometer LaborTech Labtest 2.010 w temperaturze otoczenia (rys. 7.14a). Urządzenie wyposażone było w parę szczęk zaciskowych płaskich (rys. 7.14b) oraz czujnik pracujący w zakresie od 1 N do 100 N. Widok przygotowanych próbek oraz ich schemat zamieszczono na rys. 7.15. Podczas badania określono wartość: modułu Young'a – Et [MPa], wytrzymałości na rozciąganie – Rm [MPa], oraz wydłużenia względnego przy maksymalnej sile - ε [%]. Wielkości te zmierzono przy zadanej prędkości rozciągania v = 10 mm/min. Pomiar trwał do 50% spadku siły w stosunku do siły maksymalnej. Postępy procesu były sterowane komputerowo, wyniki pomiarów są zarówno graficzne jak i numeryczne, opracowane w programie LabTest zgodnie z normą PN-EN ISO 527:1998. W celach badawczych dla każdego z materiałów zaplanowano wykonanie 10 prób w kierunku maszynowym (wzdłużnym) oraz 10 w kierunku poprzecznym do wzdłużnego. Łącznie przeprowadzono 120 pomiarów na 7 próbkach.



Rys. 7.14. Stanowisko do badań właściwości mechanicznych: a) uniwersalna maszyna wytrzymałościowa, b) szczęki płaskie wykorzystane do badań wytrzymałościowych wraz z próbką (opracowanie własne)



Rys. 7.15. Próbka do badań właściwości wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu: a) widok rzeczywisty b) schemat (opracowanie własne)

7.3.2 Badania właściwości strukturalnych

W obszarze tych badań skupiono się głównie na zastosowaniu technik spektroskopowych oraz wykorzystaniu narzędzi obliczeniowych do analizy otrzymanych wyników. W celu określenia budowy strukturalnej wytworzonych nanowłókien kompozytowych wykorzystano spektroskopię elektronową (SEM), mikroskopie konfokalną oraz spektroskopię fourierowską w podczerwieni.

1) Spektroskopia elektronowa

Obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) uzyskano przy pomocy mikroskopu UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus (Carl Zeiss, Niemcy), który pozwala na powiększenia obrazu w zakresie 12–1 000 000 w trybie SE oraz w zakresie napięcia przyspieszającego 0,02–30 kV. Obserwacje prowadzono stosując napięcie 10 kV. Dla każdego z siedmiu materiałów badawczych wykonano po serii zdjęć przy różnych powiększeniach (500, 1000, 10000, 20000) zgodnie z normą PN-EN ISO/IEC 17025:2018. Następnie za pomocą udostępnionego przez pracownika Uniwersytetu Technicznego w Libercu (Czechy) skryptu w programie Matlab firmy The MathWorks, Inc. dokonano analizy uzyskanych obrazów. Pozwoliło to na określenie średniej średnicy włókien, stopnia porowatości oraz średniej wielkości porów. Do ich wyznaczenia należało wykorzystać obrazy mikroskopowe powstałe przy największym powiększeniu. Badania przeprowadzono na wszystkich nanowłóknach kompozytowych oraz nanowłóknach wytworzonych z PLA.

Opis skryptu do analizy obrazu:

- Obraz nanowłókien został najpierw skorygowany za pomocą funkcji "adapthisteq" i "imadjust", po czym obraz został przekonwertowany do postaci binarnej przy użyciu algorytmu Otsu ("imbinarize").
- 2) Wszelkie defekty (np. błędy przechwytywania obrazu, kurz) zostały zredukowane za pomocą operacji morfologicznych "bwareaopen", a następnie "imclose". Porowatość obliczono jako sumę pikseli o wartości 0 (tło) w stosunku do całego obrazu (tj. tło plus włókna). Rozmiar porów określono jako "EquivDiameter" (równoważna średnica koła) przy użyciu funkcji "regionprops". Równoważna średnica koła to średnica, której powierzchnia jest równa powierzchni mierzonego poru.
- Przekształcenie odległości (odległość euklidesowa, odległość w linii prostej) została obliczona z obrazu binarnego za pomocą funkcji "bwdist, euclidean". Oblicza ona sumę pikseli między każdym pikselem a najbliższym niezerowym pikselem w obrazie binarnym.
- 4) Obraz binarny został następnie przekształcony w linie o szerokości jednego piksela przy użyciu algorytmu szkieletyzacji w oprogramowaniu Matlab (funkcja "bwmorph, skel"). Ta operacja zmniejsza obiekt do centralnie położonego punktu o szerokości jednego piksela. Całkowitą długość nanowłókien (na obrazie) obliczono następnie jako sumę wszystkich pikseli na obrazie szkieletowym.
- 5) Obrazy powstałe w wyniku procesu szkieletyzacji i transformacji odległościowej zostały następnie pomnożone tak, że uzyskano tylko maksymalną wartość transformacji odległościowej (gdzie leży szkielet). Dane te odpowiadają średnicy włókna określonej w każdym punkcie na długości włókna. Stopień nieuporządkowania (ocena liniowości/krzywizny) zdefiniowano jako stosunek długości włókien obejmujących dwa wybrane punkty do najkrótszej odległości między tymi dwoma punktami, obliczonej jako minimalna średnica Fereta za pomocą funkcji "bwferet, MinDiameter".
- 6) W końcowym etapie każdy zdefiniowany parametr na otrzymanym obrazie został poddany analizie statystycznej, na której podstawie wykreślono histogram średnicy włókien i rozkładu porowatości.

2) Mikroskopia konfokalna

Mikroskopia konfokalna została wykonana na skaningowym mikroskopie laserowym 3D LEXTTM OLS5000. Stanowisko badawcze (rys. 7.16) znajdowało się na terenie Uniwersytetu Technicznego w Libercu (Czechy). Obrazy rejestrowano przy użyciu obiektywu o powiększeniu 100x w rozdzielczości 1024x1024 pikseli, a następnie analizowano przy użyciu dedykowanego oprogramowania. Pozwoliło to określić topografie powierzchni otrzymanych kompozytów. Korzystając z skryptu oprogramowania Matlab dokonano importu danych do programu. Następnie wyznaczono dwa główne parametry chropowatości powierzchni:

- R_z maksymalna wysokość profilu [µm],
- R_a średnie bezwzględnie odchylenie rzędnych profilu [µm].

Badanie przeprowadzono według normy PN-EN ISO 25178:2016. Badania przeprowadzono na 7 próbkach, na których przeprowadzono 21 pomiarów.



Rys. 7.16. Stanowisko badawcze - mikroskop laserowy 3D LEXT[™] OLS5000 (opracowanie własne)

Skrypt do analizy obrazu w programie Matlab.

clear clc filename = 'D2_01.lext';	
[Z,IMOptical, IMLaser, Info] =readLEXTfile(filename);	%zastosowanie skryptu pozwalającego na zaimportowanie formatu .EXT do programu Matlab
imshow(IMOptical,[]) imshow(IMLaser,[])	%obraz optyczny %obraz laserowy
[~,U] = filtshape(Z,[1 1]);	%znajdowanie płaszczyzny poziomej próbki
Z_=Z-U; [X,Y] = meshgrid((1:1024)*Info.HeightInfo.HeightDatal mesh(X,Y,Z_) xlabel('X, \mum'),ylabel('Y, \mum'),zlabel('Z, \mum')	%poziomowanie próbki PerPixelX*1e-6); % wykreślenie obrazu w osiach XYZ_
%Rz - maksymalna wysokość profilu Rz_1 = arrayfun(@(x) range(Z_(:,x)),1:1024); mean(Rz_1) std(Rz_1)	%Rz - maksymalna wysokość profilu w kierunku Y-Z %średnia maksymalna wysokość profili w kierunku Y-Z % odchylenie standardowe
Rz_2 = arrayfun(@(x) range(Z_(x,:)),1:1024); mean(Rz_2) std(Rz_2)	%Rz - maksymalna wysokość profilu w kierunku X-Z %średnia maksymalna wysokość profili w kierunku X-Z % odchylenie standardowe
%Ra - średnie bezwzględne odchylenie rzędnych profilu Ra_1 = arrayfun(@(x) mean(abs(Z_(:,x)-mean(Z_(:,x)))) mean(Ra_1) std(Ra_1) Ra_2 = arrayfun(@(x) mean(abs(Z_(x,:)-mean(Z_(x,:)))) mean(Ra_2)),1:1024);),1:1024);
std(Ra_2) figure idx = 200:211; $plot(X(idx,:)', (Z_(idx,:)-mean(Z_(idx,:)))')$ xlabel('X, \mum')	% wykreślenie 10 przykładowych profili w osi XZ_
ylabel('Z, \mum') grid minor figure idy = 700:711; plot(Y(:,idy), (Z_(:,idy)-mean(Z_(:,idy)))) xlabel('Y, \mum') ylabel('Z, \mum') grid minor	% wykreślenie 10 przykładowych profili w osi YZ_

3) Spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FTIR)

Analizę struktury chemicznej przeprowadzono za pomocą ThermoScientific Nicolet INs50. Spektrometr FTIR wyposażono w przystawkę odbiciowo-rozpraszającą Seguell DRIFT, pozwalającą na modulację kąta padania wiązki promieniowania. Pomiary przeprowadzono w trybie absorpcji w zakresie liczby falowej 4000-400 cm⁻¹ przy rozdzielczość 4 cm⁻¹ przy kącie wiązki podczerwieni 90 stopni. Zabrane dane wyeksportowano do oprogramowania Matlab firmy The MathWorks, w celu dalszej analizy. Badanie przeprowadzono według normy PN-EN ISO/IEC 17025:2018. Badania przeprowadzono na 6 próbkach.

7.3.3 Badania właściwości fizycznych – filtracja

Celem badania jest wyznaczenie właściwości filtracyjnych filtrów wykonanych z nanowłókien kompozytowych (PLA-kolagen-ND). Przeprowadzono wieloetapowy proces, który umożliwił sprawdzenie zdolności filtracyjnych kompozytu, poprzez:

- określenie możliwości filtracyjnych materiału kompozytowego PLA-kolagen-ND,
- sprawdzenie możliwości rewitalizacji filtrów z materiału kompozytowego,
- określenie wydajności filtrów z materiału kompozytowego po rewitalizacji.

Przed przystąpieniem do badań filtracyjnych, należało zbadać właściwości nie tylko samych filtrów, ale również filtrowanych substancji, wykorzystując:

- badania fizykochemiczne,
- badania mikrobiologiczne,
- ocenę mikroskopową.

Do badań wykorzystano filtrację próżniową, stosując, system do filtracji próżniowej lub ciśnieniowej, od Sartorius Lab Instruments - typ 16510, PC. Do badań z arkusza materiału badawczego wycięto filtry w kształcie koła o średnicy 46 mm (rys. 7.17). Ze względu na zauważone miejscowe spadki jakości kompozytów na brzegach arkusza, zastosowano 20 mm margines. Następnie w celu wyznaczenia możliwych zmian masy, po procesach filtracyjnych i rewitalizacyjnych, określono początkową masę filtrów. Kolejnym krokiem było umieszczeniu filtra na perforowanej płytce pozwalającej na swobodny przepływ filtratu. Następnie należało umieścić odpowiednią ilość badanej substancji w górnym zbiorniku urządzenia. Zdecydowano, że dla każdej badanej substancji należy wykonać po 5 procesów filtracyjnych. Po wykonaniu filtracji określono właściwości otrzymanych filtratów.



Rys. 7.17. Schemat rozplanowania położenia szablonu filtrów na przygotowanym arkuszu (opracowanie własne)

Badanie wpływu rewitalizacji filtrów kompozytowych na ich zdolności filtracyjne, zostało poprzedzone procedurą płukania wykorzystanych filtrów w wodzie destylowanej. Następnie suszono je w temperaturze 30°C przez około 30 min. Po wysuszeniu filtry zostały zważone i poddane ocenie mikroskopowej. Następnie tak zrewitalizowane filtry zostały ponownie wykorzystane w procesie filtracji, zgodnie z przedstawioną wyżej metodyką. W celu sprawdzenia możliwości wielokrotnego użycia filtra procedurę powtórzono trzykrotnie. W tabeli 7.2 spis zaplanowane badania.

lp.	Badanie	Liczba powtórzeń dla jednego filtratu	Liczba powtórzeń dla substancji niefiltrowanych	Łączna ilość powtórzeń
1	Udział procentowy suchej masy	5	5	540
2	Pomiar gęstości, za pomocą piknometru	1	5	120
3	Oznaczenie mętności	1	5	120
4	Pomiar pH roztworu	1	1	108
5	Pomiar konduktancji	1	1	108
6	Pomiar potencjału utleniającego	1	1	108
7	Badanie mikrobiologiczne	1	1	36
8	Wpływu rewitalizacji na masę filtra	1	nie dotyczy	105
9	Wpływu rewitalizacji na mikrostrukturę filtra	1	nie dotyczy	140

Tabela 7.2.Program badań procesu filtracji

Wykorzystując wagosuszarkę laboratoryjną firmy Radwag- model MA 50.R, dokonano pomiarów zawartości procentowej suchej masy w uzyskanych filtratach oraz substancji

filtrowanej. Do celów badawczych temperaturę suszenia nastawiono na 105°C, czas próbkowania na 15 s. Aluminiową szalkę, umieszczoną w komorze grzewczej urządzenia, równomiernie obciążano 2-3 g badanej substancji. Po zamknięciu komory, następowało automatycznie uruchomienie urządzenia.

Do oznaczenia gęstości otrzymanych filtratów i substancji filtrowanej wykorzystano piknometr laboratoryjny o objętości 25 ml. Po wyznaczeniu masy piknometru (dokładnie osuszonego) wraz z korkiem należało napełnić piknometr wodą destylowaną. Wykorzystując korek z kanalikiem, usunięto jej nadmiar. Po osuszeniu piknometru bibułą wyznaczono jego masę. Po wylaniu wody, dokładnie osuszono piknometr, by następnie wypełnić go badaną cieczą. Po zamknięciu i osuszeniu, wyznaczono jego masę. Procedurę powtórzono dla wszystkich próbek- wykonując 108 pomiarów. Korzystając ze wzoru (7.1) wyznaczono gęstość badanych substancji:

$$\rho_c = \frac{m_{pc} - m_p}{m_{pw} - m_p} \rho_w \tag{7.1}$$

gdzie:

 ρ_c - gęstość badanej substancji,

 ρ_w - gęstości wody – przyjęto wartość 0,998 g/cm³,

 m_p -masa pustego piknometru (dokładnie osuszonego) wraz z korkiem,

 m_{pw} -masa piknometru (z korkiem) wypełnionego wodą destylowaną,

 m_{pc} - masa piknometru (z korkiem) wypełnionego badaną cieczą.

Do pomiarów mętności wykorzystano Mętnościomierz TB 300 IR firmy Lovibond Tintometer, który spełnia wymagania normy PN-EN ISO 7027:2016. Przed przystąpieniem do badań dokonano kalibracji urządzenia za pomocą dołączonych do zestawu 4 wzorców: <0,1 NTU, 20 NTU, 200 NTU, 800 NTU. Po kalibracji, do szklanej kuwety pomiarowej, o objętości około 12 ml, wlano badaną substancję Następnie próbki, umieszczono w komorze pomiarowej. Po zakończeniu pomiaru, opróżniono, przepłukano i osuszono wykorzystaną kuwetę. Łącznie przebadano 120 próbek.

Pomiary pH dokonano za pomocą przenośnego pH-metru HandyLab 100 firmy SI Analytics. Przed przystąpieniem do badań dokonano kalibracji urządzenia za pomocą roztworów buforowych. Oczyszczoną i wysuszoną elektrodę urządzenia umieszczono w badanej substancji. Po ustabilizowaniu się wartości pH, spisano otrzymany wynik. Łącznie przeprowadzono 108 pomiarów.

Za pomocą urządzenia ProLab 2500 firmy SI Analytics oznaczono konduktancje badanych substancji. Oczyszczoną i wysuszoną elektrodę urządzenia umieszczono w badanej substancji. Po ustabilizowaniu się wartości spisano otrzymany wynik. Łącznie przeprowadzono 108 pomiarów.

Pomiar potencjału utleniającego dokonano za pomocą urządzenia laboratoryjnego pHmetru CP-511 firmy Elmetron. Oczyszczoną i wysuszoną elektrodę urządzenia umieszczono w badanej substancji. Po ustabilizowaniu się wartości spisano otrzymane wartości potencjału. Łącznie przeprowadzono 108 pomiarów.

Wpływ filtracji na czystości mikrobiologiczną filtratów oceniono za pomocą Luminometru PD-30 firmy Kikkoman. W celach porównawczych oceniono również nieprzefiltrowaną substancje. Ze względu na minimalizację wpływu czasu na otrzymywane wyniki, wszystkie przebadane filtraty zostały otrzymane w dniu badania. Zgodnie z instrukcją obsługi, wymazówki Lucipac Pen wyłożono z chłodziarki na około 20 min, by uzyskały odpowiednią temperaturę przed użyciem (20-35°C). Sterylną i suchą wymazówkę do pobierania próbek z płynów, wyciągnięto z tubki i zanurzono w badanym roztworze. Następnie umieszczono ją ponownie w tubce, przebijając komorę z płynem. Wstrząsając tubką wymuszono przepływ płynu do dolnej komory. Po ich rozpuszczeniu odczynników umieszczono ją w komorze pomiarowej urządzenia. Łącznie przebadano 36 próbek.

W celu sprawdzenia wpływy procesów rewitalizacyjnych na stan filtra zdecydowano się zbadać ich wpływ na masę filtrów kompozytowych. W tym celu wykorzystano wagę laboratoryjną WPS 210 firmy Radwag. Dokonano pomiarów początkowych mas fitów, oraz po każdym procesie rewitalizacyjnym. Przeprowadzono łącznie 105 pomiarów na 35 próbkach.

Analizę wpływ procesów filtracyjnych i rewitalizacyjnych na strukturę mikroskopową filtrów został wykonana za pomocą mikroskopu optycznego YS100, firmy Nikon. Urządzenie zostało wyposażone cyfrową kamerę mikroskopowa SCMOS05000KPA USB 2592x1944 z sensorem Aptina CMOS Special Sensor (Color) od ToupTek. Do przechwytywania danych, wykorzystano dedykowane oprogramowanie ToupView. Dla każdego z siedmiu materiałów badawczych wykonano po serii zdjęć, przy 100 krotnym powiększeniu zgodnie z normą PN-PN-EN ISO/IEC 17025:2018. Przeprowadzono 140 pomiarów na 28 próbkach.

ROZDZIAŁ VIII

PROCES WYTWORZENIA NANOWŁÓKIEN KOMPOZYTOWYCH

Wytworzenie nanowłókien kompozytowych metodą elektroprzędzenia, przeprowadzono w kilku etapach. Przed przystąpieniem do badań, należało określić zakres wstępnych paramentów procesu elektroprzędzenia (tabela 8.1). W tym celu przenalizowano dane dotyczące pracy urządzenia badawczego oraz wykorzystanych surowców.

Parametr	Jednostka	Wartość
Odległość elektrod	mm	170-180
Napięcie na elektrodzie wirującej	kV od 45 do 70	
Napięcie na kolektorze	kV	od -7 do -15
Prąd na elektrodzie wirującej	mA	od 0,7 do 0,22
Prąd na kolektorze	mA	od 0,7 do 0,22
Temperatura	°C	od 19 do 24
Prędkość przesuwu elektrody	mm/s	0,2
Prędkość przesuwu kartridża	mm/s od 580 do 650	
Prędkość przesuwu podłoża	mm/min od 10 do 20	
Wilgotność powietrza	% od 10 do 35	

 Tabela 8.1.
 Zakres wstępnych paramentów procesu elektroprzędzenia (opracowanie własne)

Następnym krokiem było przygotowanie odpowiedniego roztworu przędzalniczego, który został wykorzystany do przetestowania założonych parametrów urządzenia. Żywicę polilaktydową rozpuszczono w mieszaninie rozpuszczalników (aceton/dimetyloacetamid, w stosunku 8:2). Następnie, za pomocą mieszadła magnetycznego, roztwór był ujednorodniany przez około 3 godziny w temperaturze 40°C. Gotowy wprowadzono do kartridża urządzenia (rys. 7.13), który umieszczono w komorze urządzenia. Przeprowadzono serię testów, podczas których zmieniano poszczególne parametry procesowe aparatury oraz warunki panujące w komorze urządzenia. Wytworzony materiał został oceniony sensorycznie:

- za pomocą obserwacji optycznej okiem nieuzbrojonym określono ciągłość warstwy,
- za pomocą siły rąk określano wytrzymałość.

W celu sprawdzenia wpływu niemodyfikowanego kolagenu na proces produkcyjny, dokonano modyfikacji wykorzystanego roztworu przędzalniczego. Ze względu na to, że

kolagen jest materiałem biologicznym i wrażliwym na temperatury, roztwór PLA z rozpuszczalnikami został schłodzony do temperatury 20°C. Następnie dodano emulsję kolagenową, tworząc mieszaninę o proporcji wagowej kolagenu do suchej masy PLA o wartości 5%. Tak powstały roztwór poddano procesowi ujednorodnienia, przez jedną godzinę. Gotową mieszaninę stosowano do produkcji kompozytów w postaci nanowłókien. Postanowiono zastosować takie same nastawy aparaturowe jak w przypadku nanowłókien z PLA (tabela 8.1). W trakcie procesu nie zauważono zmian w sposobie przędzenia nanowłókien. Podobnie jak w pierwszym etapie materiał kompozytowy, został oceniony sensorycznie. W wyniku porównania, przy tych samych nastawach urządzenia, materiału wytworzonego z PLA oraz kompozytu PLA-kolagen zauważono, że dodatek kolagenu w niewielkim stopniu poprawił właściwości wytrzymałościowe (rozciąganie wymagało przyłożenia większej siły). Nie zauważono również wzrostu liczby defektów struktury.

Do sporządzenia roztworu przędzalniczego w kolejnym etapie dodano do PLA zmodyfikowany nanoproszkiem diamentowym kolagen. Do ujednorodnionej i sprowadzonej do temperatury około 20°C mieszaniny żywicy polilaktydowej i rozpuszczalników dodano zmodyfikowany kolagen, w proporcji 5% wagowych w stosunku do suchego PLA. Podobnie jak poprzednio, włókna kompozytowe wyprzędzono w zakresie wstępnych parametrów procesu (tabela 8.1). Następnie otrzymane kompozyty zostały poddane ocenie sensorycznej. Nie zauważono spadku jakości wytworzonych kompozytów, w tym wpływu na ciągłość warstwy, czy na liczbę defektów powierzchniowych. W porównaniu do dwóch poprzednich materiałów, zauważono znaczny wzrost wymaganej siły potrzebnej do rozciągnięcia. Zanotowano również spadek chropowatości powierzchni.

Do wyznaczenia parametrów, przy których zostaną wytworzone ostateczne materiały badawcze należało przeanalizować i ocenić uzyskane już wyniki. Zmiana parametrów procesowych elektroprzędzenia, a mianowicie wartość prądu i napięcia powodowała największy wpływ na cały proces wytwarzania kompozytów. Niestety zakresy ich nastaw, w których materiały wykazywały wymaganą ciągłość warstwy oraz zdolność do rozciągania w palcach, były zbyt wąskie. Najbardziej obiecującymi parametrami, które można było zmieniać bez dużego ryzyka wytworzenia kompozytów cechujących się dużą liczbą defektów strukturalnych, były prędkość przesuwu podłoża oraz wilgotność w komorze urządzenia.

W celu wyznaczenia docelowych paramentów procesowych przeprowadzono kolejną serię badań wykorzystując roztwór przędzalniczy służący do wytworzenia kompozytów PLAkolagen-ND. Biorąc pod uwagę poprzednie wyniki, wartości prądu i napięcia ustalono jako stałe, a skupiono się na zbadaniu wpływu zmiany wilgotność powietrza w komorze roboczej urządzenia badawczego oraz zmiany wartości prędkości przesuwu podłoża odbierającego wytworzone włókna. Przebadane parametry zebrano w tabeli 8.2.

Parametr	Jednostka	Wartość	
Odległość elektrod	mm	180	
Napięcie na elektrodzie wirującej	kV 60 ±0,5		
Napięcie na kolektorze	kV	-10±0,5	
Prąd na elektrodzie wirującej	mA	$0,1 \pm 0,03$	
Prąd na kolektorze	mA	0,1 ± 0,03	
Temperatura	°C	22 ± 1	
Prędkość przesuwu elektrody	mm/s 0,2		
Prędkość przesuwu kartridża	mm/s 640±10		
Prędkość przesuwu podłoża	mm/min od 10 do 25		
Wilgotność powietrza	%	od 10 do 45	

 Tabela 8.2.
 Optymalne parametry procesu elektroprzędzenia

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano szereg materiałów, które zostały szczegółowo ocenione pod względem ich jakości. Zmiana wilgotności powietrza wpływa bezpośrednio na proces przędzenia. Materiały o najwyższej jakości ocenionej organoleptycznie uzyskano przy wilgotności powietrza od 15% do 25%. Wilgotność powietrza w komorze roboczej na poziomie 35% i więcej oraz na poziome 10% powodowała spadek jakości otrzymanych włókien (defekty powierzchniowe, nieciągłości warstwy). Zmiana wartości prędkości przesuwu podłoża nie wpływała na proces elektroprzędzenia. Analizując otrzymane wyniki, zdecydowano na wytworzenie materiałów badawczych, korzystając z optymalnych dla tych warunków parametrów procesowych (tabela 8.2) oraz przy określonej wartości prędkości przesuwu podłoża i wilgotności powietrza w komorze urządzenia (tabela 8.3)

 Tabela 8.3.
 Wartości prędkości przesuwu podłoża i wilgotności powierza dla różnych materiałów badawczych (opracowanie własne)

Lp.	Materiał	Wilgotność powietrza, [%]	Szybkość przesuwu podłoża, [mm/min]	Oznaczenie próbek
1	PLA bez dodatków	20	15	REF 1
2	PLA- kolagen	20	15	REF 2
3	PLA- kolagen-diament	15	15	D2
4	PLA- kolagen-diament	25	15	D3
5	PLA- kolagen-diament	20	10	D4
6	PLA- kolagen-diament	20	20	D5

ROZDZIAŁ IX

ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

W rozdziale przedstawiono wyniki badań nanowłókien kompozytowych na osnowie polilaktydowej wzmocnionej kolagenem modyfikowanym nanoproszkami diamentowymi. Zgodnie z przyjętą metodyką badawczą (przedstawioną w rozdziale VII) zostały przeprowadzone badania właściwości mechanicznych (podrozdział 9.1), określenie i budowa struktury (podrozdział 9.2) oraz badania właściwości fizycznych (podrozdział 9.3).

9.1 Badania właściwości mechanicznych

W ramach badań właściwości mechanicznych wyznaczono wartości: siły maksymalnej F_{max} [N], modułu Younga – E_t [MPa], wytrzymałości na rozciąganie – R_m [MPa] oraz wydłużenia względnego przy maksymalnej sile - ϵ [%].

Ze względu na liczbę wygenerowanych wykresów oraz dla ułatwienia analizy otrzymanych wyników, zdecydowano się podzielić je na trzy główne bloki:

- Wpływ kolagenu oraz kolagenu zmodyfikowanego proszkami diamentowymi na właściwości mechaniczne wytworzonych nanowłókien kompozytowych (podrozdział 9.1.1),
- Wpływu zmian wilgotności powietrza w komorze urządzenia o nazwie Nanopider na właściwości mechaniczne nanowłókien kompozytowych (podrozdział 9.1.2),
- Wpływu zmian wartości prędkości przesuwu podłoża odbierającego w komorze urządzenia o nazwie Nanopider na właściwości mechaniczne nanowłókien kompozytowych (podrozdział 9.1.3).

9.1.1 Wpływ kolagenu oraz kolagenu zmodyfikowanego proszkami diamentowymi na właściwości mechaniczne wytworzonych nanowłókien

Porównanie właściwości uzyskanych nanowłókien kompozytowych D2 (PLA-kolagen-ND) z materiałami referencyjnymi REF1 (nanowłókna PLA) i REF2 (nanowłókna kompozytowe PLA-kolagen), pozwoli na potwierdzenie wpływu dodatku nanoproszków diamentowych na właściwości wytworzonych kompozytów. Na wykresach przedstawiono wyniki badań nanowłókien w zależności od kierunku badania:

- w kierunku wzdłużnym (maszynowym),
- w kierunku poprzecznym (prostopadłym do maszynowego),
- średnia z wyników.

Na rysunku 9.1 przedstawiono wpływ dodatków (kolagen, nanoproszek diamentowy) na wartości siły maksymalnej odziaływującej na otrzymane nanowłókna. Zaobserwowano, że wykorzystanie kolagenu do wytworzenia nanowłókien kompozytowych (REF2), spowodowało znaczny wzrost wartości siły maksymalnej odziaływującej na włókna w odniesieniu do REF1: w kierunku wzdłużnym (rys. 9.1a) wzrost ten wynosi około 108%, natomiast w kierunku poprzecznym (rys. 9.1b) około 208%. Średni wzrost wartości siły (rys. 9.1c) wyniósł 140%. W przypadku nanowłókien kompozytowych wytworzonych z dodatkiem nanoproszków diamentowych (D2) również zaobserwowano dalszy wzrost wartości siły maksymalnej odziaływującej na otrzymane nanowłókna. W kierunku maszynowym (rys. 9.1a) wartość siły maksymalnej jest ponad 450% wyższa w porównaniu do materiału referencyjnego (REF1), oraz ponad 250% wyższym w stosunku do materiału REF2. W kierunku porzecznym (rys. 9.1b), są to kolejno wartości 309% wyższe dla REF1 i 32% wyższe dla REF2. Natomiast w przypadku średniej z wyników (rys. 9.1c), wartości siły maksymalnej nanowłókien kompozytowych (D2) jest o około 300% wyższa od REF1 oraz około 100% wyższa od kompozytu REF2. Różnica w wartościach sił pomiędzy kierunkiem wzdłużnym a poprzecznym do niego, pozwala nam stwierdzić, że otrzymane materiały są anizotropowe.





Rys. 9.1. Zmiana wartości siły maksymalnej odziaływującej na: nanowłókna z PLA oraz nanowłókna kompozytowe PLA-kolagen i PLA-kolagen-ND: a) w kierunku maszynowym, b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)

Na rysunku 9.2 przedstawiono zmianę procentowej wartości wydłużenia, dla nanowłókien REF1 i nanowłókien kompozytowych REF2 i D2. Dodatek kolagenu (nanowłókna REF2), wpłynął w niewielki sposób na zmianę procentowej wartości wydłużenia w odniesieniu do REF1, a mianowicie: w kierunku wzdłużnym (rys. 9.2a) zaobserwowano około 15% wzrost wartości wydłużenia procentowego, natomiast w kierunku poprzecznym (rys. 9.2b) nastąpił jego spadek o 12%. Średni wzrost wartości procentowego wydłużenia (rys. 9.2c) to niecałe 2%. Dodatek nanoproszków diamentowych (nanowłókna kompozytowe D2), spowodował znaczny spadek wartości procentowego wydłużenia otrzymanych nanowłókien w stosunku do nanowłókien bez dodatku. Wartość wydłużenia względnego w kierunku maszynowym (rys. 9.2a) jest około 400% niższa w porównaniu do nanowłókien REF1, oraz około 340% niższe w stosunku do nanowłókien REF2. W kierunku porzecznym (rys. 9.2b), są to kolejno wartości 206% niższe dla REF1 i około 250% niższe dla REF2. Natomiast w przypadku

średniej z wyników (rys. 9.2c) wartości wydłużenia względnego nanowłókien kompozytowych z udziałem nanoproszków diamentowych są o około 300% niższe od obu materiałów.



Rys. 9.2. Zmiana wartości wydłużenia względnego nanowłókien z PLA oraz nanowłókien kompozytowych PLA-kolagen i PLA-kolagen-ND: a) w kierunku maszynowym, b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)

Na rysunku 9.3 przedstawiono wyniki badań dotyczące zmiany wartości moduł sprężystości (Younga) dla przebadanych materiałów. Porównujac właściwości nanowłókien kompozytowych REF2 i D2 do nanowłókien z PLA (REF1), możemy zauważyć znaczną różnicę w wartościach modułu Younga. W przypadku nanowłókien kompozytowych z udziałem kolagenu (REF2), nastąpił wzrost wartości modułu o 110% w kierunku wzdłużnym (rys. 9.3a) i o około 220% w kierunku poprzecznym (rys. 9.3b). Średni wzrost jego wartości (rys. 9.3c) to natomiast około 160%. W przypadku nanowłókien kompozytowych wytworzonych z dodatkiem nanoproszków diamentowych (D2) również zaobserwowano wzrost wartości moduł sprężystości (Younga). W kierunku maszynowym (rys. 9.3a) wartość modułu jest ponad 2300% wyższa w porównaniu do materiału REF1, oraz ponad 1060% wyższa w stosunku do materiału REF2. W kierunku porzecznym (rys. 9.3b), są to kolejno wartości 1138% wyższe dla REF1 i 284% wyższe dla REF2. Natomiast w przypadku średniej z wyników (rys. 9.3c), wartości siły maksymalnej nanowłókien kompozytowych (D2) jest o około 1800% wyższa od REF1 oraz 625% wyższa od kompozytu REF2.





Rys. 9.3.Zmiana wartości modułu sprężystości nanowłókien z PLA oraz nanowłókien kompozytowych
PLA-kolagen i PLA-kolagen-ND: a) w kierunku maszynowym,
b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)

Na rysunku 9.4 zaprezentowano wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie badanych materiałów. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że wykorzystanie dodatków w postaci kolagenu i nanoproszku diamentowego do wytworzenia nanowłókien kompozytowych, spowodowało wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie. W przypadku nanowłókien kompozytowych z samym kolagenem (REF2), wartość ta (w odniesieniu do REF1) w kierunku wzdłużnym (rys. 9.4a) wzrosła o około 110%. W przypadku badania nanowłókien w kierunku poprzecznym (rys. 9.4b), uzyskane wartości są około 210% wyższe w porównaniu do wytrzymałości nanowłókien z PLA (REF1). Biorąc pod uwagę średnią wartość wytrzymałości na rozciąganie (rys. 9.4c), nanowłókna REF2, cechują się około 150% wyższą wartością wytrzymałości, niż nanowłókna z PLA (REF1). W przypadku kompozytów z dodatkiem nanoproszku diamentowego (D2) zaobserwowano, że w kierunku maszynowym (rys. 9.4a) wzrost wytrzymałości materiału na rozciąganie wyniósł ponad 1100% porównaniu do wytrzymałości nanowłókien z PLA (REF1), oraz około 480% w stosunku do materiału REF2, natomiast w kierunku porzecznym (rys. 9.4b), wzrost wartości jest niższy i wynosi około 800% dla REF1 i 190% dla REF2. Średni wzrost wytrzymałości na rozciąganie (rys. 9.4c), to wartości około 1000% wyższe od REF1 oraz około 350% wyższa od kompozytu REF2. Tutaj również zauważalna jest anizotropowość otrzymanych materiałów.



Rys. 9.4. Zmiana wartości wytrzymałości na rozciąganie nanowłókien z PLA oraz kompozytów PLAkolagen i PLA-kolagen-ND: a) w kierunku maszynowym, b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)

Analizując powyższe wyniki (rys. 9.1-9.4) można stwierdzić, że wykorzystanie zarówno samego kolagenu, jak i kolagenu z dodatkiem nanoproszku diamentowego do wytworzenia nanowłókien kompozytowych w połączeniu z PLA, powoduję zmianę ich właściwości mechanicznych. Warto przypomnieć, że procent wagowy udziału PLA w kompozycie jest niezmienny i wynosi 95%. Mimo tak niewielkiego udziału procentowego modyfikatorów w postaci kolagenu i nanoproszków diamentowego, otrzymano zadowalające efekty. Odnotowano wzrost modułu sprężystości, wytrzymałości na rozciąganie i sił maksymalnych. Spadek zdolności kompozytów z nanowłókien kompozytowych PLA-kolagen-ND do wydłużania, jest związany występowaniem nanoproszków diamentowych w strukturze. Jak donosi Tjong (2006), nanokompozyty wzmacniane nanocząstkami uzyskują wyższe wartości zarówno sztywności, jak i wytrzymałości. (np. moduł Younga, granica plastyczności przy rozciąganiu, wydłużenie przy zerwaniu). Rozproszone cząstki umacniają kompozyt poprzez przejmowanie obciążenia, hamowanie odkształcenia, czy też za pomocą ograniczenia ruchów dyslokacyjnych. Przeprowadzone analizy potwierdzają założenie, że wykorzystując zarówno kolagen i nanoproszki diamentowe do modyfikacji nanowłókien PLA, wpływamy na ich właściwości mechaniczne. Otrzymujemy kompozyty o lepszych właściwościach mechanicznych w porównaniu do materiałów bez udziału opisanych dodatków.

9.1.2 Wpływ zmian wilgotności powietrza w komorze urządzenia na właściwości mechaniczne nanowłókien kompozytowych

Przeprowadzone badania pozwoliły na porównanie właściwości mechanicznych nanowłókien kompozytowych wytworzonych przy różnych wartościach wilgotności powietrza w komorze roboczej. Podobnie, jak w poprzednim podrozdziale (9.1.1), na wykresach przedstawiono wyniki badań nanowłókien w zależności od kierunku badania:

- w kierunku wzdłużnym (maszynowym),
- w kierunku poprzecznym (prostopadłym do maszynowego),
- średnia z wyników.

Wyniki badań przedstawione na rysunku 9.5, dotyczą wartości siły maksymalnej oddziaływującej na nanowłókna kompozytowe D2 i D3. Porównując właściwości kompozytu D3 do właściwości kompozytu D2 (10% różnica w wilgotności powietrza) zauważono że, wraz ze wzrostem wilgotności powietrza w komorze roboczej urządzenia, rośnie wartość siły maksymalnej odziaływującej na otrzymane nanowłókna: zaobserwowano około 125% wzrost tej wartości w kierunku wzdłużnym (rys. 9.5a), oraz około 160% w kierunku poprzecznym (rys. 9.5b). Średni wzrost wartości siły (rys. 9.5c) to w przybliżeniu 135%. Zauważalna jest



różnica w wartościach sił pomiędzy kierunkiem maszynowym (rys. 9.5a), a poprzecznym (rys. 9.5b), która wynosi średnio 2:1.

Rys. 9.5. Zmiana wartości siły maksymalnej oddziaływującej na nanowłókna kompozytowe z PLA-kolagen-ND przy zmiennych wartościach wilgotności powietrza w komorze urządzenia:
a) w kierunku maszynowym, b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)

Na rysunku 9.6 przedstawiono zmianę wartości wydłużenia względnego nanowłókien kompozytowych D2 i D3. Można zauważyć, że 10% wzrost wilgotności powietrza w komorze roboczej urządzenia spowodował, wzrost wartości wydłużenia względnego. Porównując właściwości kompozytu D3 do kompozytu D2, uzyskujemy około 70% wzrost wartości wydłużenia względnego w kierunku maszynowym (rys. 9.6a), oraz 105% wzrost w kierunku poprzecznym (rys. 9.6b). W przypadku średniej ze wszystkich pomiarów (rys. 9.6c), wzrost wartości wilgotności spowodował wzrost wartości wydłużenia o około 90%.





Rys. 9.6. Zmiana wartości wydłużenia względnego nanowłókien kompozytowych PLA-kolagen-ND przy zmiennych wartościach: a) w kierunku maszynowym, b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)

Analizując wyniki badań zamieszczone na rysunku 9.7, możemy ocenić wpływ zmiany wilgotności powietrza w komorze roboczej urządzania, na wartość modułu sprężystości nanowłókien kompozytowych. Wzrost wilgotności (o 10 %) spowodował znaczny wzrost wartości modułu Younga. W kierunku maszynowym (rys. 9.7a) uzyskana wartość modułu dla kompozytu D3 (około 2100 MPa) jest ponad 60% wyższa od wartości modułu E_t kompozytu D2 (około 1285MPa). W kierunku poprzecznym (rys. 9.7b) wartość ta wzrasta o około 75%. W przypadku średniej ze wszystkich pomiarów (rys. 9.7c), wartość ta wynosi 65%. Zauważalna jest anizotropia otrzymanych materiałów. Przykładowo wartość modułu sprężystości w kompozytu D2, w kierunku poprzecznym (około 540 MPa), jest ponad dwukrotnie niższa od modułu w kierunku wzdłużnym (około 1285 MPa).





Rys. 9.7. Zmiana wartości modułu sprężystości Younga nanowłókien kompozytowych PLA-kolagen-ND przy zmiennych wartościach wilgotności powietrza: a) w kierunku maszynowym, b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)

Na rysunku 9.8 zaprezentowano wyniki badań dotyczące wpływu wilgotności powietrza w komorze roboczej urządzenia na wartości wytrzymałości materiałów na rozciąganie. Badając nanowłókna kompozytowe D3 w kierunku maszynowym (rys. 9.8a) uzyskano ponad 70% wyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie od nanowłókna kompozytowego D2. Natomiast w kierunku poprzecznym (rys. 9.8b), wartość wytrzymałości kompozytu D2 jest ponad dwa razy mniejsza niż kompozytu D3. W przypadku średniej z wyników (rys. 9.8c) wartości wytrzymałości na rozciąganie nanowłókien kompozytowych D3 jest o około 80% wyższa, niż nanowłókien kompozytowych D2. Występuje tutaj również znaczna różnica (np. powyżej 85% dla nanowłókien D3) w wartościach pomiędzy wytrzymałością w kierunku maszynowym i do niego prostopadłym. Potwierdza to anizotropowość otrzymanych materiałów.



Rys. 9.8. Zmiana wartości wytrzymałości na rozciąganie nanowłókien kompozytowych PLA-kolagen-ND przy zmiennych wartościach wilgotności powietrza: a) w kierunku maszynowym, b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników(opracowanie własne)

Jak donosi Thammawong i inni (2014) zmiana wilgotności powietrza w komorze wpływa na geometrię i morfologię powierzchni otrzymywanych włókien. Efekt ten jest związany ze strukturą polimeru, jej interakcjami z rozpuszczalnikami i nie rozpuszczalnikami (np. woda). Przeprowadzone analizy potwierdzają założenie, że sterowanie wilgotnością w znaczący sposób wpływa na właściwości otrzymanych włókien. W aspekcie mechanicznym, zaobserwowano, że wraz ze wzrostem wilgotności, rosną właściwości mechaniczne kompozytu.

9.1.3 Wpływ zmian wartości prędkości przesuwu podłoża na właściwości mechaniczne nanowłókien kompozytowych

Przeprowadzone badania pozwoliły na porównanie właściwości wytrzymałościowych nanowłókien kompozytowych wytworzonych przy różnych wartościach prędkości przesuwu podłoża odbierającego włókna.

Na rysunku 9.9 zaprezentowano wyniki badań określające wpływ zmiany wartości prędkości przesuwu podłoża na wartość siły maksymalnej. Porównując ze sobą właściwości nanowłókien kompozytowych D4 i D5 (2 krotny wzrost wartości prędkości – z 10 do 20 mm/min) można zauważyć, że zmiana tego parametru nie wpłynęła w znaczny sposób na wartości siły maksymalnej.




Rys. 9.9. Zmiana wartości sił maksymalnych nanowłókien kompozytowych PLA-kolagen-ND przy zmiennych wartościach prędkości przesuwu podłoża: a) w kierunku maszynowym, b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)

Wpływ zmiany wartości prędkości przesuwu podłoża odbierającego nanowłókna na wartości wydłużenia względnego badanych nanowłókien kompozytowych przedstawiono na rysunku 9.10. Analizując przedstawione na wykresach wyniki badań dotyczące wartości wydłużenia względnego w kierunku maszynowym (rys. 9.10a), poprzecznym (rys. 9.10b) oraz biorąc pod uwagę średnią z wyników (rys. 9.10c) można zauważyć, że zmiana wartości prędkości przesuwu podłoża nie wpłynęła w znacząco na wartość wydłużenia względnego (różnice w wartościach poniżej 2%). Zauważalna jest jedynie różnica w wartości wydłużenia względnego, pomiędzy właściwościami w kierunku maszynowym, a kierunkiem poprzecznym, która wynosi około 60%.



Rys. 9.10. Zmiana wartości wydłużenia względnego nanowłókien kompozytowych PLA-kolagen-ND przy zmiennych wartościach prędkości przesuwu podłoża: a) w kierunku maszynowym, b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)

Na rysunku 9.11 przedstawiono zmianę wartości moduł Younga w zależności od zmiany wartości prędkości przesuwu podłoża. Kompozyty otrzymane przy najniższej wartości prędkości, zgodnie z oczekiwaniami (ze względu na między innymi zmianę porowatości), cechują się wyższymi wartościami modułu Younga. Zmiana wartości prędkości z 10 do 20 mm/min spowodowała spadek wartości modułu sprężystości włókien o około 30% w kierunku maszynowym (rys. 9.11a). W przypadku kierunku poprzecznego (rys. 9.11b) wartość ta jest niższa i wynosi około 20%. Biorąc pod uwagę wszystkie wyniki (rys. 9.11c), różnica w wartościach modułów pomiędzy materiałami D4 i D5 wynosi 25%.





Rys. 9.11. Zmiana wartości modułu sprężystości nanowłókien kompozytowych PLA-kolagen-ND przy zmiennych wartościach prędkości przesuwu podłoża: a) w kierunku maszynowym, b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników(opracowanie własne)

Analizując wyniki badań zamieszczone na rysunku 9.12, możemy zauważyć wpływ zmiany wartości prędkości przesuwu podłoża na wartości wytrzymałości materiałów na rozciąganie otrzymanych nanowłókien kompozytowych. Wzrost wartości prędkości z 10 do 20 mm/min spowodowała spadek wartości wytrzymałości na rozciąganie: w kierunku maszynowym (rys. 9.12a) wynosi około 40%, w kierunku poprzecznym (rys. 9.12b) wartość ta jest niższa i wynosi około 12%. Biorąc pod uwagę wszystkie wyniki (rys. 9.12c) różnica w wartościach modułów sprężystości pomiędzy materiałami D4 i D5 wynosi ponad 25%.







Na podstawie analizy otrzymanych wyników, można stwierdzić, że sterowanie wartością prędkości przesuwu podłoża podczas elektroprzędzenia, ma wpływa na właściwości mechaniczne otrzymanych włókien. W aspekcie mechanicznym, zaobserwowano, że wraz ze wzrostem prędkości przesuwu, spadają właściwości wytrzymałościowe nanowłókien kompozytowych (spadek modułu sprężystości i wytrzymałości na rozciąganie). Niższa wartość prędkości przesuwu podłoża spowodowała również spadek stopnia porowatości, co zostało opisane w podrozdziale 9.2 i przedstawione na rysunku (rys. 9.16). Obniżenie porowatości, poprzez większe nagromadzenie nanowłókien, prawdopodobnie wpłynęło na wzrost właściwości mechanicznych (np. poprzez ograniczenie ruchów nanowłókien). Otrzymane nanowłókna kompozytowe charakteryzują się również anizotropowością- moduł Younga kompozytu D4 w kierunku maszynowym jest ponad 40% wyższy od poprzecznego.

9.2 Badania strukturalne

Na wszystkich otrzymanych nanowłóknach przeprowadzono:

- ocenę struktury przy wykorzystaniu mikroskopii elektronowe (podrozdział 9.2.1),
- ocena struktury przy wykorzystaniu mikroskopii konfokalnej (podrozdział 9.2.2),
- spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FTIR) (podrozdział 9.2.3).

9.2.1 Ocena struktury przy wykorzystaniu mikroskopii elektronowej

Na rysunku 9.13 przedstawiono uzyskane obrazy mikroskopowe przy powiększeniu 1000x zarówno materiałów referencyjnych (REF1, REF2) (rys. 9.13a-b), jak i kompozytów PLA-kolagen-ND (D2, D3, D4, D5) (rys. 9.13c-f). Analizując otrzymane obrazy możemy stwierdzić, że otrzymane włókna nie odznaczają się znaczną liczbą wad morfologicznych, nie zauważono defektów strukturalnych w postaci nanokropel. W przypadku nanowłókien kompozytowych wzmacnianych nanoproszkami diamentowymi (rys. 9.13c-f) na włóknach zauważono pojedyncze ziarna (prawdopodobnie diamentowe).





Rys. 9.13. Obrazy mikroskopowe (powiększenie 1000x) materiałów powstałych w wyniku elektroprzędzenia: a) REF1, b) REF2, c) D2, d) D3, e) D4, f) D5 (opracowanie własne)

W celu przeprowadzenia analizy obrazu za pomocą oprogramowania Matlab, należało, zgodnie z metodyką, wykorzystać obrazy mikroskopowe uzyskane przy największym powiększeniu. Ze względu na artefakt zajmujący znaczną część obrazu (rys. 9.14c) do obliczeń zastosowano obraz otrzymany przy 10000x krotnym powiększeniu.



Rys. 9.14. Obrazy SEM wykorzystane do analizy obrazu: Materiały referencyjne: a) REF1; b) REF2; Nanowłókna kompozytowe polilaktyd-kolagan diament: c) D2, d) D3, e) D4, f) D5 (opracowanie własne)

Analiza obrazu przy wykorzystaniu programu Matlab dała możliwość określenia:

- rozkładu wielkości średnic włókien, którego wyniki przedstawiono na rys. 9.15,
- porowatości, której wyniki przedstawiono na rys. 9.16,
- średniej wielkości porów, której wyniki przedstawiono na rys. 9.17.

Analizując wyniki przedstawione na rysunku 9.15, możemy zauważyć wpływ składu nanowłókien oraz parametrów procesowych na średnice otrzymanych włókien.



Rys. 9.15. Zmiana wartości wielkości średnic wytworzonych nanowłókien (opracowanie własne)

Porównując średnie średnice nanowłóknien REF1 ze średnicami nanowłókien kompozytowych REF2, możemy zauważyć, nieznaczny spadek ich średniej wartości (o 0,02 µm). W przypadku nanowłókien z nanoproszkami diementowymi odnotowano wzrost średnich średnic (do 50%) w odniesieniu do nanowłóknien REF1 i REF2. Przyglądając się rozkładowi wielkości średnic wytworzonych nanowłókien kompozytowych, możemy zauważyć brak jednoznacznej zależności pomiędzy warunkami procesu, a minimalną i maksymalną średnicą.



Na rysunku 9.16 zestawiono wartości porowatość otrzymanych materiałów.

Rys. 9.16. Zmiany porowatości obrazu uzyskanych materiałów (opracowanie własne)

Analizując otrzymane wyniki badań, możemy zauważyć, że stopień wypełnienia obrazów jest w przedziale od około 50% do ponad 70%. Wykorzystanie kolagenu do wytworzenia nanowłókien kompozytowych, spowodowało około 10% wzrost porowatości. Natomiast w przypadku kompozytów z udziałem nanoproszków diamentowych uzyskano wyniki zależne od parametrów procesowych. Zmiana wartości wilgotności powietrza w komorze roboczej urządzenia (wzrost o 10%), spowodowała spadek wartości porowatości o 10%. W przypadku wpływu zmian wartości prędkości przesuwu, możemy zauważyć, nieznaczny spadek (o 3%), dla materiału wytworzonego przy jej niższych nastawach.



Analizując wyniki przedstawione na rysunku 9.17, możemy zauważyć wpływ składu nanowłókien oraz parametrów procesowych na średnią średnicę porów.

Rys. 9.17. Zmiany średniej średnicy porów uzyskanych materiałów, w zależności od składu i parametrów procesowych (opracowanie własne)

Wykorzystanie kolagenu do wytworzenia nanowłókien kompozytowych (REF2), spowodowało około 20% wzrost wartości średnicy porów (w porównaniu do materiału REF1). Dla kompozytów z udziałem nanoproszków diamentów uzyskano różne rezultaty. Pomimo, że możemy zauważyć ponad 25% różnice w średnich średnicach pojedynczego pora (w porównaniu do materiału REF1), trudno jest jednoznacznie stwierdzić wpływ parametrów procesowych, czy składu, na tą wartość. Średnia średnica porów dla wszystkim otrzymanych materiałów zawiera się w przedziale od 1 do 1,5 µm

9.2.2 Ocena struktury przy wykorzystaniu mikroskopii konfokalnej

Na rysunku 9.18 przedstawiono obrazy uzyskane za pomocą mikroskopii konfokalnej przy powiększeniu 1000x. Następnie korzystając z skryptu oprogramowania Matlab (zamieszczonego w podrozdziale 7.3.2) dokonano ich analizy. Uzyskane profile (10 przykładowych), zostały zamieszczone na rysunku 9.19.



Rys. 9.18. Obrazy nanowłókien uzyskanych przy pomocy mikroskopii konfokalnej materiałów powstałych w wyniku elektroprzędzenia: a) REF1, b) REF2, c) D2, d) D3, e) D4, f) D5, (opracowanie własne)



Rys. 9.19.Przykładowe profile badanych materiałów powstałych w wyniku elektroprzędzenia:
a) REF1, b) REF2, c) D2, d) D3, e) D4, f) D5 (opracowanie własne)

Na podstawie otrzymanych wyników (rys. 9.18 i rys. 9.19) możemy stwierdzić, że wykorzystanie kolagenu do wytworzenia kompozytów w postaci nanowłókien nie wpłynęło w znaczący sposób na średnią maksymalną wysokość profilu. Natomiast w przypadku kompozytów z udziałem nanoproszków diamentowych można zauważyć już jego znaczny spadek (około dwukrotny). Może to wynikać z faktu, że dodatek w postaci nanoproszków diamentowych, pełniących funkcję wzmocnienia, ogranicza zdolność nanowłókien do swobodnego odkształcania się w ich pobliżu. Porównując ze sobą kompozyty z udziałem nanoproszków diamentowych możemy zauważyć, że podwyższenie wartości wilgotności powietrza w komorze urządzenie spowodowało wzrost wartości wysokości profili (około 30%). Wyższa wartości prędkości przesuwu podłoża spowodowała natomiast podwyższenie tej wartości o około 10-15%. Ze względu na zdolność materiałów do przepuszczania światła zdecydowano się wykorzystać średnią maksymalną wysokość profili do estymacji grubości materiałów (rys. 9.20).



Rys. 9.20. Zestawienie estymowanej grubości nanowłókien PLA i nanowłókien kompozytowych z dodatkiem kolagenu i nanoproszków diamentowych (opracowanie własne)

9.2.3 Spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FTIR)

Za pomocą spektroskopii w podczerwieni, możemy dokonać analizy struktury materiałów. Przeanalizowane zostały nie tylko wszystkie wytworzone nanowłókna kompozytowe PLA-kolagen-ND (D2–D5), ale również materiały referencyjne – nanowłókna polillaktydowe (REF1) oraz nanowłókna kompozytowe PLA-kolagen (REF2). Na rysunku 9.21 przedstawiono przebieg widm dla wszystkich materiałów. Rysunki 9.22 – 9.25 to zestawienie przebiegów poszczególnych widm nanowłókien kompozytowych PLA-kolagen-ND z materiałami referencyjnymi. Natomiast charakterystyczne pasma opisano tabeli 9.1.

Fabela 9.1.	Zestawienie	pików	i odpov	viadającym	im	model	wibracyjny	wraz	z klasą	materiału
(https://instanano.com/all/characterization/ftir/ftir-functional-group-search - dostęp wrzesień, 2024)										
	0 I F	1-	~							

Liczba falowa [cm ⁻¹]	Grupa	Model wibracyjny	Klasa			
3600-3200	N-H	rozciąganie	aminy			
3500	O-H	rozciąganie	alkohol			
2995						
2944			alkeny; alkany			
2881	С-п	rozciąganie				
2828						
1782	C=O	rozciąganie	estry; δ-lakton			
1650	C=C	rozciąganie	alkeny; cykliczne alkeny			
	C=N	rozciąganie	iminy; oksymy			
1610	N-H	deformacja	aminy			
1460	C-H	deformacja	alkany			
1385	C-H	deformacja	aldehydy			
1367	С-Н	deformacja	alkany			
1280	C-0	rozciąganie	etery alkilowo-arylowe			
1225	C-N	rozciąganie	aminy			
1198	C-0	rozciąganie	estry			
1141	C-O	rozciąganie	etery alifatyczne			
1050	CO-O- CO	rozciąganie	Bezwodniki kwasowe			
957						
871	C=C	deformacja	alkeny			
758						



Rys. 9.21.

88



Rys. 9.22. Widma FTiR dla kompozytu D2 w porównaniu do materiałów referencyjnych (opracowanie własne)



Rys. 9.23. Widma FTiR dla kompozytu D3 w porównaniu do materiałów referencyjnych (opracowanie własne)



Rys. 9.24. Widma FTiR dla kompozytu D4 w porównaniu do materiałów referencyjnych (opracowanie własne)



Rys. 9.25. Widma FTiR dla kompozytu D5 w porównaniu do materiałów referencyjnych (opracowanie własne)

Analizując przebiegi widm przebadanych materiałów, możemy zauważyć, że kształty wszystkich przebiegów widm są do siebie zbliżone (rys. 9.21). Na podstawie doniesień Trang'a (2012) oraz Chi (2020), możemy zidentyfikować podstawowe grupy występujące w czystym polilaktydzie i porównać je z widmami otrzymanych materiałów. Pierwszymi z nich są tripletowy pik przy liczbach falowych w ~1050 cm⁻¹, ~1110 cm⁻¹ i ~1141 cm⁻¹ oraz pik przy ~1198 cm-¹, które odpowiadają za drgania rozciągające wiązanie C–O. Kolejnym jest ostry i intensywny pik w okolicach ~1780 cm-¹, który można przypisać rozciąganiom C=O w grupach estrowych. Następnie do symetrycznego rozciągania grup CH3 możemy przypisach dwa piki w okolicach ~1385 i ~1460 cm⁻¹ oraz szerokie pasmo przy ~2944 cm⁻¹. Pozwala nam to stwierdzić, że wytworzone nanowłókna kompozytowe, zawierają w sobie polilaktyd. Do dalszej analizy przyjęto dwie linie bazowe, nanowłókna - REF1 oraz nanowłókna kompozytowe -REF2. Zaczynając od grup hydroksylowych (OH), pik przypada w okolicy liczby falowej ~3500cm⁻¹, możemy zauważyć, że manipulacja wilgotnością powietrza (kompozyt D2 oraz D3), powoduję niewielki wzrost ilości obu grup. Natomiast zmiana wartości prędkości przesuwu (kompozyt D4 oraz D5) spowodowała ich ilości nieznaczny spadek. widma Najbardziej interesujący zakres widm został umieszczony w powiększonych fragmentach wykresów i dotyczy pasm odpowiadających za drgania rozciągające wiązania C=C i C=N oraz deformacje grup N-H. Możemy wyszczególnić w nim dwa piki przypadające przy liczbach falowych w okolicy ~1650cm⁻¹ oraz ~1610cm⁻¹. Piki pochodzace od materiałów wyznaczających linie bazową są mniejsze. Prawdopodobnie spowodowane jest to brakiem występowania wiązań C=C pochodzących od detonacyjnych nanoproszków diamentowych (materiał REF1 i REF2) oraz C=N i N-H pochodzących od kolagenu (nanowłókna polilaktydowe - REF1). Po przeprowadzeniu analizy, możemy stwierdzić, że wytworzone nanowłókna kompozytowe (D2-D5), posiadają charakterystyczne grupy pochodzące od polilaktydu, oraz piki odpowiadające za rozciągania grup C=C (diament/węgiel) i deformacje grup N-H (kolagen).

9.3 Badania właściwości fizycznych (filtracja)

W ramach badań właściwości fizycznych kompozytów przebadano ich zdolności filtracyjne. Na podstawie szeregu parametrów określono skuteczność i wydajność filtracji. Wyznaczono potencjał utleniający, konduktancję, wartość pH, gęstość oraz mętność roztworów. Oznaczono również zawartość procentową suchej masy oraz przebadano czystość mikrobiologiczną. Dokonano oceny mikroskopowej kompozytów przed i po procesach filtracyjnych, Ze względu na przeprowadzenie procesów rewitalizacji filtrów zdecydowano się, na poniższy podział:

- 1) Wpływ procesu filtracji na właściwości fizyko-chemiczne otrzymanych filtratów z piwa niefiltrowanego (podrozdział 9.3.1),
- 2) Wpływ procesów rewitalizacyjnych na zdolności filtracyjne filtrów wykonanych z nanowłókien kompozytowych (podrozdział 9.3.2),
- 3) Wpływ procesu filtracji i procesów rewitalizacyjnych na właściwości filtracji mikrobiologicznej(podrozdział 9.3.3),
- 4) Wpływ rewitalizacji na stan filtra(podrozdział 9.3.4).

9.3.1 Wpływ procesu filtracji na właściwości fizyko-chemiczne otrzymanych filtratów

Porównanie właściwości otrzymanych filtratorów (w odniesieniu do substancji filtrowanej) pozwoli na określenie zdolności filtracyjnych filtrów. W tym celu wykonano serie badań, których wyniki przedstawiono na rysunkach 9.26–9.31.



Rysunek 9.26, przedstawia wpływ procesu filtracji na zawartość procentową suchej masy.

Rys. 9.26. Wpływ filtracji piwa, na zawartość procentową suchej masy na filtratach (opracowanie własne)

W przypadku filtratów otrzymanych za pomocą filtrów z nanowłókien – REF1 oraz nanowłókien kompozytowych – REF2, zauważyć można nieznaczący przyrost masy (w granicach 2-3% w stosunku do masy suchej niefiltrowanej substancji). Natomiast wszystkie filtry z nanowłókien kompozytowych PLA-kolagen-ND (D2 – D5), spowodowały jej niewielki spadek, którego maksimum przypada na filtr – D5 i wynosi około 6,5%. Zmiany w zawartościach procentowych suchej, mieszczą się z granicach błędów pomiarowych, co pozwala nam wyciągnąć wniosek, że filtracja w nieznaczący sposób wpłynęła na jej wartość.



Wyznaczoną gęstości przebadanych substancji, zaprezentowano na rysunku 9.27.

Zarówno dla otrzymanych filtratów i niefiltrowanego piwa, wartości gęstości dla zawierają się w bardzo wąskim przedziale 1,004-1,006 g/cm³. Do obliczeń wykorzystano piknometr, oraz wagę o dokładności do 3 miejsca po przecinku. Otrzymane wyniki mieszczą się więc, w granicach błędu pomiarowego. Pozawala to na postawienie wniosku, zastosowanie filtrów

z nanowłókien polilaktydowych i kompozytowych do filtracji nie ma wpływu na gęstość filtratów. Wpływ procesu filtracji na konduktywność, lub też inaczej przewodnictwo roztworów, został przedstawiony na rysunku 9.28. Wszystkie otrzymane filtraty wykazują się niższą konduktywnością od substancji referencyjnej – niefiltrowanego piwa (2,39 mS/cm). Jednak, że

względu na błędy pomiarowe oraz zmiany wartości konduktancji mieszczące się w granicy 5% (w stosunku do niefiltrowanego piwa), można uznać, że proces filtracyjny nie wypłynął w znaczący sposób na przewodnictwo.



Rys. 9.28. Wpływ filtracji piwa, na wartości konduktancji otrzymanych filtratów (opracowanie własne)

Na rysunku 9.29 zestawiono wartości pH otrzymanych filtratów i niefiltrowanego piwa. Porównując stosunek procentowy substancji z najwyższą wartością pH (D5 – 4,69) do najniższej (D4 – 4,65) otrzymujemy wartość około 1%. Pozwala, więc to na postawienie wniosku, że filtracja nie wpłynęła na wartości pH otrzymanych filtratów.



Rys. 9.29. Wpływ filtracji piwa, na wartości pH otrzymanych filtratów (opracowanie własne)



Na rysunku 9.30, przedstawiono wpływ filtracji na mętność filtratów.

Rys. 9.30. Wpływ filtracji piwa, na jego mętność (NTU) otrzymanych filtratów (opracowanie własne)

Porównując otrzymane wartości mętności filtratów z niefiltrowanym piwem, możemy zauważyć jej znaczny spadek (około trzykrotny). Największy z nich (około 75%) osiągnął filtrat otrzymany wykorzystując filtr z nanowłókien kompozytowych – REF2, a najmniejszy (około 67%), przez filtr z nanowłókien kompozytowych – D4. Otrzymane wyniki można powiązać z porowatością materiałów przestawioną na rysunku 9.16. Im wyższa porowatość, tym niższy wskaźnik mętności.

Wpływ procesu filtracji na potencjał utleniający, przedstawiono na rysunku 9.31.



Rys. 9.31. Wpływ filtracji piwa, na potencjał utleniający otrzymanych filtratów (opracowanie własne)

Najwyższą zdolnością do wchodzenia w reakcje utleniania (185,80 mV) cechuje się filtrat otrzymany przez filtr z nanowłókien – REF1. Najniższą wartość zaś przez filtr z nanowłókien kompozytowych – D4 (177,80 mV). Zmiany tego wskaźnika, prawdopodobnie skorelowane są ze zmianą jakości badanej substancji, takimi jak zmiany pH, czy zawartości minerałów. Im wyższa jego wartość, tym wyższy potencjał utleniający roztworu. Należy jednak nadmienić, że wykorzystana substancja (piwo) jest napojem gazowanym. Mimo zastosowania procedury jego odgazowania, istnieje możliwość ze proces ten nie usunął całego dwutlenku węgla z roztworu. Takie pozostałości mogą spowodować wzrost wartości potencjału utleniającego. Porównując wartości maksymalne i minimalne uzyskujemy około 5% zmianę wartości. Można więc uznać, że filtracja nie wpływa znacząco na wartości potencjału utleniającego.

Analizując otrzymane wyniki, możemy stwierdzić, że wykorzystanie filtrów wytworzonych z nanowłókien kompozytowych oraz nanowłókien z PLA, do filtracji piwa, możemy stwierdzić, że uzyskane filtraty nie zmieniły (bądź zmiany są pomijalne), poziomu pH, gęstości czy wartości konduktancji. Nieznaczna zmiana zawartości procentowej suchej masy (spadek) jest również pomijalna. Zanotowano prawie 3-krotny spadek mętności. Wykorzystane filtry cechowały się porami około 1 µm (rys. 9.5). Jak donosi Cimini i Moresi (2014), zastosowanie filtrów o porach rzędu 1,2 µm, powoduje spadek mętności poprzez skutecznie zatrzymywanie kompleksów polifenolowo-białkowych odpowiadających zmętnienie.

9.3.2 Wpływ procesów rewitalizacyjnych na zdolności filtracyjne filtrów wykonanych z nanowłókien kompozytowych

Możliwość wielorazowego wykorzystywania materiałów filtracyjnych, jest nie tylko związana z redukcją kosztów eksploatacji, ale również ma wydźwięk ekologiczny. Wykorzystane wcześniej do filtracji materiały zostały, zgodnie z przyjętą metodyką, poddane procesowi rewitalizacji, a następnie ponownie wykorzystane, do procesu filtracyjnego.

Po wykonaniu serii badań na otrzymanych filtratach zauważono, że procesy filtracyjne, w których zastosowano filtry po rewitalizacji, cechują się pomijalnym wpływem na:

- wartości gęstości,
- wartości pH,
- wartości konduktancji.

W przypadku zmian potencjału utleniającego wartość napięcia w porównaniu do niefiltrowanego piwa oscylowała się w zakresie ± 5 mV (około 3% wartości). Uznano, więc że filtracja również nie wpływa znacząco na tą właściwość. W związku z tym pominięto analizę i nie wykreślono wykresów skupiając się tylko na wartościach mętności filtratów.

Wpływ pierwszego procesu rewitalizacji filtrów na otrzymywanie wartości mętności wykreślono na w rysunku 9.32 Porównując otrzymane wartości mętności filtratów z niefiltrowanym piwem, możemy zauważyć jej ponad 2 krotny spadek.



Rys. 9.32. Wpływ filtracji piwa przez jednokrotnie zrewitalizowane filtry na mętność (NTU) otrzymanych filtratów(opracowanie własne)

Największy z nich (około 67%) osiągnął filtrat otrzymany wykorzystując filtr z nanowłókien – REF1, a najmniejszy (około 58%), przez filtr z nanowłókien kompozytowych – D4. Pomimo wykorzystania piw z jednej partii produkcyjnej, zauważalne są różnice w mętności, które mogły powstać ze względu na naturalną sedymentację zawiesiny w zbiorniku magazynowym.

Wpływ pierwszego procesu rewitalizacji filtrów na otrzymywanie wartości mętności wykreślono na w rysunku 9.33. Porównując otrzymane wartości mętności filtratów z niefiltrowanym piwem, również możemy zauważyć jej znaczny spadek (2-3 krotny). Podobniej jak poprzednio największy z nich (około 75%) osiągnął filtrat otrzymany wykorzystując filtr z nanowłókien – REF1, a najmniejszy (około 59%), przez filtr z nanowłókien kompozytowych – D4.



Rys. 9.33. Wpływ filtracji piwa przez dwukrotnie zrewitalizowane filtry na mętność (NTU) otrzymanych filtratów (opracowanie własne)

Na podstawie analizy wykresów dotyczących wpływu rewitalizacji na wartości mętności otrzymanych filtratów i biorąc pod uwagę wykres wpływu pojedynczej filtracji (rys. 9.30), możemy stwierdzić, że procesy te nie ograniczyły właściwości filtra do redukcji mętności. Zastosowane materiały z powodzeniem można poddawać procesom rewitalizacyjny, ponieważ nie utraciły swoich właściwości filtrujących. Jednakże, zauważalne są nieznaczne zmiany w otrzymanych wartościach mętności. Prawdopodobnie różnice, te mogą są wynikiem zarówno powolnego zużywania się materiału filtra (zapychanie się porów, uszkodzeń struktury), bądź różnic w właściwościach pomiędzy poszczególnymi butelkami piwa (pomimo pochodzenia z tej samej partii produkcyjnej).

9.3.3 Wpływ procesu filtracji i procesów rewitalizacyjnych na czystość mikrobiologiczną filtratów

Pomiaru zanieczyszczenia bakteriologicznego otrzymanych filtratów i próby kontrolnej dokonano za pomocą bioluminescencyjnej metody detekcji ATP. Metoda ta jest stosowana do monitoringu jakości produktów spożywczych np. w przemyśle browarniczym. Na poniższym rysunku 9.34 wykreślono relatywny wpływ filtracji na czystość mikrobiologiczną filtratów w stosunku do próby kontrolnej.



Rys. 9.34. Relatywny wpływ filtracji na czystość mikrobiologiczną otrzymanych filtratów w porównaniu do próby kontrolnej (niefiltrowane piwo) (opracowanie własne)

Analizując wyniki, możemy zauważyć, że filtracja nie wpłynęła w znaczący na czystość mikrobiologiczną otrzymanych filtratów. Należy jednak pamiętać, że wykorzystane filtry nie były sterylizowane przed żadnym etapem filtracji. Rewitalizacja filtrów przebiegła pomyślnie – nie odnotowano radykalnej zmiany w otrzymywanych wartościach. Na podstawie doniesień Szosland-Faltyn, & Królasik. (2014) należy zauważyć, że komórki drożdży cechują się wyższym ATP od komórek bakteryjnych, a filtrowana substancja (piwo) produkowana jest przy ich udziale. Oprócz nich, na wyniki badań mogły mieć również wpływ pozostałe składniki substancji (np. cukry, czy pozostałości organiczne). Pomimo procesu "odgazowywania" piwa, szczątkowe ilości gazów prawdopodobnie pozostały w rozworze, co mogło mieć wpływ na otrzymane wartości RLU. Aktualnie nie ustanowiono norm określających maksymalny dopuszczalny poziom zanieczyszczeń mikrobiologicznych. Jednakże wszystkie otrzymane wartości RLU były mniejsze niż 400. Spośród wszystkich przetestowanych filtrów, najwyższą zdolnością do redukcji relatywnych jednostek świetlnych (od 5 do 13%) w otrzymanych filtratach, cechowały się filtry wykonane z nanowłókien kompozytowych – D3.

9.3.4 Wpływ rewitalizacji na stan filtra

Przeprowadzone w ramach oceny wpływu działań rewitalizacyjnych na stan filtrów, oprócz zaplanowanych pomiarów mikroskopowych i oznaczenia różnic mas, obejmowały również ocenę organoleptyczną. Na rysunku 9.35, przedstawiono wpływ procesów rewitalizacyjnych na średnie masy filtrów (w odniesieniu do masy filtra przed procesem filtracyjnym).



Rys. 9.35. Relatywny wpływ procesów filtracyjnych masę zrewitalizowanych filtrów w porównaniu do próby kontrolnej (masa przed pierwsza filtracją) (opracowanie własne)

Należy zauważyć, że podczas procesu suszenia, część filtrów ulegała adhezji do podłoża, a w niektórych przypadkach (przeważnie dla filtrów z REF1) część nanowłókien odrywała się od powierzchni filtra (rys 9.36). Analizują otrzymane wyniki można zauważyć, że proces rewitalizacyjny, usunął większość materiałów, które osadzały się na powierzchni filtrów. Zmiana mas w przypadku materiałów kompozytowych (PLA-kolagen oraz PLA-kolagen-ND) nie przekracza średnio 12%. Materiał – REF1 (nanowłókna z PLA) charakteryzuje się największymi przyrostami masy po procesach rewitalizacyjnych kolejno 11% i 18% (dla drugiej i trzeciej rewitalizacji) oraz najwyższym współczynnikiem błędu pomiarowego.



Rys. 9.36. Przykład adhezji nanowłókien na aluminiowego podłoża (opracowanie własne)

Na poniższym rysunku 9.37 przedstawiono obrazy mikroskopowe (kontrolne) filtrów z nanowłókien PLA i nanowłókien kompozytowych, nie poddanych procesom filtracyjnym.





Rys. 9.37. Obrazy z mikroskopii optycznej materiałów przed procesem filtracyjnym. Materiały referencyjne: a) REF1; b) REF2; Nanowłókna kompozytowe PLA-kolagen-ND: c) D2; d) D3; e) D4; f) D5 (opracowanie własne)

Oceniając uzyskane obrazy (wyświetlone na ekranie komputera), możemy zauważyć różnice w intensywności barwy, związaną z nagromadzeniem nanowłókien w poszczególnych fragmentach obrazów. Na rysunku 9.37e, dotyczącym nanowłókien kompozytowych – D4, możemy zaobserwować obszary o wyższej intensywności barwy białej. Prawdopodobnie są to refleksy świetlne pochodzące od nanoproszków diamentowych.

Poniższej (rys. 9.38), przedstawiono obrazy mikroskopowe filtrów, które zostały poddane pojedynczemu procesowi filtracyjnemu, a następnie zrewitalizowane zgodnie z metodyką





Rys. 9.38. Obrazy z mikroskopii optycznej materiałów po pierwszym procesie rewitalizacyjnym. Materiały referencyjne: a) REF1; b) REF2; Nanowłókna kompozytowe PLA-kolagen-ND: c) D2; d) D3; e) D4; f) D5 (opracowanie własne)

Oceniając obrazy i porównujące je kontrolą, możemy zauważyć nieznaczne różnice w barwie, związaną z pozostałościami po procesie filtracyjnym. Oprócz przybrania bardziej brązowej barwy , związanej z zapychaniem części porów, możemy zauważyć również adhezję większych artefaktów (prawdopodobnie organicznych) do powierzchni filtra (np. rys 9.38a)

Na rysunku 9.39 zaprezentowano obrazy mikroskopowe zrewitalizowanych filtrów, które zostały poddane dwukrotnie procesom filtracyjnym.





Rys. 9.39. Obrazy z mikroskopii optycznej materiałów po drugim procesie rewitalizacyjnym. Materiały referencyjne: a) REF1; b) REF2; Nanowłókna kompozytowe PLA-kolagen-ND: c) D2; d) D3; e) D4; f) D5 (opracowanie własne)

Podobnie jak po jednokrotnym procesie rewitalizacyjnym, możemy zauważyć różnice w barwie, związaną z pozostałościami po procesie filtracyjnym. Porównując obrazy do obrazów po jednokrotnej filtracji możemy zauważyć, że intensywność (nasycenie) barwy jest na podobnym (nieznacznie wyższym) poziomie. Zauważyć można również adhezję większych artefaktów (prawdopodobnie organicznych) do powierzchni filtra.

Na poniższym rysunku 9.40 przedstawiono obrazy mikroskopowe filtrów, z nanowłókien po trzecim procesie rewitalizacji. Podobnie, jak przy analizie poprzednich procesów rewitalizacyjnych możemy zauważyć różnice w barwie. Intensywność (nasycenie) barwy jest najwyższe z pośród powyższych. Można również zaobserwować widoczności włókien na obrazie. Prawdopodobnie związane jest to ze zapychaniem się coraz większej liczby porów.



Rys. 9.40. Obrazy z mikroskopii optycznej materiałów po trzecim procesie rewitalizacyjnym. Materiały referencyjne: a) REF1; b) REF2; Nanowłókna kompozytowe PLA-kolagen-ND: c) D2; d) D3; e) D4; f) D5 (opracowanie własne)

Wykorzystane procesy rewitalizacyjne umożliwiają wielorazowe zastosowanie filtrów do filtracji. W celu zredukowania niepożądanej adhezji nanowłókien do podłoża, w trakcie procesu suszenia, należałoby go zmienić. Zamiast umieszczania mokrych filtrów na płaskiej powierzchni (folia aluminiowa), do której mogą się przyklejać, lepszym rozwiązaniem byłoby np. suszenie w pionie. Ograniczyłoby to miejsce styku pomiędzy materiałami. Różnice w masach filtrów poddanych procesom rewitalizacyjnym, w porównaniu do próby kontrolnej,

nie są znaczne – poniżej 20% (dla filtrów o masach do 0,05g). Procesy rewitalizacyjne, oprócz usuwania pozostałości po filtracji, mogą prowadzić do degradacji struktury materiału. W szczególności, że zauważono tendencje do adhezji filtrów do foli, wykorzystywanej w procesie suszenia. Poddając ocenie, obrazy z mikroskopii optycznej, możemy zauważyć, że wraz ze wzrostem ilości procesów filtracyjnych (i rewitalizacyjnych) rośnie procent zapchanych porów wytworzonych z nanowłókien. Biorąc pod uwagę stan filtra po procesach filtracyjnych, najlepszymi właściwościami cechuje się materiał – D2 (najmniejszy przyrost masy). Natomiast nanowłókna z REF1, cechują się oprócz największego przyrost mas, skłonnością adhezji do foli.
ROZDZIAŁ X

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

10.1 Podsumowanie

Celem pracy było wytworzenie nanowłókien kompozytowych modyfikowanych nanoproszkami diamentowymi oraz określenie wpływu ich składników i parametrów wytwarzania na właściwości użytkowe. Badania eksperymentalne pozwoliły na wskazanie parametrów procesu elektroprzędzenia przy których można osiągnąć najlepszą jakość otrzymywanych materiałów: wilgotność powietrza w komorze roboczej urządzenia i prędkość przesuwu podłoża odbierającego nanowłókna. Zmiana wartości wilgotności powietrza w komorze roboczej urządzenia oraz wartości prędkości przesuwu podłoża odbierającego nanowłókna. Zmiana wartości odbierającego nanowłókna, pozwoliły na określenie ich wpływu na właściwości otrzymanych kompozytów. Ponadto otrzymane wyniki badań pozwoliły określić wpływ dodatków na właściwości wytworzonych włókien kompozytowych.

Analiza otrzymanych wyników pozwoliła na sformułowanie poniższych wniosków

10.2 Wnioski

Przeprowadzone w pracy badania eksperymentalne i analiza uzyskanych wyników, jak również analiza literatury pozwoliły sformułować następujące wnioski:

- 1. Proces elektroprzędzenia umożliwia wytwarzanie wysokiej jakości nanowłókien kompozytowych PLA-kolagen-ND.
- 2. Na podstawie badań mechanicznych stwierdzono, że zastosowanie kolagenu do wytworzenia nanowłókien kompozytowych, powoduje wzrost właściwości wytrzymałościowych otrzymanych materiałów, zachowując przy tym ich elastyczność. Kompozyt z dodatkiem kolagenu cechuje się ponad dwukrotnie wyższym modułem Younga oraz ponad dwukrotnie wyższą wytrzymałością na rozciąganie (niezależnie od kierunku badania) od nanowłókien bez dodatku. Nie stwierdzono znacznego wpływu kolagenu na właściwości uzyskanego kompozytu do wydłużania się. Uzyskane zmiany wartości są na poziomie poniżej 2% (średnia ze wszystkich wyników).

- 3. Na podstawie badań mechanicznych stwierdzono, że zastosowanie dodatek nanoproszku diamentowego do kompozytów PLA-kolagen spowodowało wzrost jego właściwości mechanicznych. Zastosowanie dodatku spowodowało około siedmiokrotny wzrost wartości modułu sprężystości i ponad czterokrotnie wyższą wytrzymałość na rozciąganie. Natomiast w przypadku porównania właściwości kompozytu PLA-kolagen-ND do czystego PLA stwierdzono, że średnio ponad osiemnastokrotny wzrost wartości modułu sprężystości i średnio ponad jedenastokrotnie wyższą wytrzymałością na rozciąganie. W obu przypadkach stwierdzono znaczny spadek wartości wydłużenia względnego nanowłókien kompozytowych, którego wartość jest ponad czterokrotnie niższa.
- 4. Na podstawie analizy parametrów procesu elektroprzędzenia (wilgotność, prędkość przesuwu podłoża) stwierdzono, że zmiana parametrów procesowych urządzenia Nanospider® wpływa na właściwości otrzymanych nanowłókien kompozytowych. Nanowłókna kompozytowe otrzymane przy wyższych wartościach wilgotności powietrza w komorze urządzenia, charakteryzują się lepszymi właściwościami mechanicznymi. Wzrost wilgotności powietrza (o 10%) spowodował wzrost średniej wartości moduł sprężystości o około 60% oraz wzrost średniej wartości wytrzymałości na rozciąganie o około 80%. Zmiana wartości prędkości przesuwu podłoża również wpłynęła na poprawę właściwości otrzymywanych nanowłókien kompozytowych. Obniżenie wartości prędkości przesuwu podłoża o 10 mm/min Spowodowało wzrost wartości modułu sprężystości i wytrzymałości na rozciąganie o około 25%. Stwierdzono również, że zmiana wartości prędkości przesuwu podłoża nie wpływa w znaczący sposób na wartość wydłużenia względnego.
- 5. Najwyższą ogólną jakością oraz właściwościami użytkowymi cechują się nanowłókna kompozytowe D3, które zostały wytworzone przy najwyższej wilgotności powietrza (25%) i wartości prędkości przesuwu podłoża wynoszącej 15 mm/min.
- 6. Na podstawie badan strukturalnych stwierdzono, że trudno jest jednoznacznie stwierdzić wpływ poszczególnych parametrów procesowych na średnice otrzymywanych nanowłókien kompozytowych,
- 7. Porowatość otrzymanych materiałów jest związana zarówno ze składem, jak i parametrami procesowymi urządzenia. Kompozyt z dodatkiem kolagenu w porównaniu do nanowłókien bez jego udziału, charakteryzuje się wyższym stopniem porowatości o około 10%. Natomiast w przypadku kompozytów z dodatkiem nanoproszków diamentowych uzyskano wyniki zależne od parametrów procesowych. Wzrost wilgotności powietrza w komorze roboczej urządzenia o 10%, spowodował spadek wartości porowatości o 10%. Natomiast obniżenie wartości prędkości przesuwu z 20 mm/min do 10 mm/min, spowodowało spadek porowatości o 3%.

- 8. Wykorzystanie kolagenu do wytworzenia nanowłókien kompozytowych, nie wpłynęło w znaczący sposób na estymowaną grubość kompozytów. Natomiast dodatek nanoproszków diamentowych już tak. Kompozyty te w porównaniu do nanowłókien z PLA, charakteryzują się około dwukrotnie niższą estymowaną wartością grubości. Zmiana parametrów procesowych również wpływa na estymowane wartości grubości. Wzrost wilgotności powietrza o 10% spowodował przyrost wartości o ponad 3 μm (z 11,07 μm do 14,33 μm). Natomiast spadek prędkości przesuwu podłoża o 10mm/min, spowodował przyrost wartości o ponad 1 μm (z 10,71 μm do 11,87 μm).
- 9. Na podstawie przeprowadzonych badań filtracyjnych, stwierdzono, że otrzymane nanowłókna kompozytowe, z powodzeniem mogą być wykorzystywane jako materiały filtracyjne.
- 10. Na podstawie zaproponowanej procedury rewitalizacyjnej stwierdzono, że filtry wykonane z nanowłókien kompozytowych mogą być wykorzystywane wielokrotnie w tym procesie bez znacznego wpływu na ich właściwości filtracyjne.

Na podstawie wyników badań i przeprowadzonych na ich podstawie analiz można stwierdzić, że praca została wykonana zgodnie z założeniami oraz że hipotezy zostały potwierdzone.

10.3 Kierunki dalszych badań

Uzyskane z powyższej pracy potwierdzenie założonych tez pozwoliło na wyznaczenie kierunków dalszych badań, a mianowicie:

- 1. Rozszerzenie zakresu badanych parametrów procesu elektroprzędzenia.
- 2. W pracy badano-kompozyty o stałym udziale procentowym składników (PLA, kolagen i nanoproszki diamentowe). Zastosowanie innego procentowego udziału kolagenu i nanoproszków diamentowych pozwoli na wytworzenie materiału o nowych właściwościach użytkowych.
- 3. Badania filtracyjne, które zostały przeprowadzone w ramach pracy, dotyczą tylko filtracji próżniowej cieczy. Ze względu na charakter otrzymanych materiałów zasadne byłoby sprawdzenie ich zdolności do filtracji gazów.

LITERATURA

- 1. Adach, K., Skolimowski, J., & Mitura, K. (2013). Chemiczna modyfikacja nanoproszków diamentowych otrzymywanych metodą detonacyjną. Wiadomości chemiczne. 67, 1-2
- Ahmed, J., Zhang, J. X., Song, Z., & Varshney, S. K. (2009). Thermal properties of polylactides: effect of molecular mass and nature of lactide isomer. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 95, 957-964.
- 3. Ajioka, M., Enomoto, K., Suzuki, K., & Yamaguchi, A. (1995). The basic properties of poly (lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid. Journal of Environmental polymer degradation, 3, 225-234.
- 4. Akaishi, M., Kanda, H., & Yamaoka, S. (1990). Synthesis of diamond from graphite-carbonate system under very high temperature and pressure. Journal of Crystal Growth, 104(2), 578-581.
- 5. Auras, R. A., Lim, L. T., Selke, S. E., & Tsuji, H. (Eds.). (2011). Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications (Vol. 10). John Wiley & Sons.
- 6. Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. Macromolecular bioscience, 4(9), 835-864.
- 7. Avila Rodríguez, M. I., Rodríguez Barroso, L. G., & Sánchez, M. L. (2018). Collagen: A review on its sources and potential cosmetic applications. Journal of cosmetic dermatology, 17(1), 20-26.
- Ayatollahi, M. R., Alishahi, E., Doagou-R, S., & Shadlou, S. (2012). Tribological and mechanical properties of low content nanodiamond/epoxy nanocomposites. Composites Part B: Engineering, 43(8), 3425-3430.
- 9. Badrossamay, M. R., McIlwee, H. A., Goss, J. A., & Parker, K. K. (2010). Nanofiber assembly by rotary jet-spinning. Nano letters, 10(6), 2257-2261.
- Bai, X., Liao, S., Huang, Y., Song, J., Liu, Z., Fang, M., ... & Wu, H. (2017). Continuous draw spinning of extra-long silver submicron fibers with micrometer patterning capability. Nano letters, 17(3), 1883-1891.
- 11. Basso, L., Cazzanelli, M., Orlandi, M., & Miotello, A. (2020). Nanodiamonds: Synthesis and application in sensing, catalysis, and the possible connection with some processes occurring in space. Applied Sciences, 10(12), 4094.
- Baśko, M., & Kubisa, P. (2006). Cationic copolymerization of ε-caprolactone and L, L-lactide by an activated monomer mechanism. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 44(24), 7071-7081.
- 13. Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. Biotechnology advances, 28(3), 325-347.
- Bilogurova, L., & Shevtsova, M. (2009). Investigation of the improvement of the physical and mechanical properties of polymer composite materials with nano-sized powders. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Entwicklung, Fertigung, Prüfung, Eigenschaften und Anwendungen technischer Werkstoffe, 40(4), 331-333.
- 15. Cao, T., Li, Y., Wang, C., Shao, C., & Liu, Y. (2011). A facile in situ hydrothermal method to SrTiO3/TiO2 nanofiber heterostructures with high photocatalytic activity. Langmuir, 27(6), 2946-2952.
- Carrasco, F., Pagès, P., Gámez-Pérez, J., Santana, O. O., & Maspoch, M. L. (2010). Processing of poly (lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. Polymer Degradation and stability, 95(2), 116-125.
- 17. Casper, C. L., Stephens, J. S., Tassi, N. G., Chase, D. B., & Rabolt, J. F. (2003). Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. Macromolecules, 37(2), 573-578.
- Çavdar, f. Y., & Uğuz, a. (2019). A comparative study of electrospinning process for two different collectors: The effect of the collecting method on the nanofiber diameters. Mechanical Engineering Journal, 6(1), 18-00298.

- Cazacu, G., & Popa, V. I. (2004). Blends and composites based on cellulose materials. Polysaccharides: Structural Diversity and functional versatility, 2nd edition, Ed. S. Dumitriu, Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, 1141-1177.
- Chen, H. M., Shen, Y., Yang, J. H., Huang, T., Zhang, N., Wang, Y., & Zhou, Z. W. (2013). Molecular ordering and α'-form formation of poly (l-lactide) during the hydrolytic degradation. Polymer, 54(24), 6644-6653.
- Chi, H. Y., Chan, V., Li, C., Hsieh, J. H., Lin, P. H., Tsai, Y. H., & Chen, Y. (2020). Fabrication of polylactic acid/paclitaxel nano fibers by electrospinning for cancer therapeutics. Bmc Chemistry, 14, 1-12.
- 22. Cimini, Alessio & Moresi, Mauro. (2014). Beer Clarification Using Ceramic Tubular Membranes. Food and Bioprocess Technology. 7. 10.1007/s11947-014-1338-2.
- Daristotle, J. L., Behrens, A. M., Sandler, A. D., & Kofinas, P. (2016). A review of the fundamental principles and applications of solution blow spinning. ACS applied materials & interfaces, 8(51), 34951-34963.
- 24. Davison-Kotler, E., Marshall, W. S., & García-Gareta, E. (2019). Sources of collagen for biomaterials in skin wound healing. Bioengineering, 6(3), 56.
- 25. De Vrieze, S., Van Camp, T., Nelvig, A., Hagström, B., Westbroek, P., & De Clerck, K. (2009). The effect of temperature and humidity on electrospinning. Journal of materials science, 44, 1357-1362.
- 26. Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D. E. A., & Tan, N. B. (2001). The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. Polymer, 42(1), 261-272.
- 27. Demir, M. M., Yilgor, I., Yilgor, E. E. A., & Erman, B. (2002). Electrospinning of polyurethane fibers. Polymer, 43(11), 3303-3309.
- Fillaudeau, L., & Carrère, H. (2002). Yeast cells, beer composition and mean pore diameter impacts on fouling and retention during cross-flow filtration of beer with ceramic membranes. Journal of Membrane Science, 196(1), 39-57.
- 29. Garlotta, D. (2001). A literature review of poly (lactic acid). Journal of Polymers and the Environment, 9, 63-84.
- 30. Grijpma, D. W., Nijenhuis, A. J., Van Wijk, P. G. T., & Pennings, A. J. (1992). High impact strength aspolymerized PLLA. Polymer bulletin, 29, 571-578.
- 31. Gruen, D. M., Shenderova, O. A., & Vul, A. Y. (Eds.). (2005). Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond: Proceedings of the NATO ARW on Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond, St. Petersburg, Russia, from 7 to 10 June 2004 (Vol. 192). Springer Science & Business Media.
- 32. Gu, L., Shan, T., Ma, Y. X., Tay, F. R., & Niu, L. (2019). Novel biomedical applications of crosslinked collagen. Trends in biotechnology, 37(5), 464-491.
- 33. Gu, W., Peters, N., & Yushin, G. (2013). Functionalized carbon onions, detonation nanodiamond and mesoporous carbon as cathodes in Li-ion electrochemical energy storage devices. Carbon, 53, 292-301.
- 34. Gupta, B., Revagade, N., & Hilborn, J. (2007). Poly (lactic acid) fiber: An overview. Progress in polymer science, 32(4), 455-482.
- 35. Heck, T., Faccio, G., Richter, M., & Thöny-Meyer, L. (2013). Enzyme-catalyzed protein crosslinking. Applied microbiology and biotechnology, 97, 461-475.
- 36. Henton, D. E., Gruber, P., Lunt, J., & Randall, J. (2005). Polylactic acid technology. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites, 16, 527-577.
- Hottle, T. A., Bilec, M. M., & Landis, A. E. (2017). Biopolymer production and end of life comparisons using life cycle assessment. Resources, Conservation and Recycling, 122, 295-306.
- 38. https://instanano.com/all/characterization/ftir/ftir-functional-group-search dostęp wrzesień, 2024
- 39. https://www.natureworksllc.com dostęp: lipiec, 2024

- 40. Hu, Y., Daoud, W. A., Cheuk, K. K. L., & Lin, C. S. K. (2016). Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: Focus on poly (lactic acid). Materials, 9(3), 133.
- Huang, G. P., Shanmugasundaram, S., Masih, P., Pandya, D., Amara, S., Collins, G., & Arinzeh, T. L. (2015). An investigation of common crosslinking agents on the stability of electrospun collagen scaffolds. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 103(2), 762-771.
- 42. Kajiwara, K., & Miyamoto, T. (1998). Progress in structural characterization of functional polysaccharides. Polysaccharides: structural diversity and functional versatility. Marcel Dekker, New York, 1-55.
- 43. Kaufmann, S., Simpson, D. A., Hall, L. T., Perunicic, V., Senn, P., Steinert, S., ... & Hollenberg, L. (2013). Detection of atomic spin labels in a lipid bilayer using a single-spin nanodiamond probe. Proceedings of the National Academy of Sciences, 110(27), 10894-10898.
- 44. Kaur, R., & Badea, I. (2013). Nanodiamonds as novel nanomaterials for biomedical applications: drug delivery and imaging systems. International journal of nanomedicine, 203-220.
- 45. Kaushik, K., Sharma, R. B., & Agarwal, S. (2016). Natural polymers and their applications. International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research, 37(2), 30-36.
- Khabashesku, V. N., Margrave, J. L., & Barrera, E. V. (2005). Functionalized carbon nanotubes and nanodiamonds for engineering and biomedical applications. Diamond and Related Materials, 14(3-7), 859-866.
- 47. Kim, K. W., & Woo, S. I. (2002). Synthesis of high-molecular-weight poly (L-lactic acid) by direct polycondensation. Macromolecular chemistry and physics, 203(15), 2245-2250.
- Kricheldorf, H. R., Boettcher, C., & Tönnes, K. U. (1992). Polylactones: 23. Polymerization of racemic and mesod, l-lactide with various organotin catalysts—Stereochemical aspects. Polymer, 33(13), 2817-2824.
- 49. Krueger, A. (2008). New carbon materials: biological applications of functionalized nanodiamond materials. Chemistry–A European Journal, 14(5), 1382-1390.
- 50. Krzan, A., Hemjinda, S., Miertus, S., Corti, A., & Chiellini, E. (2006). Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. Polymer degradation and stability, 91(12), 2819-2833.
- 51. Kulkarni Vishakha, S., Butte Kishor, D., & Rathod Sudha, S. (2012). Natural polymers–A comprehensive review. Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci, 3(4), 1597-1613.
- 52. Kulshreshtha, A. (2002). An overview of composite fabrication, design and cost. Handbook of polymer blends and composites. UK, RAP-RA Technology LTD, 5-52.
- 53. Kwiatkowska, J., Rajchel, B., Świątkowska, Ż., & Nowak, T. (2008). Pierwsze Diamenty CVD w IFJ PAN. Charakterystyka powłok diamentowych przy pomocy mikrospektroskopii ramanowskiej.
- 54. Laudenslager, M. J., & Sigmund, W. M. (2012). Electrospinning. Encyclopedia of Nanotechnology; Bhushan, B., Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 769-775.
- 55. Law, J. X., Liau, L. L., Saim, A., Yang, Y., & Idrus, R. (2017). Electrospun collagen nanofibers and their applications in skin tissue engineering. Tissue engineering and regenerative medicine, 14, 699-718.
- 56. Le Corre Bordes, D., Hofman, K., Bordes, N., Tucker, N., Huber, T., & Staiger, M. P. (2017). Electrospinning window: Solution properties for uniform fibres from electrospinnable biopolymers.
- 57. Lee, J., Lee, P., Lee, H., Lee, D., Lee, S. S., & Ko, S. H. (2012). Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel. Nanoscale, 4(20), 6408-6414.
- 58. Lehermeier, H. J., & Dorgan, J. R. (2001). Melt rheology of poly (lactic acid): Consequences of blending chain architectures. Polymer Engineering & Science, 41(12), 2172-2184.
- 59. Li, Z., & Wang, C. (2013). One-dimensional nanostructures: electrospinning technique and unique nanofibers (pp. 15-29). New York Dordrecht London: Springer Berlin Heidelberg.
- 60. Lim, C. T. (2017). Nanofiber technology: current status and emerging developments. Progress in polymer science, 70, 1-17.

- 61. Lim, Y. S., Ok, Y. J., Hwang, S. Y., Kwak, J. Y., & Yoon, S. (2019). Marine collagen as a promising biomaterial for biomedical applications. Marine drugs, 17(8), 467.
- 62. Liu, L., & Dzenis, Y. (2011). Simulation of electrospun nanofibre deposition on stationary and moving substrates. Micro & Nano Letters, 6(6), 408-411.
- 63. Maharana, T., Mohanty, B., & Negi, Y. S. (2009). Melt–solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. Progress in polymer science, 34(1), 99-124.
- Maitra, U., Prasad, K. E., Ramamurty, U., & Rao, C. N. R. (2009). Mechanical properties of nanodiamond-reinforced polymer-matrix composites. Solid State Communications, 149(39-40), 1693-1697. Maitra i in., 2009)
- Mangaraj, S., Yadav, A., Bal, L. M., Dash, S. K., & Mahanti, N. K. (2019). Application of biodegradable polymers in food packaging industry: A comprehensive review. Journal of Packaging Technology and Research, 3, 77-96.
- 66. Masutani, K., & Kimura, Y. (2014). PLA synthesis. From the monomer to the polymer. In Poly (lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications (pp. 1-36). The Royal Society of Chemistry.
- 67. Matabola, K. P., & Moutloali, R. M. (2013). The influence of electrospinning parameters on the morphology and diameter of poly (vinyledene fluoride) nanofibers-effect of sodium chloride. Journal of Materials Science, 48, 5475-5482.
- 68. Medeiros, E. S., Glenn, G. M., Klamczynski, A. P., Orts, W. J., & Mattoso, L. H. (2009). Solution blow spinning: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions. Journal of applied polymer science, 113(4), 2322-2330.
- 69. Meeks, D., Hottle, T., Bilec, M. M., & Landis, A. E. (2015). Compostable biopolymer use in the real world: Stakeholder interviews to better understand the motivations and realities of use and disposal in the US. Resources, Conservation and Recycling, 105, 134-142.
- 70. Meyer, M. (2019). Processing of collagen based biomaterials and the resulting materials properties. Biomedical engineering online, 18(1), 1-74.
- Migliorini, F. L., Braga, N. A., Alves, S. A., Lanza, M. R. D. V., Baldan, M. R., & Ferreira, N. G. (2011). Anodic oxidation of wastewater containing the Reactive Orange 16 Dye using heavily boron-doped diamond electrodes. Journal of hazardous materials, 192(3), 1683-1689.
- 72. Mitura, S. (1987). Nucleation of diamond powder particles in an RF methane plasma. Journal of Crystal Growth, 80(2), 417-424.
- 73. Mitura, S., Mitura, K., Niedzielski, P., Louda, P., & Danilenko, V. (2006). Nanocrystalline diamond, its synthesis, properties and applications. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 16(1-2), 9-16.
- 74. Mochalin, V., Shenderova, O., Ho, D., & Gogotsi, Y. (2020). The properties and applications of nanodiamonds. Nano-enabled medical applications, 313-350.
- 75. Montalti, M., Cantelli, A., & Battistelli, G. (2015). Nanodiamonds and silicon quantum dots: ultrastable and biocompatible luminescent nanoprobes for long-term bioimaging. Chemical Society Reviews, 44(14), 4853-4921.
- Nampoothiri, K. M., Nair, N. R., & John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. Bioresource technology, 101(22), 8493-8501.
- 77. Narayan, R. J., Boehm, R. D., & Sumant, A. V. (2011). Medical applications of diamond particles & surfaces. Materials today, 14(4), 154-163.
- 78. Olatunji, O. (Ed.). (2015). Natural polymers: industry techniques and applications. Springer.
- 79. Onuma, Y., Ormiston, J., & Serruys, P. W. (2011). Bioresorbable scaffold technologies. Circulation Journal, 75(3), 509-520.
- Paramonov, S. E., Jun, H. W., & Hartgerink, J. D. (2006). Self-assembly of peptide– amphiphile nanofibers: the roles of hydrogen bonding and amphiphilic packing. Journal of the American Chemical Society, 128(22), 7291-7298.

- 81. Pérez, S., & Mazeau, K. (2005). Conformations, structures, and morphologies of celluloses. Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility, 2.
- 82. Rabek, J. F. (2008). Współczesna wiedza o polimerach. Wydawnictwo Naukowe PWN,
- 83. Ramakrishna, S. (2005). An introduction to electrospinning and nanofibers. World scientific.
- 84. Ricard-Blum, S. (2011). The Collagen Family. Cold Spring Harbor perspectives in biology.
- Rivaton, A., Gardette, J. L., Mailhot, B., & Morlat-Therlas, S. (2005, May). Basic aspects of polymer degradation. In Macromolecular Symposia (Vol. 225, No. 1, pp. 129-146). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.
- Seal, B. L., Otero, T. C., & Panitch, A. J. M. S. (2001). Polymeric biomaterials for tissue and organ regeneration. Materials Science and Engineering: R: Reports, 34(4-5), 147-230.
- Sehaqui, H., Ezekiel Mushi, N., Morimune, S., Salajkova, M., Nishino, T., & Berglund, L. A. (2012). Cellulose nanofiber orientation in nanopaper and nanocomposites by cold drawing. ACS applied materials & interfaces, 4(2), 1043-1049.
- 88. Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., & Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: a comprehensive review. Biotechnology advances, 26(3), 246-265.
- Shen, L., Haufe, J., & Patel, M. K. (2009). Product overview and market projection of emerging biobased plastics PRO-BIP 2009. Report for European polysaccharide network of excellence (EPNOE) and European bioplastics, 243, 1-245.
- 90. Shen, L., Worrell, E., & Patel, M. (2010). Present and future development in plastics from biomass. Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy, 4(1), 25-40.
- 91. Shenderova, O. A., & Gruen, D. M. (2006). Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties and applications. William Andrew.
- 92. Sherman, V. R., Yang, W., & Meyers, M. A. (2015). The materials science of collagen. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 52, 22-50.
- 93. Shirey, S. B., Cartigny, P., Frost, D. J., Keshav, S., Nestola, F., Nimis, P., ... & Walter, M. J. (2013). Diamonds and the geology of mantle carbon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 75(1), 355-421.
- 94. Shoulders, M. D., & Raines, R. T. (2009). Collagen structure and stability. Annual review of biochemistry, 78, 929-958.
- 95. Shoulders, M. D., & Raines, R. T. (2009). Collagen structure and stability. Annual review of biochemistry, 78, 929-958.
- 96. Silvipriya, K. S., Kumar, K. K., Bhat, A. R., Kumar, B. D., & John, A. (2015). Collagen: Animal sources and biomedical application. Journal of Applied Pharmaceutical Science, 5(3), 123-127.
- 97. Sionkowska, A. (2011). Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials. Progress in polymer science, 36(9), 1254-1276.
- 98. Sionkowska, A., & Kozłowska, J. (2013). Properties and modification of porous 3-D collagen/hydroxyapatite composites. International journal of biological macromolecules, 52, 250-259.
- 99. Södergård, A., & Stolt, M. (2002). Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. Progress in polymer science, 27(6), 1123-1163.
- 100.Subramanian, K., Kang, W. P., Davidson, J. L., Choi, B. K., & Howell, M. (2006). Nanodiamond lateral comb array field emission diode for high current applications. Diamond and related materials, 15(11-12), 1994-1997.
- 101.Szosland-Faltyn, A., & Królasik, J. (2014). Metoda bioluminescencyjna oznaczania ATP-jako alternatywna metoda detekcji drobnoustrojów w przemyśle spożywczym. Postępy Nauki i Technologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, 2(69).
- 102.Szpetnar, M. (2014). "Aminokwasy, peptydy, białka". W Chemia organizmów żywych. Radom: Radomskie Towarzystwo Naukowe, 96-115.
- 103.Tawakkal, I. S., Cran, M. J., Miltz, J., & Bigger, S. W. (2014). A review of poly (lactic acid)-based materials for antimicrobial packaging. Journal of food science, 79(8), R1477-R1490.

- 104. Tjong, S. C. (2006). Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. Materials Science and Engineering: R: Reports, 53(3-4), 73-197.
- 105.Trang Mai, T. T., Thuy Nguyen, T. T., Duong Le, Q., Ngoan Nguyen, T., Cham Ba, T., Binh Nguyen, H., ... & Seo Park, J. (2012). A novel nanofiber Cur-loaded polylactic acid constructed by electrospinning. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 3(2), 025014.
- 106.Vohlídal, J. (2020). Polymer degradation: A short review. Chemistry Teacher International, 3(2), 213-220.
- 107.Wang, C., Cheng, Y. W., Hsu, C. H., Chien, H. S., & Tsou, S. Y. (2011). How to manipulate the electrospinning jet with controlled properties to obtain uniform fibers with the smallest diameter? —a brief discussion of solution electrospinning process. Journal of Polymer Research, 18, 111-123.
- 108. Wang, H., Zhang, X., Wang, N., Li, Y., Feng, X., Huang, Y., ... & Wu, H. (2017). Ultralight, scalable, and high-temperature-resilient ceramic nanofiber sponges. Science advances, 3(6).
- 109.Wang, X., Sang, L., Luo, D., & Li, X. (2011). From collagen-chitosan blends to three-dimensional scaffolds: the influences of chitosan on collagen nanofibrillar structure and mechanical property. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 82(1), 233-240.
- 110.Willmott, P. R., & Huber, J. R. (2000). Pulsed laser vaporization and deposition. Reviews of Modern Physics, 72(1), 315.
- 111.Yang, L., May, P. W., Yin, L., Brown, R., & Scott, T. B. (2006). Direct growth of highly organized crystalline carbon nitride from liquid-phase pulsed laser ablation. Chemistry of materials, 18(21), 5058-5064.
- 112. Yang, L., May, P. W., Yin, L., Smith, J. A., & Rosser, K. N. (2007). Growth of diamond nanocrystals by pulsed laser ablation of graphite in liquid. Diamond and related materials, 16(4-7), 725-729.P. R.
- 113.Yui, T., & Ogawa, K. (2005). X-ray diffraction study of polysaccharides. Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility, 99-122.
- 114.Zare, Y., Rhee, K. Y., & Hui, D. (2017). Influences of nanoparticles aggregation/agglomeration on the interfacial/interphase and tensile properties of nanocomposites. Composites Part B: Engineering, 122, 41-46.
- 115.Zargham, S., Bazgir, S., Tavakoli, A., Rashidi, A. S., & Damerchely, R. (2012). The effect of flow rate on morphology and deposition area of electrospun nylon 6 nanofiber. Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 7(4), 155892501200700414.
- 116.Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., & Sheng, J. (2005). Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats. European polymer journal, 41(3), 423-432.
- 117.Zhang, Q., Mochalin, V. N., Neitzel, I., Knoke, I. Y., Han, J., Klug, C. A., ... & Gogotsi, Y. (2011). Fluorescent PLLA-nanodiamond composites for bone tissue engineering. Biomaterials, 32(1), 87-94.
- 118.Zhang, X., & Lu, Y. (2014). Centrifugal spinning: an alternative approach to fabricate nanofibers at high speed and low cost. Polymer Reviews, 54(4), 677-701.

SPIS RYSUNKÓW

 Rys. 1.2. Schemat obrazujący związek między polimeryzacją, depolimeryzacją i degradacją (na podstawie Vohildal, 2020). IO Stereoformy kwasu mlekowego (na podstawie Sódergård inni, 2002). Rys. 2.1. Stereoformy kwasu mlekowego (na podstawie Sódergård inni, 2002). Rys. 3.1. Straktura detonacyjnego nanodiamentu i powierzchniowe grupy funkcyjne (na podstawie Adach i inni, 2013). Schemat urządzenia do elektroprzędzenia (opracowanie wlasne). Z7 Rys. 7.1. Materiał badawczy w postaci arkuszy nanowłókien kompozytowych (opracowanie własne) 7 Rys. 7.2. Poliłaktyd o nazwie handlowej "IngeoTM 4060D^T firmy NatureWorks LLC (opracowanie własne). Rys. 7.3. Lepkość inemodyfikowanego nanoproszkami diamentowymi kolagenu określona przy użyciu reometru HAAKETM ViscotesterTM iQ Rheometer (opracowanie własne). 40 Rys. 7.5. Lepkość modyfikowanego nanoproszkami diamentowymi kolagenu określona przy użyciu reometru MCR 302e, firmy Anton Paar® po 12 miesięcznym okresie przechowywania (opracowanie własne). 40 Rys. 7.6. Badanie przemiatania amplitudą modyfikowanych nanoproszkami diamentowymi kolagenu własne). 40 Rys. 7.6. Badanie przemiatania amplitudą modyfikowanego diamentem określona metodą 3IRR przy użyciu reometru MCR 302e, firmy Anton Paar® (opracowanie własne). 41 Tiksotropia kolagenu modyfikowanego nanoproszkami diamentowymi wykonane przy użyciu reometru MCR 302e, firmy Anton Paar® (opracowanie własne). 42 Rys. 7.8. Histercza kolagenu modyfikowanego nanoproszków diamentowych w roztworze wodnym (opracowanie własne). 43 Rys. 7.10. Funkcja rozkładu objętościowego nanoproszków diamentowych w roztworze wodnym (opracowanie własne). 44 Rys. 7.10. Funkcja rozkładu objętościowego nanoproszków diamentowych w roztworze wodnym (opracowanie własne). 45 Rys. 7.12. Schoma idowy matycznia konopierie MNS 1WS500U (opracowanie własne).	Rys. 1.1.	Podział polimerów naturalnych ze względu na ich strukturę (na podstawie Kaushik i inni 2016) 7
 Rys. 2.1. Stereoformy kwasu mlekowego (na podstawie Södergård inni, 2002)	Rys. 1.2.	Schemat obrazujący związek między polimeryzacją, depolimeryzacją i degradacją (na podstawie Vohlídal 2020)
 Rys. 2.2. Schemat procesu wytwarzania polilaktydu (na podstawie Södergård inni, 2002)	Rys. 2.1.	Stereoformy kwasu mlekowego (na podstawie Södergård inni, 2002)
 Rys. 4.1. Struktura detonacyjnego nanodiamentu i powierzchniowe grupy funkcyjne (na podstawie Adach i inni, 2013)	Rys. 2.2.	Schemat procesu wytwarzania polilaktydu (na podstawie Södergård inni, 2002) 13
 Rys. 5.1. Schemat urządzenia do elektroprzędzenia (opracowanie własne)	Rys. 4.1.	Struktura detonacyjnego nanodiamentu i powierzchniowe grupy funkcyjne (na podstawie Adach i inni, 2013)
 Rys. 7.1. Materiał badawczy w postaci arkuszy nanowłókien kompozytowych (opracowanie własne) 37 Rys. 7.2. Polilaktyd o nazwie handlowej "Ingeo™ 4060D" firmy NatureWorks LLC (opracowanie własne)	Rvs. 5.1.	Schemat urządzenia do elektroprzedzenia (opracowanie własne) 27
 Rys. 7.2. Polilaktyd o nazwie handlowej "Ingeo™ 4060D" firmy NatureWorks LLC (opracowanie własne)	Rys. 7.1	Materiał badawczy w postaci arkuszy nanowłókien kompozytowych (opracowanie własne) 37
 Rys. 7.2. Formatyber for market market of paraget tools finite for the probability of the probabili	Rys. 7.2	Polilaktyd o nazwie handlowej IngeoTM 4060D" firmy NatureWorks II.C
 Rys. 7.3. Lepkość niemodyfikowanego nanoproszkami diamentowymi kolagenu określona przy użyciu reometru HAAKE™ Viscotester™ iQ Rheometer (opracowanie własne)	Ky5. 7.2.	(opracowanie własne) 38
 Rys. 7.3. Ecptose inclusion interviewand trained to the second stress of the second	Byg 73	(opracowanie własie)
 Rys. 7.4. Lepkość modyfikowanego nanoproszkami diamentowymi kolagenu określona przy użyciu reometru HAAKE™ Viscotester™ iQ Rheometer (opracowanie własne)	Куз. 7.3.	recomptry HAAKETM ViscotesterTM iO Decomptor (oprecovanio wiscono)
 Kys. 7.4. Lepköse modyfikowanego nanoproszkami diamentowymi kołagenu okresiona przy użyciu reometru MAAKE™ Viscotester™ iQ Rheometer (opracowanie własne)	D 7 4	L 1 (1
 reometru HAAKE[™] Viscotester[™] iQ Kneometer (opracowanie wiasne)	Kys. /.4.	Lepkosc modylikowanego nanoproszkami diamentowymi kolagenu okresiona przy uzyciu
 Kys. 7.5. Lepkose modyfikowanego nanoproszkami diamentowymi kołagenu okresiona przy użyciu reometru MCR 302e, firmy Anton Paar® po 12 miesięcznym okresie przechowywania (opracowanie własne)		reometru HAAKE ^{IM} Viscotester ^{IM} iQ Rheometer (opracowanie własne)
 reometru MCR 302e, firmy Anton Paar® po 12 miesięcznym okresie przechowywania (opracowanie własne)	Rys. 7.5.	Lepkość modyfikowanego nanoproszkami diamentowymi kolagenu określona przy użyciu
 (opracowanie własne)		reometru MCR 302e, firmy Anton Paar® po 12 miesięcznym okresie przechowywania
 Rys. 7.6. Badanie przemiatania amplitudą modyfikowanych nanoproszkami diamentowymi kołagenów przy użyciu reometru MCR 302e, firmy Anton Paar® (opracowanie własne)		(opracowanie własne)
przy użyciu reometru MCR 302e, firmy Anton Paar® (opracowanie własne)	Rys. 7.6.	Badanie przemiatania amplitudą modyfikowanych nanoproszkami diamentowymi kolagenów
 Rys. 7.7. Tiksotropia kolagenu modyfikowanego diamentem określona metodą 3IRR przy użyciu reometru modułowym MCR 302e, firmy Anton Paar®: a) Lepkość kolagenu w funkcji czasu; b) Moment obrotowy w funkcji czasu (opracowanie własne)		przy użyciu reometru MCR 302e, firmy Anton Paar® (opracowanie własne) 41
 reometru modułowym MCR 302e, firmy Anton Paar®: a) Lepkość kolagenu w funkcji czasu; b) Moment obrotowy w funkcji czasu (opracowanie własne)	Rys. 7.7.	Tiksotropia kolagenu modyfikowanego diamentem określona metodą 3IRR przy użyciu
 b) Moment obrotowy w funkcji czasu (opracowanie własne)		reometru modułowym MCR 302e, firmy Anton Paar®: a) Lepkość kolagenu w funkcji czasu;
 Rys. 7.8. Histereza kolagenu modyfikowanego nanoproszkami diamentowymi wykonane przy użyciu reometru MCR 302e, firmy Anton Paar (opracowanie własne)		b) Moment obrotowy w funkcji czasu (opracowanie własne)
 reometru MCR 302e, firmy Anton Paar (opracowanie własne)	Rys. 7.8.	Histereza kolagenu modyfikowanego nanoproszkami diamentowymi wykonane przy użyciu
 Rys. 7.9. Obraz SEM nanoproszków diamentowych w powiększeniu x200 (opracowanie własne)	v	reometru MCR 302e, firmy Anton Paar (opracowanie własne)
 Rys. 7.10. Funkcja rozkładu ilościowego nanoproszków diamentowych w roztworze wodnym (opracowanie własne)	Rvs. 7.9.	Obraz SEM nanoproszków diamentowych w powiekszeniu x200 (opracowanie własne) 44
 kys. 7.12. Funkcja rozkładu objętościowego nanoproszków diamentowych w roztworze wodnym (opracowanie własne)	Rvs. 7.10.	Funkcia rozkładu ilościowego nanoproszków diamentowych w roztworze wodnym
 Rys. 7.11. Funkcja rozkładu objętościowego nanoproszków diamentowych w roztworze wodnym (opracowanie własne)	11,50 / 1200	(opracowanie własne) 44
 Kys. 7.11. Tankoja ToZando Osjętosowego nanoproszkow chanchowych w ToZawote wodayna (opracowanie własne)	Rvs 7 11	Funkcia rozkładu obietościowego nanoproszków diamentowych w roztworze wodnym
 kys. 7.12. Schemat ideowy urządzenia Nanospider™ NS 1WS500U (opracowanie własne)	Ry5. 7.11.	(opracowanie własne)
 Rys. 7.12. Schenna rozbyter 1 valospiter 1 valo	Byg 7 12	Schemat ideouvy urządzenia NanospiderTM NS 1WS500U (opracowanie własne)
 kys. 7.13. władok katulaży wykolzystywanych w drządzeniu roanospider. a) pojenniość 10 ml, b) pojemność 40 ml (opracowanie własne)	Rys. 7.12. Dyg. 7.13	Widek kartridžu uzkorzustuwanych w urządzeniu Nanosnider: a) pojemność 10 ml:
 Rys. 7.14. Stanowisko do badań właściwości mechanicznych: a) uniwersalna maszyna wytrzymałościowa, b) szczęki płaskie wykorzystane do badań wytrzymałościowych wraz z próbką (opracowanie własne)	куз. 7.13.	władk kartituży wykorzystywanych w urządzeniu ivanospider. a) pojenniose to mi,
 Rys. 7.14. Stanowisko do badan właściwości mechanicznych: a) uniwersaina maszyna wytrzymałościowa, b) szczęki płaskie wykorzystane do badań wytrzymałościowych wraz z próbką (opracowanie własne)	D-10 7 14	b) pojenniose 40 mi (opracowanie własne)
 kytrzymatościowa, b) szczęki praskie wykorzystane do badan wytrzymatościowych wraz z próbką (opracowanie własne)	Kys. /.14.	Stanowisko do badan własciwości mechanicznych: a) uniwersalna maszyna $1/(1-1)$
 Rys. 7.15. Próbka do badań właściwości wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu: a) widok rzeczywisty b) schemat (opracowanie własne)		wytrzymałościowa, b) szczęki płaskie wykorzystane do badan wytrzymałościowych wraz z
 Rys. 7.15. Probka do badan właściwości wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu: a) widok rzeczywisty b) schemat (opracowanie własne)	D 515	probką (opracowanie własne)
 a) widok rzeczywisty b) schemat (opracowanie własne)	Kys. 7.15.	Probka do badan własciwości wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu:
 Rys. 7.16. Stanowisko badawcze - mikroskop laserowy 3D LEXTTM OLS5000 (opracowanie własne) 50 Rys. 7.17. Schemat rozplanowania położenia szablonu filtrów na przygotowanym arkuszu (opracowanie własne)	D = 44	a) widok rzeczywisty b) schemat (opracowanie własne)
 Rys. 7.17. Schemat rozplanowania położenia szablonu filtrów na przygotowanym arkuszu (opracowanie własne)	Rys. 7.16.	Stanowisko badawcze - mikroskop laserowy 3D LEXT TM OLS5000 (opracowanie własne) 50
 (opracowanie własne)	Rys. 7.17.	Schemat rozplanowania położenia szablonu filtrów na przygotowanym arkuszu
 Rys. 9.1. Zmiana wartości siły maksymalnej odziaływującej na: nanowłókna z PLA oraz nanowłókna kompozytowe PLA-kolagen i PLA-kolagen-ND: a) w kierunku maszynowym, b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)		(opracowanie własne)
 kompozytowe PLA-kolagen i PLA-kolagen-ND: a) w kierunku maszynowym, b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)	Rys. 9.1.	Zmiana wartości siły maksymalnej odziaływującej na: nanowłókna z PLA oraz nanowłókna
 poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)		kompozytowe PLA-kolagen i PLA-kolagen-ND: a) w kierunku maszynowym, b) w kierunku
 Rys. 9.2. Zmiana wartości wydłużenia względnego nanowłókien z PLA oraz nanowłókien kompozytowych PLA-kolagen i PLA-kolagen-ND: a) w kierunku maszynowym, b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)		poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne) 61
 kompozytowych PLA-kolagen i PLA-kolagen-ND: a) w kierunku maszynowym, b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)	Rys. 9.2.	Zmiana wartości wydłużenia względnego nanowłókien z PLA oraz nanowłókien
 b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)		kompozytowych PLA-kolagen i PLA-kolagen-ND: a) w kierunku maszynowym,
Rys. 9.3. Zmiana wartości modułu sprężystości nanowłókien z PLA oraz nanowłókien kompozytowych PLA-kolagen i PLA-kolagen-ND: a) w kierunku maszynowym, b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)		b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)
PLA-kolagen i PLA-kolagen-ND: a) w kierunku maszynowym, b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)	Rys. 9.3.	Zmiana wartości modułu sprężystości nanowłókien z PLA oraz nanowłókien kompozytowych
c) średnia z wyników (opracowanie własne)	·	PLA-kolagen i PLA-kolagen-ND: a) w kierunku maszynowym. b) w kierunku poprzecznym.
,,,,,,, _		c) średnia z wyników (opracowanie własne)

Rys. 9.4.	Zmiana wartości wytrzymałości na rozciąganie nanowłókien z PLA oraz kompozytów PLA-kolagen i PLA-kolagen-ND: a) w kierunku maszynowym, b) w kierunku poprzecznym,
D 0.5	c) srednia z wynikow (opracowanie własne)
Kys. 9.5.	Zmiana wartości siły maksymalnej oddziaływującej na nanowiokna kompozytowe
	z FLA-kolagen-ND pizy zimennych wartosciach wilgothosci powietiza w komorze urządzenia: a) w kierunku moszunowym b) w kierunku poprzecznym a) średnia z wyników
	(oprecowanie własne)
Dyc 06	(opracowanie własne)
Куз. 7.0.	zmiana watości wyułużenia wzgiędnego nanowiokien kompozytowych i LA-kolagen-ND
	pizy zmiennych watościach. a) w kieruńku maszynowym, b) w kieruńku poprzecznym, c) śradnia z wyników (oprzecowanie własne)
Dvc 07	C) stednia z wyników (opracowanie własne)
Куз. Э.Т.	ND przy zmiennych wartościach wilgotności powietrzą: a) w kierupku maszypowym
	h) w kierunku poprzecznym c) średnia z wyników (oprzecowanie własne) 70
Dvc 08	Zmiana wartości wytrzymałości na rozcjaganie nanowłókien kompozytowych PI A kolagen
Kys. 9.0.	ND przy zmiennych wartościach wilgotności powietrzą: a) w kierunku maszynowym
	h) w kierunku nonrzecznym c) średnia z wyników(opracowanie własne) 71
Rvs 99	Zmiana wartości sił maksymalnych nanowłókien kompozytowych PI A-kolagen-ND
Ry5. 7.7.	przy zmiennych wartościach predkości przesuwu podłoża: a) w kierunku maszynowym
	b) w kierunku poprzecznym c) średnia z wyników (opracowanie własne) 73
Rvs. 9.10.	Zmiana wartości wydłużenia wzglednego nanowłókien kompozytowych PLA-kolagen-ND
11950 20100	przy zmiennych wartościach predkości przesuwu podłoża: a) w kierunku maszynowym.
	b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)
Rvs. 9.11.	Zmiana wartości modułu spreżystości nanowłókien kompozytowych PLA-kolagen-ND przy
	zmiennych wartościach predkości przesuwu podłoża: a) w kierunku maszynowym.
	b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników(opracowanie własne)
Rvs. 9.12.	Zmiana wartości wytrzymałości na rozciaganie nanowłókien kompozytowych PLA-kolagen-
v	ND przy zmiennych wartościach prędkości przesuwu podłoża: a) w kierunku maszynowym,
	b) w kierunku poprzecznym, c) średnia z wyników (opracowanie własne)
Rys. 9.13.	Obrazy mikroskopowe (powiększenie 1000x) materiałów powstałych w wyniku
-	elektroprzędzenia: a) REF1, b) REF2, c) D2, d) D3, e) D4, f) D5 (opracowanie własne) 79
Rys. 9.14.	Obrazy SEM wykorzystane do analizy obrazu: Materiały referencyjne: a) REF1; b) REF2;
	Nanowłókna kompozytowe polilaktyd-kolagan diament: c) D2, d) D3, e) D4, f) D5
	(opracowanie własne)
Rys. 9.15.	Zmiana wartości wielkości średnic wytworzonych nanowłókien (opracowanie własne) 81
Rys. 9.16.	Zmiany porowatości obrazu uzyskanych materiałów (opracowanie własne)
Rys. 9.17.	Zmiany średniej średnicy porów uzyskanych materiałów, w zależności od składu i parametrów
	procesowych (opracowanie własne)
Rys. 9.18.	Obrazy nanowłókien uzyskanych przy pomocy mikroskopii konfokalnej materiałów
	powstałych w wyniku elektroprzędzenia: a) REF1, b) REF2, c) D2, d) D3, e) D4, f) D5,
D 0.10	(opracowanie własne)
Rys. 9.19.	Przykładowe profile badanych materiałów powstałych w wyniku elektroprzędzenia:
D 0.00	a) REF1 , b) REF2 , c) $D2$, d) $D3$, e) $D4$, f) $D5$ (opracowanie własne)
Kys. 9.20.	Zestawienie estymowanej grubosci nanowiokien PLA i nanowiokien kompozytowych
Drva 0.21	
	z dodatkiem kolagenu i nanoproszków diamentowych (opracowanie własne)
NyS. 9.21.	z dodatkiem kolagenu i nanoproszków diamentowych (opracowanie własne)
Rys. 9.22.	z dodatkiem kolagenu i nanoproszków diamentowych (opracowanie własne)
Rys. 9.22. Rys. 9.22.	z dodatkiem kolagenu i nanoproszków diamentowych (opracowanie własne)
Rys. 9.22. Rys. 9.23.	z dodatkiem kolagenu i nanoproszków diamentowych (opracowanie własne)
Rys. 9.21. Rys. 9.22. Rys. 9.23.	z dodatkiem kolagenu i nanoproszków diamentowych (opracowanie własne)
Rys. 9.21. Rys. 9.22. Rys. 9.23. Rys. 9.24.	z dodatkiem kolagenu i nanoproszków diamentowych (opracowanie własne)
Rys. 9.21. Rys. 9.22. Rys. 9.23. Rys. 9.24.	z dodatkiem kolagenu i nanoproszków diamentowych (opracowanie własne)
Rys. 9.21. Rys. 9.22. Rys. 9.23. Rys. 9.24. Rys. 9.25.	z dodatkiem kolagenu i nanoproszków diamentowych (opracowanie własne)
Rys. 9.21. Rys. 9.22. Rys. 9.23. Rys. 9.24. Rys. 9.25. Rys. 9.26.	z dodatkiem kolagenu i nanoproszków diamentowych (opracowanie własne)
Rys. 9.21. Rys. 9.22. Rys. 9.23. Rys. 9.24. Rys. 9.25. Rys. 9.26.	z dodatkiem kolagenu i nanoproszków diamentowych (opracowanie własne)

Rys. 9.28.	Wpływ filtracji piwa, na wartości konduktancji otrzymanych filtratów
	(opracowanie własne)
Rys. 9.29.	Wpływ filtracji piwa, na wartości pH otrzymanych filtratów (opracowanie własne)96
Rys. 9.30.	Wpływ filtracji piwa, na jego mętność (NTU) otrzymanych filtratów (opracowanie własne)97
Rys. 9.31.	Wpływ filtracji piwa, na potencjał utleniający otrzymanych filtratów (opracowanie własne)97
Rys. 9.32.	Wpływ filtracji piwa przez jednokrotnie zrewitalizowane filtry na mętność (NTU) otrzymanych filtratów(opracowanie własne) 99
Rvs. 9.33.	Wpływ filtracji piwa przez dwukrotnie zrewitalizowane filtry na metność (NTU) otrzymanych
1,5, ,,00,	filtratów (opracowanie własne)
Rys. 9.34.	Relatywny wpływ filtracji na czystość mikrobiologiczną otrzymanych filtratów w porównaniu
	do próby kontrolnej (niefiltrowane piwo) (opracowanie własne) 101
Rys. 9.35.	Relatywny wpływ procesów filtracyjnych masę zrewitalizowanych filtrów w porównaniu do próby kontrolnej (masa przed pierwsza filtracją) (opracowanie własne) 102
Rvs. 9.36.	Przykład adhezii nanowłókien na aluminiowego podłoża (opracowanie własne)
Rvs. 9.37.	Obrazy z mikroskopii optycznej materiałów przed procesem filtracyjnym. Materiały
2	referencyjne: a) REF1; b) REF2; Nanowłókna kompozytowe PLA-kolagen-ND: c) D2; d) D3; e) D4: f) D5 (opracowanie własne)
Rvs. 9.38.	Obrazy z mikroskopii optycznej materiałów po pierwszym procesie rewitalizacyjnym
Nys. 7.50 .	Materiały referencyjne: a) REF1; b) REF2; Nanowłókna kompozytowe PLA-kolagen-ND: c)
	D2; d) D3; e) D4; f) D5 (opracowanie własne)
Rys. 9.39.	Obrazy z mikroskopii optycznej materiałów po drugim procesie rewitalizacyjnym. Materiały
	referencyjne: a) REF1; b) REF2; Nanowłókna kompozytowe PLA-kolagen-ND: c) D2; d) D3; e) D4: f) D5 (opracowanie własne)
Rys. 9.40.	Obrazy z mikroskopij optycznej materiałów po trzecim procesje rewitalizacyjnym. Materiały
	referencyine: a) REF1: b) REF2: Nanowłókna kompozytowe PLA-kolagen-ND: c) D2: d) D3:
	e) D4; f) D5 (opracowanie własne)

SPIS TABEL

Tabela 1.1.	Degradacja polimerów (na podstawie Shah i inni, 2008) 10
Tabela 2.1.	Porównanie właściwości PLA i wybranych polimerów syntetycznych (na podstawie Carrasco
	i inni, 2010)
Tabela 7.1.	Właściwości fizyko-chemiczne polilaktydu "Ingeo™ 4060D" firmy NatureWorks LLC
	(https://www.natureworksllc.com - dostęp: lipiec 2024)
Tabela 7.2.	Program badań procesu filtracji
Tabela 8.1.	Zakres wstępnych paramentów procesu elektroprzędzenia (opracowanie własne) 56
Tabela 8.2.	Optymalne parametry procesu elektroprzędzenia
Tabela 8.3.	Wartości prędkości przesuwu podłoża i wilgotności powierza dla różnych materiałów
	badawczych (opracowanie własne) 58

OCENA WPŁYWU TECHNOLOGII WYTWARZANIA KOMPOZYTÓW KOLAGENOWYCH MODYFIKOWANYCH STRUKTURAMI WĘGLOWYMI NA ICH WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono ocenę wpływu technologii wytwarzania na właściwości użytkowe kompozytów kolagenowych modyfikowanymi strukturami weglowymi (nanoproszki diamentowe). W celu zrealizowania tematu pracy, na podstawie przeprowadzonej analizy literatury, sformułowano następujące zadania badawcze: przeprowadzenie prób wytwarzania i opracowanie parametrów procesowych pozwalających na otrzymanie nanowłókien kompozytowych o pożądanych cechach jakościowych za pomocą metody elektroprzędzenia, określenie zarówno wpływu parametrów procesowych, jak i wpływu zastosowanych materiałów na jakość i właściwości użytkowe wytworzonych nanowłókien kompozytowych. Praca została podzielona na dwie części: analizę literatury (na podstawie przeglądu krajowej i światowej) oraz część eksperymentalną. Jej treść natomiast podzielono na 10 rozdziałów. W rozdziale pierwszym zawarto w nich informacje dotyczące polimerów naturalnych, ich przetwarzaniu, zastosowaniu i degradacji. Następnie (rozdział II) scharakteryzowano polilaktyd (PLA), skupiając się na jego budowie, syntezie oraz właściwościach. Kolejno przedstawiono charakterystykę kolagenu (rozdział III), oraz diamentu (rozdział IV). W ostatnim rozdziale części teoretycznej (rozdział V) skupiono się na nanowłóknach. Opisano metodę elektroprzędzenia, scharakteryzowano parametry wpływające na właściwości otrzymywanych włókien oraz wymieniono i pokrótce opisano pozostałe metody ich wytwarzania. Rozdział VI poświęcony jest problematyce rozprawy i zawiera wnioski z literatury, cel, hipotezy oraz zakres i problem badań. W kolejnym rozdziale (VII) przedstawiono warunki i program badań. Dokonano charakterystyki materiału badawczego, opisano stanowisko badawcze oraz przedstawiono metodykę badań własnych. Rozdział VIII to opis zastosowanego procesu wytworzenia docelowych nanowłókien kompozytowych. W rozdziale IX przeprowadzono analizę wyników badań na nanowłóknach kompozytowych. Pracę zakończono podsumowaniem i wnioskami (rozdział X).

Przedstawione wyniki badań wykazały, że możliwe jest wytworzenie kompozytów kolagenowych w postaci nanowłókien z dodatkiem struktur węglowych (nanoproszki diamentowe) za pomocą metody elektroprzędzenia z emulsji. Badania eksperymentalne

pozwoliły na wskazanie parametrów procesu elektroprzędzenia przy których można osiągnąć najlepszą jakość otrzymywanych materiałów. Otrzymane wyniki badań pozwoliły również na określenie wpływu dodatków na właściwości wytworzonych włókien kompozytowych. Uzyskane nanowłókna kompozytowe, ze względu na swoje właściwości, mogą być potencjalnie wykorzystywane w różnych branżach przemysłu i medycynie.

ASSESSMENT OF THE IMPACT OF THE TECHNOLOGY OF MANUFACTURING COLLAGEN COMPOSITES MODIFIED WITH CARBON STRUCTURES ON THEIR UTILITY PROPERTIES

SUMMARY

The doctoral dissertation presents an assessment of the impact of manufacturing technology on the functional properties of collagen composites modified with carbon structures (diamond nanoparticles). In order to complete the thesis topic, based on the literature analysis, the following research tasks were formulated: conducting trials of production and developing process parameters that allow for obtaining composite nanofibers with desired quality characteristics using the electrospinning method, determining both the impact of process parameters and the impact of the materials used on the quality and functional properties of the produced composite nanofibers. The work was divided into two parts: an analysis of the literature (based on a domestic and world review) and the experimental part. Its content, however, was divided into 10 chapters. The first chapter contains information on natural polymers, their processing, application and degradation. Then (chapter II) polylactide (PLA) was characterized, focusing on its structure, synthesis and properties. Next, the characteristics of collagen (chapter III) and diamond (chapter IV) were presented. The last chapter (V) of the theoretical part (chapter V) focused on nanofibers. The electrospinning method was described, the parameters influencing the properties of the obtained fibers were characterized, and other methods of their production were listed and briefly described. Chapter VI is devoted to the problems of the dissertation and contains conclusions from the literature, the aim, hypotheses, and the scope and problem of the research. The next chapter (VII) presents the conditions and the research program. The research material was characterized, the research station was described and the methodology of own research was presented. Chapter VIII describes the applied process of producing the target composite nanofibers. In Chapter IX, an analysis of the research results on composite nanofibers was carried out. The work ends with a summary and conclusions (Chapter X).

The presented research results have shown that it is possible to produce collagen composites in the form of nanofibers with the addition of carbon structures (diamond nanopowders) using the electrospinning method. Experimental studies have allowed to indicate the parameters of the electrospinning process at which the best quality of the obtained materials can be achieved. The obtained research results also allowed to determine the influence of additives on the properties of the produced composite fibers. The obtained composite nanofibers, due to their properties, can potentially be used in various industries and medicine.