



Politechnika
Łódzka



Politechnika Łódzka

Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów

Instytut Włókiennictwa

mgr Karolina Gzyra-Jagiela
nr indeksu 801335

Opracowanie modyfikowanych włókien z polilaktydu wytworzonych metodą przędzenia ze stopu

promotor: prof. dr hab. inż. Dawid Stawski

promotor pomocniczy: dr inż. Konrad Sulak

Łódź, 2024

Podziękowania

*Pragnę serdecznie podziękować promotorowi
prof. dr hab. inż. Dawidowi Stawskiemu
za okazaną życzliwość i wsparcie w przygotowaniu rozprawy.*

*Pragnę również podziękować promotorowi pomocniczemu
dr inż. Konradowi Sulakowi
za cenne uwagi i zaangażowanie.*

*Dziękuję wszystkim koleżankom i kolegom z Łukasiewicz-Łódzki
Instytut Technologiczny, a w szczególności Sławomirowi Kęska
i Piotrowi Cichaczowi za okazaną pomoc i wsparcie
w prowadzonych pracach badawczych.*

*Na koniec pragnę podziękować moim Najbliższym, Rodzinie
i Przyjaciołom za bezgraniczną wiarę, nieustające wsparcie
i pomocną dłoń w momentach zwątpienia.*

Spis treści

Streszczenie.....	1
Abstract.....	3
I. Wstęp.....	7
1. Polimery biodegradowalne.....	11
1.1. Polilaktyd- struktura, właściwości.....	14
1.2. Plastyfikacja polilaktydu.....	20
2. Technologie formowania włókien z biopolimerów.....	26
2.1. Formowanie ze stopu.....	27
3. Degradacja polilaktydu.....	33
3.1. Hydroliza polilaktydu.....	35
3.2. Biodegradacji polilaktydu.....	37
3.3. Wpływ struktury na degradację polilaktydu.....	42
4. Włókna z polilaktydu- aktualny stan wiedzy.....	45
II. Koncepcja badań.....	49
1. Opis problemu badawczego.....	49
2. Hipotezy i cel badawczy.....	50
III. Część eksperymentalna.....	53
1. Materiały i Metody.....	53
1.1. Materiały.....	53
1.2. Metody pomiarowe.....	56
1.2.1. Analiza współczynnika płynięcia stopu (MFR).....	56
1.2.2. Analiza termiczna (DSC).....	56
1.2.3. Analiza chromatograficzna (GPC/SEC).....	58
1.2.4. Analiza fizyko- mechaniczna	58
1.2.5. Analiza spektrofotometryczna (FTIR- ATR).....	59

1.2.6.	Analiza mikroskopowa (SEM).....	60
1.2.7.	Analiza rentgenowska (WAXD).....	60
1.2.8.	Badanie degradacji.....	61
1.2.9.	Badanie biodegradacji.....	61
1.2.10.	Badania czystości chemicznej.....	62
1.2.11.	Oznaczenie wody w polimerze metodą kulometryczną.....	63
1.3.	Modyfikacja polilaktydu.....	64
1.4.	Synteza kopoliestru alifatyczno-aromatycznego.....	65
1.5.	Przędzenie włókien z polilaktudu.....	67
2.	Wyniki i Dyskusja.....	71
2.1.	Analiza modyfikowanych bioregranulatów polilaktydu.....	71
2.1.1.	Analiza wpływu małowcząsteczkowych modyfikatorów.....	71
2.1.2.	Wpływ stężenia modyfikatorów małowcząsteczkowych.....	75
2.2.	Analiza wpływu dodatku kopoliestru alifatyczno-aromatycznego.....	88
2.3.	Włókna z modyfikowanego polilaktydu.....	91
2.3.1.	Analiza termiczna.....	91
2.3.2.	Analiza chromatograficzna.....	95
2.3.3.	Analiza fizyko-mechaniczna.....	97
2.3.4.	Analiza mikroskopowa.....	98
2.3.5.	Analiza fizyko-chemiczna.....	109
2.3.6.	Oznaczenia zawartości małowcząsteczkowych plastyfikatorów.....	115
2.3.7.	Analiza struktury włókien z adypinianem bis (2-etyloheksylu).....	118
3.	Degradacja modyfikowanych włókien.....	128
3.1.	Hydroliza w warunkach <i>in vitro</i>	128
3.2.	Biodegradacja w kompoście.....	157
4.	Wnioski.....	191
5.	Literatura.....	193
6.	Spis schematów.....	206

7.	Spis równań.....	206
8.	Spis tabel.....	207
9.	Spis rysunków.....	209
10.	Zestawienie dokonań naukowych w trakcie studiów doktoranckich.....	219

Streszczenie

Rynek tworzyw sztucznych dynamicznie się rozwija, w Europie kierunek zarówno badawczy jak i przemysłowy zmierza w stronę recyklingu, obiegu zamkniętego i biopolimerów. Jest to spowodowane polityką Unii Europejskiej i większą dbałością o środowisko naturalne. Zielona gospodarka i zielony rozwój są często wymieniane jako kluczowe elementy zrównoważonej polityki w Europie. Obie koncepcje mają na celu promowanie zmian w kierunku bardziej zrównoważonych wzorców produkcji i konsumpcji, przy jednoczesnym uwzględnieniu sprawiedliwości społecznej i równowagi środowiskowej. Dlatego rośnie zainteresowanie biopolimerami, które mogą pochodzić ze źródeł odnawialnych i ulegać biodegradacji. Mogą one w niektórych sektorach zastąpić tworzywa pochodzenia petrochemicznego, dzięki podobnym właściwościom oraz mniejszemu wpływowi na środowisko i zdrowie. Jest to spowodowane zdolnością biopolimerów do biodegradacji, nietoksycznością, biokompatybilnością czy mniejszym śladem węglowym.

Poszukiwanie nowych rozwiązań w tym również modyfikacji biopolimerów pozwalających na zmianę ich właściwości mechanicznych, fizyko-chemicznych, termicznych czy użytkowych, jest ważnym działaniem pozwalającym wpisać się w obecne trendy. Modyfikacje pozwalające na dostosowanie materiałów do zastosowania i możliwość sterowalności ważnymi właściwościami są szczególnie pożądane. W pracy podjęto temat modyfikacji polilaktydu w wyniku fizycznej modyfikacji, wykorzystując małocząsteczkowe estrowe związki, oraz biodegradowalny kopoliester alifatyczno-aromatyczny, który został opatentowany przez Sieć Badawcza Łukasiewicz- Łódzki Instytut Technologiczny. W pracy wprowadzano modyfikację procesu syntezy, aby uzyskać dwa typy polimeru różniące się średnią masą molową. Celem badań było sprawdzenie jaki wpływ będzie miał wprowadzony modyfikator na właściwości polilaktydu i proces przetwórczy. Jako formę materiału wybrano włókna ciągłe wytwarzane w technologii formowania ze stopu. Modyfikacja miała na celu zmianę właściwości termicznych, mechanicznych oraz użytkowych włókien.

Modyfikatory wprowadzono do struktury polilaktydu za pomocą wytłaczarki, poprzez mieszanie w stanie plastycznym. W trakcie procesu opracowano optymalne warunki wytłaczania, takie jak: gradient temperatury w strefie grzewczej ekstrudera, szybkość przetłaczania i odbioru. Następnie modyfikowany bioregranulat wykorzystano jako surowiec do procesu formowania włókien ciągłych ze stopu. Opracowano optymalne warunki przędzenia. W wyniku zastosowania modyfikowanego polimeru proces przędzenia w strefie ekstrudera i na głowicy przędzalniczej prowadzono w temperaturze o 40°C niższej niż dla bazowego materiału niemodyfikowanego. Możliwe było wytworzenie modyfikowanych włókien z małocząsteczkowymi związkami do 7% wag..

Dla wyższych stężeń ze względu na silny efekt plastyfikujący, niemożliwe było przetłoczenie bioregranulatu przez ekstruder przedzarki. Uzyskano modyfikowane włókna z poliestrem alifatyczno-aromatyczny o wyższej masie molowej tylko w ilości 5% wag., dla poliestru o niższej masie molowej możliwe było wprowadzenie 10% wag. modyfikatora. W wyniku modyfikacji podczas przedzienia uzyskano w procesie krystalizacji pierwotnej materiał o wyższym stopniu krystaliczności co spowodowało, że proces rozciągania był prowadzony w niższych wartościach krotności rozciągu niż dla polimeru niemodyfikowanego. Pomimo zastosowania niższych wartości rozciągu niż dla włókna niemodyfikowanego, uzyskano modyfikowane włókna o lepszych parametrach mechanicznych i wyższym stopniu krystaliczności.

Zastosowane modyfikatory wpłynęły na dynamikę procesów degradacji hydrolitycznej prowadzonej w warunkach *in vitro* w roztworze Ringera, oraz biodegradacji prowadzonej w kompoście. Na podstawie przeprowadzonych badań, można stwierdzić, że zastosowanie cytrynianu trietylu i adypinian bis (2-etyloheksylu) spowodowało szybszą hydrolizę polilaktydu. Było to spowodowane obecnością modyfikatorów małowcząsteczkowych w fazie amorficznej polimeru ale również tym, że podczas krystalizacji sprzyjały one powstawaniu struktury drobnokrystalicznej. Cytrynian trietylu jest mniejszą cząsteczką niż adypinian bis (2-etyloheksylu), dlatego był szybciej uwalniany z fazy amorficznej co powodowało przyspieszenie degradacji. W przypadku obu modyfikacji zaszła intensywna degradacja wiązań chemicznych, co potwierdziła analiza rozkładu mas molowych. W przypadku poliestru alifatyczno-aromatycznego uzyskano podobne efekty. Dla wariantu o niższej masie molowej uzyskano szybszą degradację. W przypadku modyfikacji wykorzystując poliestr alifatyczno-aromatyczny szybszej degradacji podlegał syntetyzowany poliestr. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że hydroliza przebiegała zgodnie z reakcją I- rzędu. Na podstawie uzyskanych wyników, zaobserwowano również znaczące różnice w szybkości biodegradacji w kompoście zależne od rodzaju modyfikatora. Najszybciej degradował materiał modyfikowany adypinianem bis (2-etyloheksyl), następnie cytrynianem trietylu, poliestrem alifatyczno-aromatycznym o wyższej masie molowej i poliestrem alifatyczno-aromatycznym o niższej masie molowej. Uzyskane wyniki wskazują, że modyfikacja znacząco przyspieszyła biodegradację w pierwszych etapach procesu. Biodegradacja niemodyfikowanych włókien przebiegała zgodnie z reakcją I- rzędu, natomiast po modyfikacji zgodnie z reakcją II- rzędu.

Abstract

The global plastics market is rapidly evolving. In Europe, research and industry trends are focusing on recycling, closed-cycle systems, and biopolymers. This shift has been driven by European Union policies and a growing emphasis on environmental considerations. The green economy and sustainable development are frequently cited as essential aspects of Europe's policies. These concepts aim to promote a shift toward more sustainable production and consumption models, while also considering social justice and environmental balance. Therefore, biopolymers have garnered interest for their potential as renewable and biodegradable materials. They have the ability to replace petrochemical plastics in certain sectors due to their similar properties and reduced impact on the environment and human health. This is attributed to biopolymers ability to biodegrade, their non-toxic nature, biocompatibility, and lower carbon footprint.

The development of new solutions, including modifying biopolymers to change their mechanical, physico-chemical, thermal or functional properties, is an important activity that aligns with current trends. These modifications allow materials to be customized for specific applications and provide the ability to control important properties, making them particularly desirable. The research involved physically modifying polylactide using low-molecular-weight ester compounds and a biodegradable aliphatic-aromatic copolyester patented by the Lukasiewicz Research Network- Lodz Institute of Technology. In this study, the synthesis process to produce two types of polymer with different average molar masses was modified.

The modifiers were incorporated into the polylactide structure using an extruder by mixing it in a plastic state. Optimal extrusion conditions, such as the temperature gradient in the heating zone of the extruder, the extrusion rate, and the collection rate, were developed during the process. Subsequently, the modified biogranulate was utilized as a raw material for forming fibers, and optimal spinning conditions were established. The modified polymer allowed the spinning process in the extruder zone and on the spinning head to be carried out at a temperature 40°C lower than for the unmodified material. It was possible to produce modified fibers with low-molecular weight compounds up to 7% wt.. However, for higher concentrations, due to the strong plasticizing effect, it was impossible to pump the bioregranulate through the extruder of the spinning device. Modified polylactide fibers with aliphatic-aromatic polyester with a higher molar mass of only 5% wt. were obtained, for polyester with a lower molar mass it was possible to introduce 10% wt. of modifier. After the modification, the primary crystallization process produced a material with a higher degree of crystallinity. As a result, the drawing process required a lower draw ratio compared to the unmodified polymer.

Despite using lower draw ratios, the modified fibers exhibited improved mechanical performance and a higher degree of crystallinity.

The use of triethyl citrate and bis(2-ethylhexyl) adipate has been found to impact the characteristics of hydrolytic degradation processes in Ringer's solution and biodegradation in compost. The research shows that these modifiers led to faster hydrolysis of polylactide. This was due to the presence of low-molecular weight modifiers in the amorphous phase of the polymer and their promotion of fine-crystalline structure formation during crystallization. Triethyl citrate, being a smaller molecule, was released more rapidly from the amorphous phase, resulting in accelerated degradation compared to bis(2-ethylhexyl) adipate. During both modifications, there was a significant degradation of chemical bonds. This was verified through analysis of the molar mass distribution. Similar effects were observed for the aliphatic-aromatic polyester. The lower molar mass variant experienced even faster degradation. When using aliphatic-aromatic polyester for modification, the synthesized polyester degraded more rapidly than the polylactide. The study found that hydrolysis followed a first-order reaction. The rate of biodegradation in the compost varied depending on the type of modifier. The material modified with bis(2-ethylhexyl) adipate degraded the fastest, followed by triethyl citrate, aliphatic-aromatic polyester of higher molar mass, and aliphatic-aromatic polyester of lower molar mass. The results suggest that modification significantly accelerated biodegradation in the initial stages of the process. Unmodified fibers biodegraded according to a first-order reaction, while after modification, they followed a second-order reaction.

Zastosowane skróty

ADO- adypinian bis (2-etyloheksylu)

Ac-TBC- cytrynian acetylo-tributyl

Ac-TEC- cytrynian acetylo-trietylu

DSC- różnicowa kalorymetria skaningowa

FDA- Food and Drug Administration of USA

FTIR-ATR- spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera- techniką osłabionego całkowitego odbicia (ang. Attenuated Total Reflection)

GOZ- gospodarka cyrkularna

GPC/SEC- Gel Permeation Chromatography/Size Exclusion Chromatography

IBPE- kopoliestr/poliester alifatyczno-aromatyczny: poli(bursztynian-co-glutaran-co-adypinian-co-tereftalan1,4-butylenu)

oligoIBPE- kopoliestr/poliester alifatyczno-aromatycznego: poli(bursztynian-co-glutaran-co-adypinian-co-tereftalan1,4-butylenu) o niższej masie molowej

LAC- analiza cyklu życia produktu (Life Cycle Analysis)

MFR- masowy współczynnik płynięcia stopu

M_n - liczbowo średnia masa molowa

MMD- rozkład mas molowych

M_w - wagowo średnia masa molowa

M_w/M_n - indeks dyspersji

PBS- bursztynian polibutylenu

PCL- poli(ϵ -kaprolakton)

PCW- poli(chlorek winylu)

PE- polietylen

PEG- poli(glikol etylenowy)

PET- poli(tereftalan etylenu)

PHBV- poli (hydroksymaślan-co-hydroksywalerian)

PLA- polilaktyd, poli(kwas mlekowy)

PP- polipropylen

PS- polistyren

PW- poliwęglan

SEM- skaningowa mikroskopia elektronowa

SDO- sebacynian-bis (2-etylheksylu)

TAC -trioctan glicerolu

T_d- temperatura rozkładu

T_g- temperatura zeszklenia

T_m- temperatura topnienia

TEC- cytrynian trietylu

TBC- cytrynian tributylu

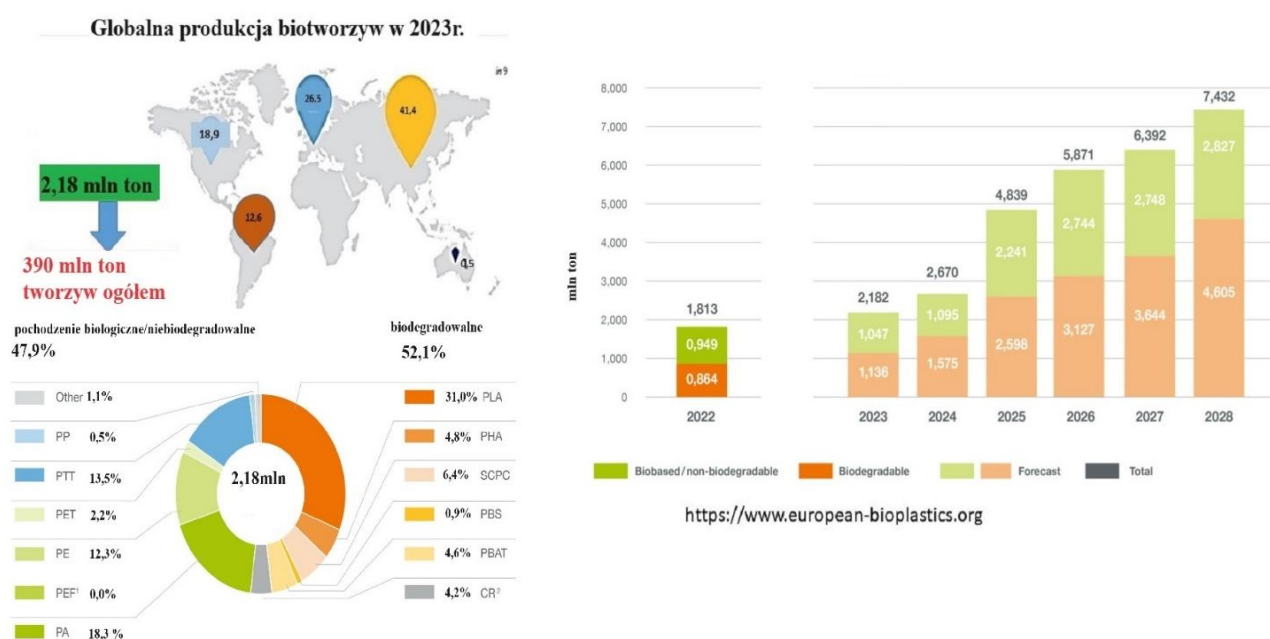
ROP- polimeryzacji z otwarciem pierścienia cyklicznego laktydu

R²- współczynnik determinacji

WAXD- szerokokątna dyfrakcja rentgenowska

I. Wstęp

Polimery ze względu na posiadane właściwości są obecnie materiałem wykorzystywanym w prawie każdym aspekcie życia człowieka. Tworzywa są wszechobecne i trudno sobie obecnie wyobrazić funkcjonowanie bez nich. Rosnąca liczba ludności na świecie, rozwijająca się urbanizacja i globalizacja stworzyły duże zapotrzebowanie na technologie z zakresu inżynierii materiałowej w przemyśle opakowaniowym, medycynie, rolnictwie, włókiennictwie oraz wielu innych branżach przemysłowych [1]. Zapotrzebowanie na tworzywa rośnie ponieważ oferują one wiele pożądanych właściwości, mogą być dostosowane do określonych funkcjonalności i właściwości w zależności od ostatecznego zastosowania [2]. Według raportu przygotowanego przez PLASTICS EUROPE pt. „Tworzywa– Fakty 2022” i EUROPEAN-BIOPLASTIC światowa produkcja tworzyw sztucznych w 2023 roku. wyniosła ponad 390 mln ton. z czego 90,2% było oparte na nieodnawialnych surowcach kopalnych (rys 1). Udział pokonsumenckich recyklatów tworzyw sztucznych, takich jak: polipropylen, polietylen czy poli(tereftalan etylenu) oraz tworzyw biopochodnych z bio-surowców lub bio-odpadów, wyniósł odpowiednio 8,3% i 1,5% światowej produkcji. Natomiast biotworzywa stają się bardziej zauważalne dla producentów i konsumentów. Prognozy rynkowe wskazują na ich stopniowy wzrost (**Rysunek 1**).



Rysunek 1. Dane ekonomiczne rynku biotworzyw

Światowy rynek tworzyw dynamicznie się rozwija. W Europie kierunek badawczy i przemysłowy zmierza w stronę recyklingu, obiegu zamkniętego czy biopolimerów. Jest to spowodowane polityką Unii Europejskiej (UE) i większą dbałością o środowisko naturalne. Zielona gospodarka i zielony wzrost są często wymieniane jako kluczowe elementy zrównoważonego rozwoju w Europie. Obie koncepcje mają na celu promowanie zmiany w kierunku bardziej zrównoważonych wzorców produkcji i konsumpcji, przy jednoczesnym uwzględnieniu sprawiedliwości społecznej i równowagi środowiskowej. Wdrożenie polityk zielonej gospodarki i zielonego wzrostu może przyczynić się do osiągnięcia celów zrównoważonego rozwoju, jednocześnie tworząc nowe możliwości, co jest priorytetem polityki UE [3].

Komisja Europejska w marcu 2020 roku przedstawiła nowy plan działania dotyczący gospodarki cyrkularnej (GOZ). Jego nadrzędnym celem jest projektowanie zrównoważonych produktów, zmniejszenia ilości odpadów i wzmocnienia pozycji obywateli. Szczególnie sektory wymagające dużej ilości zasobów np. elektronika, tworzywa sztuczne, tekstylia i budownictwo powinny wprowadzić plan zrównoważonej gospodarki. Kolejnym europejskim krokiem była rezolucja w sprawie nowego planu działania UE uchwalona w lutym 2021 roku. Dokument skupił się na gospodarce o obiegu zamkniętym, której celem jest osiągnięcie gospodarki neutralnej pod względem emisji dwutlenku węgla, zrównoważonej wolnej od zanieczyszczeń i o całkowicie zamkniętym obiegu do 2050 r. Rezolucja wspiera wprowadzenie bardziej rygorystycznych przepisów dotyczących recyklingu oraz ustanowienia wiążących celów do 2030 r. w zakresie wykorzystania i konsumpcji materiałów. W marcu 2022 roku Komisja Europejska wydała pierwszy pakiet środków dla przyspieszenia przejścia na gospodarkę o obiegu zamkniętym. W listopadzie 2022 roku Komisja UE zaproponowała nowe unijne przepisy dotyczące opakowań. Mają one zmniejszyć ilość odpadów opakowaniowych i ulepszyć ich projektowanie w tym wspieranie ponownego użycia i recyklingu. Również będą wspierane działania obejmujące przejście na tworzywa sztuczne biopochodne, biodegradowalne i nadające się do kompostowania. Dyrektywy europejskie także wspierają zrównoważoną gospodarkę. Przykładem jest Dyrektywa (UE) 2019/904 w sprawie zmniejszenia wpływu niektórych produktów z tworzyw sztucznych na środowisko, której celem jest zapobieganie wpływowi niektórych produktów z tworzyw sztucznych na środowisko i zmniejszanie tego wpływu oraz zachęcanie do przechodzenia na gospodarkę o obiegu zamkniętym w całej Unii Europejskiej. Celem jest również wdrażanie środków i działań dostosowanych do produktów objętych dyrektywą, a w szczególności poprzez zagwarantowanie, że do obrotu nie będzie można wprowadzać produktów jednorazowego użytku z tworzyw sztucznych, które można zastąpić przystępnymi cenowo i bardziej zrównoważonymi alternatywnymi produktami. Również ważna i wspierająca GOZ jest Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/851 z dnia 30 maja 2018 r. która dotyczy gospodarowania odpadami w Unii Europejskiej [4].

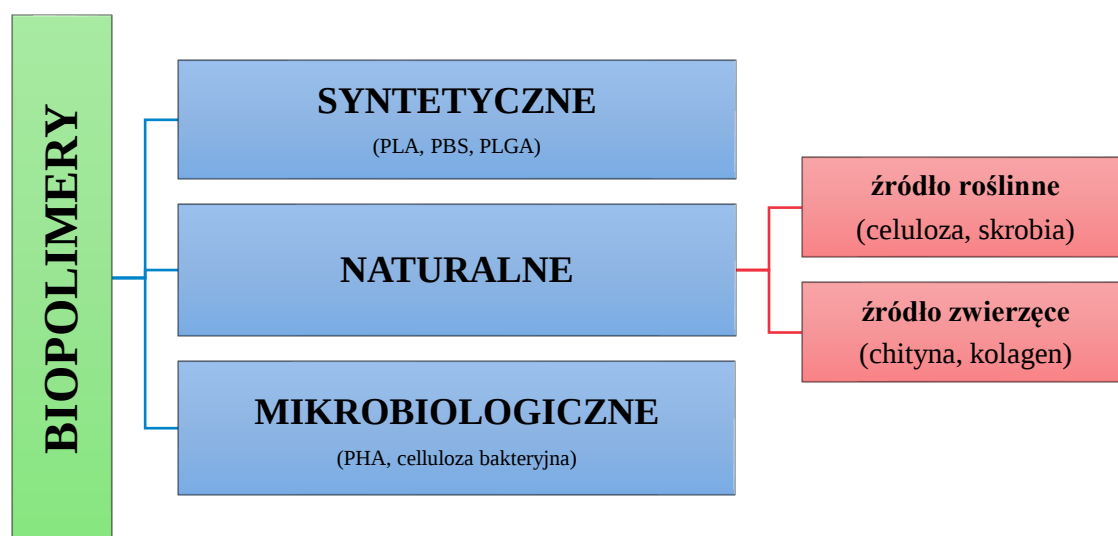
Celem dokumentu jest wspieranie zrównoważonego gospodarowania materiałami w celu ochrony, zachowania i poprawy jakości środowiska, ochrony zdrowia ludzkiego, zapewnienie rozsądnego, efektywnego i racjonalnego wykorzystywania zasobów naturalnych, propagowanie zasad gospodarki o obiegu zamkniętym, zapewnienia nowych możliwości ekonomicznych i przyczynienia się do długoterminowej konkurencyjności. Najnowsze Rozporządzenie Komisji (UE) 2023/2055 z dnia 25 września 2023 roku w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) w odniesieniu do mikrocząstek polimerów syntetycznych, również wspiera ochronę środowiska i zdrowia ludzi. Celem rozporządzenia jest zmniejszenie emisji mikroplastiku powstającego z tworzyw z jak największej liczby produktów [5-7].

Polityka zrównoważonej gospodarki chroniącej środowisko naturalne oraz zdrowie sprzyja wprowadzaniu alternatywnych rozwiązań w inżynierii materiałowej. Jedną z takich możliwości są biopolimery. Mogą one w niektórych sektorach zastąpić tworzywa pochodzenia petrochemicznego, dzięki podobnym właściwościom ale mniejszemu wpływowi na środowisko i zdrowie, co jest spowodowane m.in. zdolnością do biodegradacji, nietoksycznością, biokompatybilnością czy mniejszym śladem węglowym [8-9]. Dlatego też, poszukuje się nowych rozwiązań, w tym również modyfikacji biopolimerów pozwalających na zmianę ich właściwości mechanicznych, fizyko-chemicznych, termicznych czy użytkowych. Modyfikacje pozwalające na dostosowanie materiałów do zastosowania i możliwość sterowalności ważnymi właściwościami są szczególnie pożądane. Modyfikacja chemiczna/fizyczna biopolimerów i biokompozytów jest uznawana za ważną technikę ich funkcjonalizacji. Pozwala na opracowanie nowych materiałów o pożądanych właściwościach i zastosowaniach [8], [10-11]. W pracy podjęto temat modyfikacji polilaktydu (PLA) w wyniku fizycznej modyfikacji wykorzystując małowcząsteczkowe estrowe związki oraz biodegradowalny kopoliester alifatyczno-aromatyczny. Jako formę materiału wybrano włókna ciągłe wytwarzane w technologii formowania ze stopu. Modyfikacja miała na celu zmianę właściwości termicznych, mechanicznych oraz użytkowych włókien PLA. Zastosowane modyfikatory estrowe są wykorzystywane jako plastyfikatory polimerów i efektywnie wpływają na poprawę właściwości mechanicznych. Na podstawie przeglądu literatury i stanu techniki nie została znaleziona informacja dotycząca ich wpływu na włókna PLA formowane ze stopu. Efekt plastykujący został potwierdzony w różnych pracach na formach, takich jak: folia formowana metodą wytłaczania lub wylewania, kształtki i formy z wytłaczania czy prasowania [12- 16]. Brak jest natomiast wiedzy jaki jest wpływ modyfikatorów na właściwości włókien PLA i proces przędzenia, który jest bardzo wymagającą technologią w porównaniu z wytłaczaniem. W pracy wykorzystano również kopoliester alifatyczno-aromatyczny, który został opatentowany przez Sieć Badawczą Łukasiewicz- Łódzki Instytut Technologiczny. Wprowadzano modyfikację procesu syntezy aby uzyskać wariant polimeru o niższej masie molowej. Celem badań było sprawdzenie jaki wpływ będzie miał dodatek kopolimeru w dwóch wariantach różniących się masą molową na właściwości polilaktydu i proces przetwórczy.

1. Polimery biodegradowalne

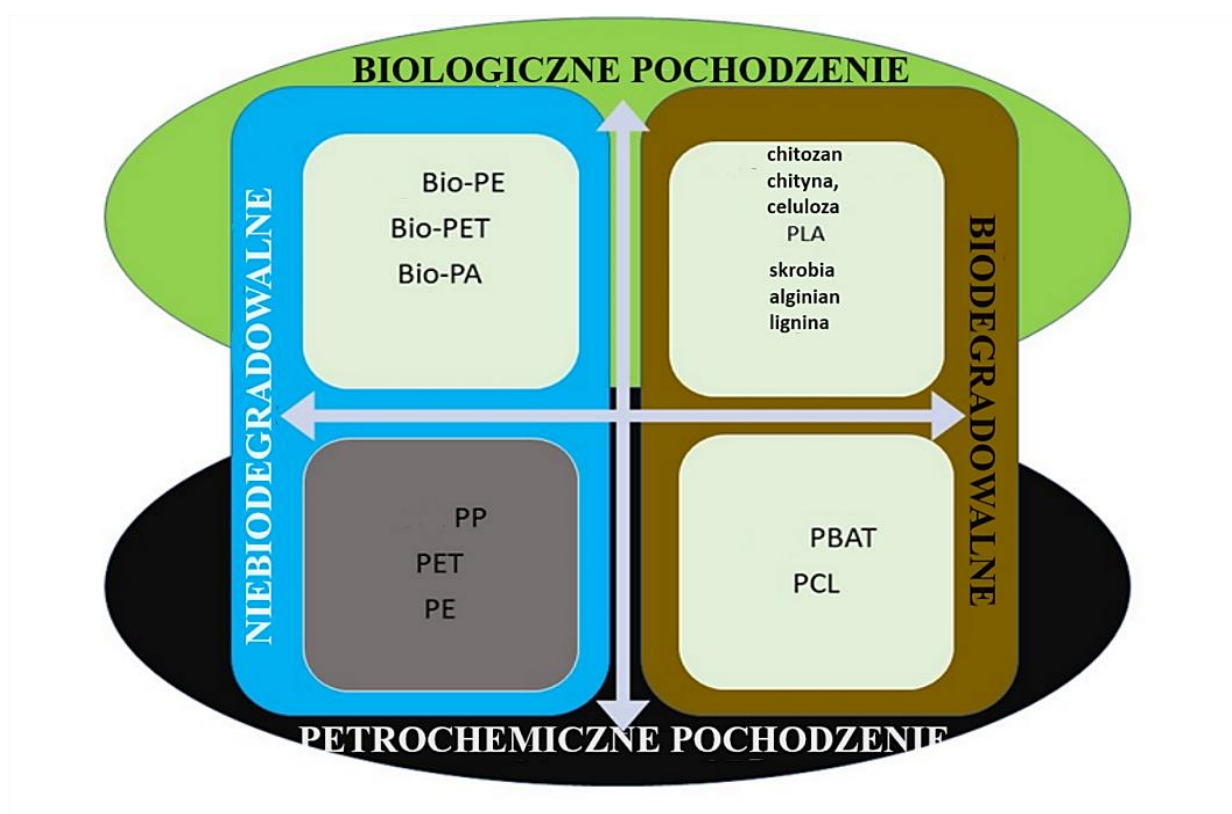
Polimery biodegradowalne stanowią alternatywę dla konwencjonalnych tworzyw wytwarzanych z surowców petrochemicznych, takich jak: polistyren (PS), polietylen (PE), poli(chlorek winylu) (PCW), polipropylen (PP), poli(tereftalan etylenu) (PET), poliwęglan (PW). Definicja terminu „biopolimer” jest często kontrowersyjna i nie ma wyraźnego rozróżnienia między "biopolimerami", "biotworzywami" i "polimerami pochodzenia biologicznego". Niektórzy autorzy uważają, że biopolimery (lub biotworzywa) to tylko polimery, które ulegają biodegradacji. Inni opierają się przede wszystkim na pochodzeniu biologicznym surowca. W praktyce termin obejmuje polimery pochodzenia biologicznego, które są produkowane z zasobów odnawialnych, biodegradowalne, z czasem termin ten zaczął obejmować polimery petrochemiczne ulegające biodegradacji [17].

Do grupy biopolimerów przynależy bardzo szeroka grupa związków wielkocząsteczkowych o różnych właściwościach, budowie chemicznej a tym samym możliwościach aplikacyjnych. Usystematyzowano je w grupy o podobnych właściwościach według ustalonego kryterium. Biopolimery można klasyfikować w oparciu o różne kryteria, ale najbardziej popularnym aspektem jest źródło pochodzenia. Na podstawie tego kryterium wyróżnia się trzy klasy biopolimerów pochodzenia naturalnego, syntetycznego i mikrobiologicznego (**Rysunek 2**) [18].



Rysunek 2. Podział polimerów biodegradowalnych wg. pochodzenia [18]

Obecnie najpowszechniejszym jest dwukierunkowe kryterium opierające się na podatności na biodegradację i biologicznym pochodzeniu (**Rysunek 3**) [19]. Przy czym biodegradacja jest rozumiana jako proces rozkładu podczas którego mikroorganizmy obecne w środowisku np.: bakterie, grzyby, przekształcają materiały polimerowe w proste związki. Zgodnie z definicją SAPEA2020 biodegradacja to mikrobiologiczna konwersja wszystkich jego składników organicznych do CO₂, nowej biomasy mikrobiologicznej i soli mineralnych w warunkach tlenowych lub do CO₂, CH₄, nowej biomasy drobnoustrojów i soli mineralnych warunkach beztlenowych [20]. Proces biodegradacji zależy od warunków środowiskowych (np. lokalizacji, temperatury, pory roku, składu mikrobiomu) ale również od rodzaju i właściwości materiału [21-23]. Podział biopolimerów w oparciu o kryterium dwukierunkowe pochodzenie-podatność na biodegradację jest obecnie najpopularniejszą klasyfikacją, ze względu na trend ekologiczny i gospodarkę o obiegu zamkniętym. Pozwala ona sklasyfikowanie biopolimerów, które tworzą bardzo dużą i różnorodną grupę.



Rysunek 3. Podział biopolimerów ze względu na pochodzenie i podatność na biodegradację [19]

Biopolimery tworzą bardzo dużą grupę związków wielkocząsteczkowych o bardzo zróżnicowanej strukturze chemicznej, różnych właściwościach fizykochemicznych i pochodzeniu. Biopolimery można pozyskiwać z różnorodnego źródła odnawialnych surowców np.: rośliny, zwierzęta, mikroorganizmy, odpady rolnicze czy odpady papierowe, co stwarza bardzo dużą różnorodność tej grupy związków. Dzięki temu ich pozyskiwanie może być ciągle i niewyczerpalne, co jest dużą zaletą tej grupy związków. W przypadku biopolimerów pochodzących z surowców kopalnych, powszechne są prognozy dotyczące czasu wyczerpania źródeł. Biopolimery dzięki tak dużej różnorodności stwarzają szerokie możliwości zastosowania w wielu dziedzinach, a dodatkowo liczne prace nad ich modyfikacją otwierają nieograniczone możliwości, które można dostosować do potrzeb [17]. Do biopolimerów zaliczyć można biologiczne molekuly naturalnie występujące w przyrodzie i pełniące ważne funkcje w metabolizmie, genetyce czy fizjologii np.: polinukleotydy, polipeptydy (białka) czy polisacharydy, takie jak: chityna, chitozan, alginian, skrobia, celuloza. Do tej grupy zaliczane są także lipidy. W przyrodzie występuje wiele związków wielkocząsteczkowych np. celuloza (główny składnik drewna i liści) czy skrobia używana jako składnik żywności (kukurydza, pszenica). Niektóre biopolimery są głównymi składnikami skóry i włosów, jak kolagen, elastyna czy keratyna [8], [24]. Również są wytwarzane w wyniku reakcji syntez np.: polikondensacji, polimeryzacji jonowej z otwarciem pierścieni cyklicznych, katalizy czy fermentacji bakteryjnej z prostych związków chemicznych o małej masie molowej zwanych monomerami, o różnym źródle pochodzenia. Takie polimery zaliczane są do biopolimerów syntetycznych [25].

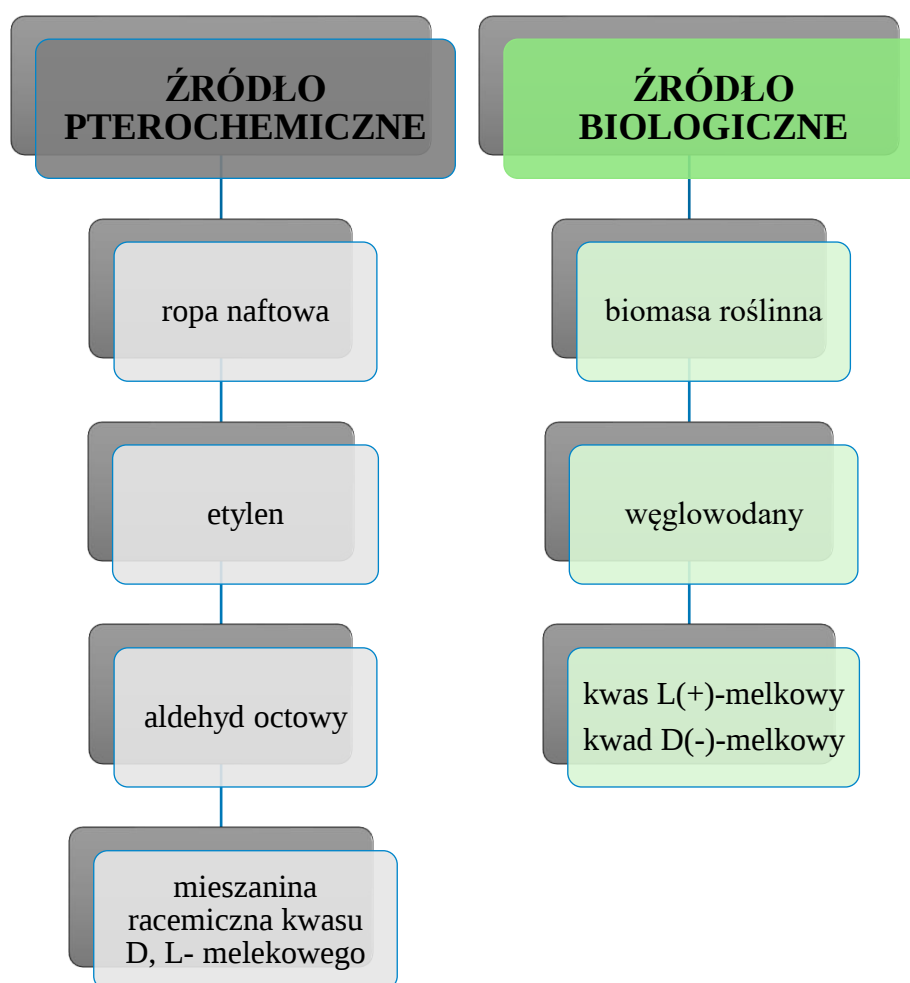
Wśród biodegradowalnych polimerów syntetycznych dominującą rolę odgrywają poliestry posiadające w swojej strukturze chemicznej wiązania estrowe. Są to makromolekuly zbudowane z jednostek monomerów, które łączą się ze sobą za pośrednictwem wiązań estrowych. W zależności od rodzaju monomerów użytych do syntezy, poliestry mogą wykazywać różne właściwości chemiczne, fizyczne i mechaniczne. Budowa biodegradowalnych poliestrów zależy od rodzaju monomerów użytych do ich syntezy. Przykładowymi monomerami do syntezy biodegradowalnych poliestrów są kwas mlekowy, kwasy dikarboksylowe, diolowe monomery, 3-hydroksyalkanoaty, czy glikozydy [26-27]. Występują one zarówno w formie alifatycznej np.: poli(bursztynian butylenu), polilaktyd, poli(ϵ -kaprolakton), polihydroksyalkaniany, jak i w formie alifatyczno-aromatycznej np.: politereftalan butylenu, poli(adypinian-1,4-butylenu-ko-tereftalan-1,4-butylenu), czy aromatycznej. Poliestry aromatyczne nie są podatne na degradację ze względu na występowanie silnie hydrofobowego pierścienia benzenowego. Obecność wiązania estrowego warunkuje podatność na degradację pod wpływem różnych czynników np.: temperatury, promieniowania. W przypadku biodegradowalnych poliestrów, ich struktura molekularna jest zaprojektowana tak, aby ułatwić naturalny proces rozkładu w środowisku biologicznym, co czyni je bardziej przyjaznymi dla środowiska niż tradycyjne polimery [28-29].

1.1. Polilaktyd-struktura, właściwości

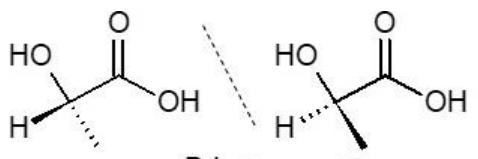
W grupie biodegradowalnych polimerów, polilaktyd (PLA) jest jednym z najczęściej stosowanych poliestrów. Polimer ten jest biodegradowalnym, termoplastycznym biopolimerem wytwarzanym obecnie na skalę przemysłową. Jego obiecujące właściwości sprawiają, że nadaje się do różnych rodzajów zastosowań np.: medycyna, opakowania, włókiennictwo. Liczne badania w tym analiza cyklu życia produktu (LAC), potwierdzają przewagę PLA nad polimerami pochodzenia petrochemicznego [30-31]. Polilaktyd został po raz pierwszy opisany w 1932 roku przez Wallace'a Carothersa i jego współpracowników z firmy DuPont, których celem było uzyskanie polimerów o wysokiej masie molowej. Ich praca wykazała dimeryzację polikondensowanego kwasu mlekowego do laktydu i polimeryzację laktydu z otwarciem pierścienia [32]. Jednakże, alifatyczny poliestr PLA został uznany za niewystarczająco stabilny ze względu na jego podatność na degradację hydrolityczną. Dopiero w latach sześćdziesiątych zainteresowanie zostało wznowione ze względu na zalety hydrolizowanych struktur postrzeganych jako użyteczne w zastosowaniach biomedycznych [33]. W 1954 r. firma DuPont wyprodukowała kwas polimlekowy o wyższej masie molowej. Wraz z postępem w medycynie i zdrowiu publicznym, polilaktyd zaczął być stosowany w medycznych materiałach szewnych i implantach kostnych po zatwierdzeniu przez FDA i europejskie organy regulacyjne możliwości stosowania w systemach dostarczania żywności i leków [34].

Polilaktyd jest termoplastycznym, o dobrych właściwościach mechanicznych, biodegradowalnym i biogodnym alifatycznym poliestrem liniowym otrzymywanym z kwasu mlekowego. PLA jest biodegradowalny, co oznacza, że może ulec rozkładowi w warunkach naturalnych, dzięki aktywności mikroorganizmów i enzymów. Najbardziej atrakcyjną właściwością PLA, szczególnie w odniesieniu do zastosowań biomedycznych jest jego biokompatybilność. Polimer hydrolizuje w organizmach na α -hydroksykwas, który może być włączany do cyklu kwasu trikarboksylowego i wydalany. Produkty degradacji PLA są nietoksyczne (przy niższym składzie), co czyni je naturalnym wyborem do zastosowań biomedycznych. Food and Drug Administration of USA (FDA) zatwierdziła możliwość bezpośredniego kontaktu z płynami biologicznymi dla tego biopolimeru [35-36]. Polimer mimo swoich korzyści, ma pewne ograniczenia, takie jak niższa temperatura topnienia w porównaniu do niektórych tradycyjnych polimerów, co może wpływać na jego wytrzymałość termiczną. Jednakże wykazuje lepszą przetwarzalność termiczną w porównaniu do innych biopolimerów, takich jak poli(alkanian hydroksylu) (PHA), poli(glikol etylenowy) (PEG) i poli(γ -kaprolakton) (PCL). Może być przetwarzany przez formowanie wtryskowe, wytłaczanie folii, rozdmuchiwanie, termoformowanie, przędzenie włókien i formowanie folii [35]. Wytrzymałość mechaniczna PLA jest zwykle niższa niż w tradycyjnych polimerach np.: polietylenie czy polipropylenie. Jednakże, dzięki postępom w technologii, udaje się uzyskiwać PLA o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej. Polimer ten jest bardzo kruchym materiałem o wydłużeniu poniżej 10%, chociaż jego wytrzymałość na rozciąganie i moduł sprężystości są porównywalne z poli(tereftalanem etylenu) (PET) [36-37].

Podstawową jednostką strukturalną polimeru jest kwas mlekowy (2-hydroksy propanowy) (LAc), który można uzyskać zarówno na drodze syntezy chemicznej jak i biologicznej (**Rysunek 4**). Z półproduktów odnawialnych (aldehyd octowy, etanol) bądź półproduktów uzyskiwanych z węgla (acetylen) lub ropy naftowej uzyskuje się mieszaninę racemiczną L- i D-izomerów, natomiast w wyniku syntezy biologicznej (fermentacji) można uzyskać dwie czynne optycznie odmiany – enancjomer L(+) lub D(-) kwasu mlekowego (**Rysunek 5**). Kwas mlekowy można pozyskać w wyniku fermentacji bakteryjnej np. przez mikroorganizmy *Lactobacillus* ze skrobi i innych łatwo dostępnych węglowodanów pochodzących z kukurydzy, buraków cukrowych, trzciny cukrowej czy ziemniaków [38].



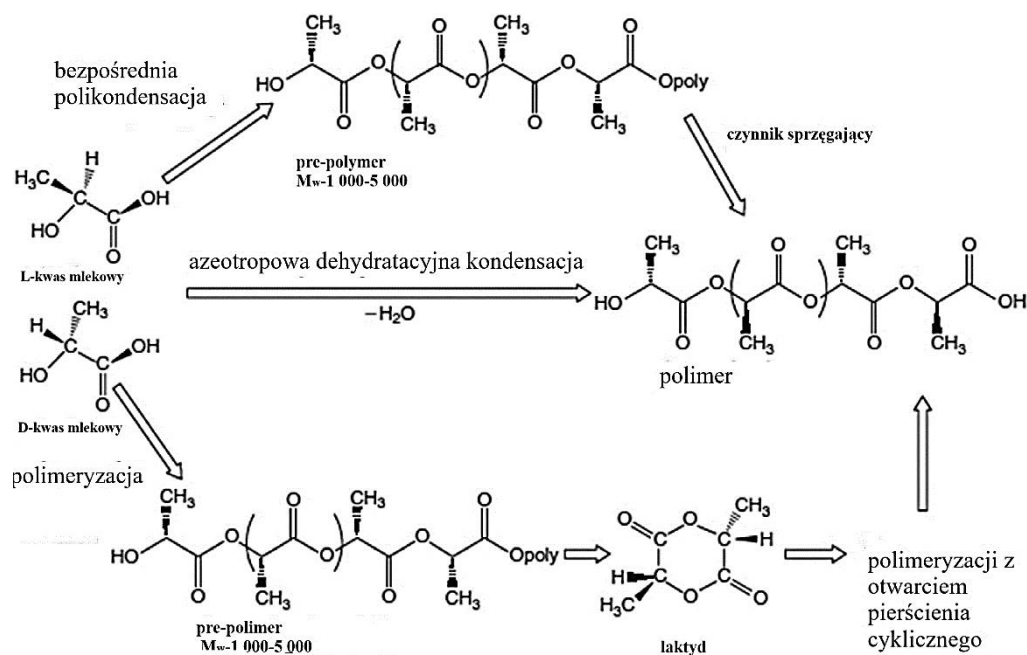
Rysunek 4. Źródła kwasu mlekowego [38]

ŹRÓDŁO PETROCHEMICZNE	ŹRÓDŁO BIOLOGICZNE
 D,L -kwas mlekowy	 L-kwas mlekowy D-kwas mlekowy

Rysunek 5. *Formy kwasu mlekowego w zależności od źródła pochodzenia (opracowanie własne)*

Z kwasu mlekowego można wytworzyć polimer w wyniku bezpośredniej polikondensacji, azeotropowej dehydratacyjnej kondensacji lub polimeryzacji z otwarciem pierścienia cyklicznego laktydu (ROP) (**Rysunek 6**). Konwencjonalna synteza laktydu odbywa się w dwuetapowym procesie, który polega na polimeryzacji kwasu mlekowego przez polikondensację i depolimeryzację tego polimeru w celu uzyskania laktydu. Niestety ta metoda jest niedogodna do uzyskania polimeru o wysokiej masie molowej. PLA o wysokiej masie molowej może być wytwarzany przez azeotropową dehydratacyjną kondensację kwasu mlekowego. W tej procedurze kwas mlekowy i katalizator są azeotropowo odwodnione w refluksującym, wysokowrzącym, aprotycznym rozpuszczalniku pod niższym ciśnieniem bez konieczności dodawania przedłużaczy łańcucha lub adiuwantów. Proces polega na obniżeniu ciśnienia destylacji kwasu mlekowego w celu usunięcia większości kondensacyjnej wody. W następnym kroku dodaje się katalizator wraz z estrem difenylowym i mieszanina jest przepuszczana przez sito molekularne. Następnie jest zawracana do pojemnika na kolejne 30-40 godzin w temperaturze 130°C. Polimer może być otrzymany w procesie destylacji. Następnie polimer można oddzielić lub rozpuścić i wytrącić w celu dalszego oczyszczenia. Po przetestowaniu różnych katalizatorów, stwierdzono, że związki cyny mają wyższą wydajność katalityczną. Ta polimeryzacja daje znaczne pozostałości katalizatora ze względu na jego wysokie stężenie potrzebne do osiągnięcia odpowiedniej szybkości reakcji. Może to powodować wiele wad podczas przetwarzania, takich jak degradacja. Dla większości zastosowań biomedycznych toksyczność katalizatora jest bardzo wrażliwą kwestią. Katalizator może być dezaktywowany przez dodanie kwasu fosforowego lub może zostać wytrącony i odfiltrowany przez dodanie silnych kwasów np. kwas siarkowy. W ten sposób zawartość resztkowego katalizatora można zmniejszyć do kilku ppm [30], [39-40]. Polimeryzacja laktydu z otwarciem pierścienia (ROP) w obecności katalizatora jest jedną z metod przemysłowej produkcji polimeru o dużej masie molowej. ROP jest procesem propagacji cyklicznych monomerów inicjowanym przez różne jony i zachodzi w dwuetapowym procesie. Pierwszy etap polega na uzyskaniu laktydu o wysokiej czystości optycznej, drugi polega na polimeryzacji laktydu promowanej przez inicjator lub katalizator. Powszechnie stosowanymi w tej syntezie są metaliczne katalizatory np.: tlenki cynku i cyny, chlorki cynku i cyny lub oktanian cyny.

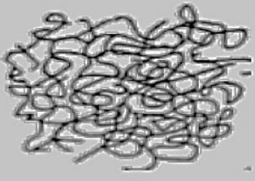
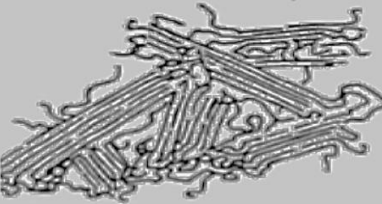
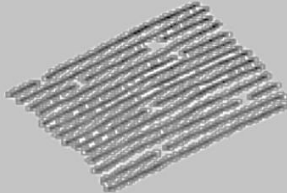
W porównaniu do bezpośredniej polikondensacji, ROP można przeprowadzić w łagodniejszych warunkach i krótszym czasie reakcji pod wpływem ciepła bez rozpuszczalnika. Można uzyskać różne stereopolimery wynikające z różnych wyjściowych laktydów. Innym istotnym aspektem ROP jest to, że umożliwia kontrolowanie mikrostruktury polimeru, w tym kolejności wprowadzania monomerów do łańcucha polimerowego [25], [34], [39], [41-42]. W oparciu o proces ROP, firma NatureWorks LLC opracowała i opatentowała niskokosztowy proces ciągłej syntezy do produkcji polimerów na bazie kwasu mlekowego [43].



Rysunek 6. Schemat syntezy polilaktydu różnymi metodami [39]

Właściwości PLA zależą od składu izomerów, temperatury przetwarzania (zeszklenia, mięknienia, topnienia) i masy molowej ale również zawartość fazy krystalicznej i formy krystalitów. Stereochemia i historia termiczna mają bezpośredni wpływ na krystaliczność PLA, a tym samym na jego ogólne właściwości. Krystaliczność wpływa na wiele właściwości polimeru, w tym twardość, moduł, wytrzymałość na rozciąganie, sztywność i zakres temperatury topnienia. Tak więc, przy wyborze polimeru do wymaganego zastosowania, jego krystaliczność odgrywa najważniejszą rolę [44], [45]. Stereochemia i pamięć termiczna mają bezpośredni wpływ na krystaliczność PLA, a zatem, na jego ogólne właściwości. Faza krystaliczna, tzw. struktura nadcząsteczkowa w PLA wpływa na kluczowe właściwości mechaniczne polimeru np.: twardość, wytrzymałość na rozciąganie, sztywność ale również termiczne w tym temperatury przemian fazowych. W zależności od warunków formowania zidentyfikowano trzy formy fazy krystalicznej oznaczone jako α , β i γ . Charakteryzują się one różnymi konformacjami helisy i symetrią. Rozwijają się one w różnych warunkach mechaniczno- termicznych [45-47]. Forma α powstaje w wyniku procesu topnienia lub zimnej krystalizacji, forma β rozwija się po mechanicznym rozciągnięciu bardziej stabilnej formy α i γ .

Natomiast forma γ , powstaje na heksametylobenzenie [48]. Właściwości PLA również są zależne od wartości temperatur przemian fazowych, szczególnie temperatury zeszklenia (T_g) i temperatury topnienia (T_m) oraz ich entalpii. Powszechnie polimer w formę granulatu do przetwarzania występuje w formie amorficznej. Natomiast po procesie przetwórczym, gdy wytwarzana jest faza krystaliczna definiujemy ją jako formę semikrystaliczną. W 100% ukształtowana faza krystaliczna jest rzadkim zjawiskiem. Faza krystaliczna odpowiada za wytrzymałość i wysoki moduł sprężystości (sztywność) (**Rysunek 7**) [49-51]. Dla amorficznego PLA, T_g jest jednym z najważniejszych parametrów, ponieważ istotne zmiany w ruchliwości łańcucha polimerowego zachodzą przy i powyżej tego parametru. W przypadku semikrystalicznego polimeru, który jest najczęściej występującą formą, zarówno T_g jak i T_m są ważnymi parametrami fizycznymi. Jednakże dla semikrystalicznego polilaktydu temperatura topnienia, zależna od obecności mezolaktydu w strukturze, jest istotna ze względu na warunki przetwarzania i stereochemii polimeru. W przypadku półkrystalicznego PLA, T_g wykazuje przejście między stanem szklistym a lepko-sprężystym (**Rysunek 8**) [50], [52].

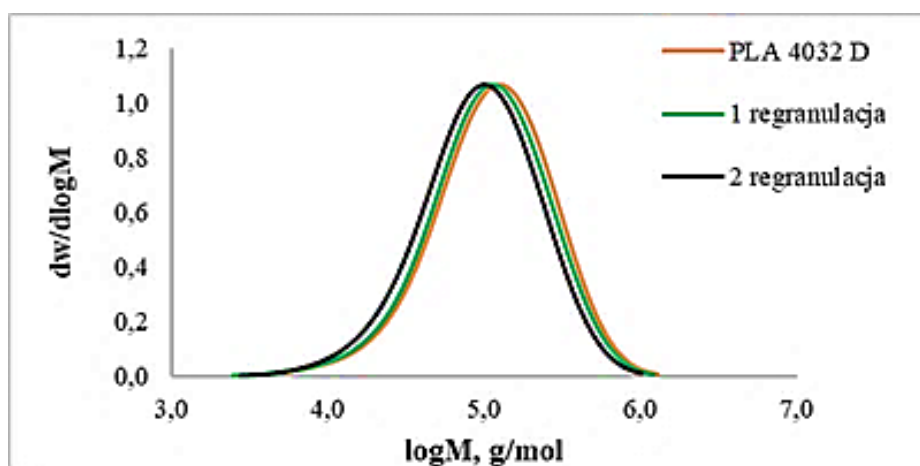
Amorficzne (bezpostaciowe)	Semi-krystaliczne (Częściowo-krystaliczne)	Krystaliczne
		
T_g	T_g, T_m	T_m

Rysunek 7. Rodzaje faz supramolekularnych w polimerze (opracowanie własne)

stan kruchoszklisty (szklisty)	stan lepko-sprężysty (elastyczny)	stan plastyczny	stan ciekły
brak możliwości przemieszczania się nawet najkrótszych odcinków makrocząsteczek względem siebie	długie fragmenty cząsteczek mogą przemieszczać się względem siebie – ale musi to być wymuszone obciążeniem	długie fragmenty makrocząsteczek mogą przemieszczać się względem siebie samoczynnie	całe makrocząsteczki mogą się przemieszczać względem siebie (płynięcie)
T_0	T_g	T_s	T_m
temp, °C			
przemiana zeszklenia		przemiana mięknięcia	przemiana topnienia

Rysunek 8. Przemiany fazowe w polimerach (opracowanie własne)

Właściwości polilaktydu są zależne od parametrów molekularnych, takich jak: masa molowa, indeks dyspersji (M_w/M_n), które istotnie wpływają na proces degradacji, właściwości wytrzymałościowe, rozpuszczalność, właściwości termiczne i reologiczne [35]. W zależności od warunków i metody syntezy można otrzymać polimer o różnych wartościach masy molowej i różnym indeksie dyspersji. Od tych parametrów zależne są sposoby przetwarzania biopolimeru i ich warunki, a także wpływają one na możliwości aplikacyjne. Często w charakterystyce PLA wykorzystywana jest tylko wartość masy molowej M_w (wagowo średnia masa molowa) albo M_n (liczbowo średnia masa molowa). Jednakże należy pamiętać, że jest to tylko wartość średnia. Ważne jest również określenie indeksu dyspersji i rozkładu masy molowej. W przypadku badań degradacyjnych jest to ważne, ponieważ może wskazać jak przebiega proces i jakie molekuly powstają w wyniku rozkładu. Również podczas syntezy czy w trakcie przetwórstwa te parametry są kluczowe. Możemy zaobserwować obecność w polimerze niskich frakcji, których wartości średniej masy molowej mogą być zbyt małe aby miały wpływ na średnią wartość M_w polimeru. Natomiast na rozkładzie mas molowych (MMD) będą zauważane i będą wskazywały degradację lub zbyt niskie oczyszczenie polimeru. Na rysunku przedstawiono przykładowy rozkład mas molowych polimeru PLA 4032D (Nature Works, USA) po procesie przetłoczenia przez ekstruder w zakresie temperaturowym 240-180°C (**Rysunek 9**). Zauważalna jest nieznaczna degradacja polimeru po każdorazowym procesie przetwórczym.



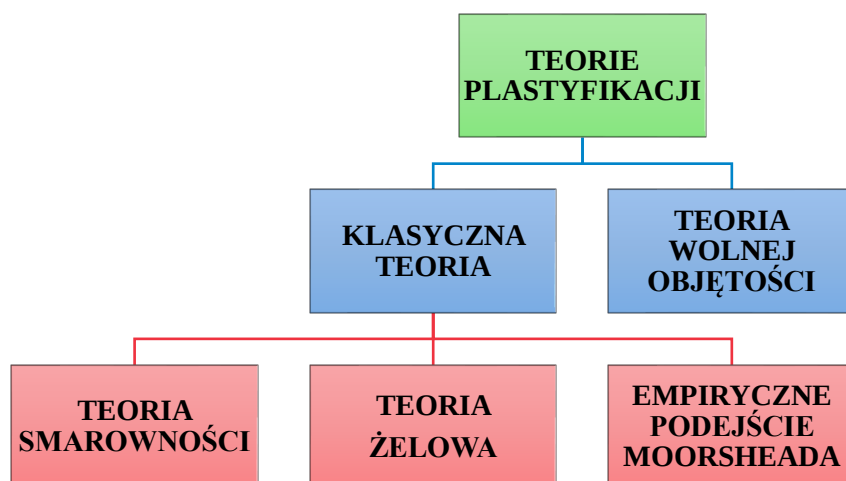
Rysunek 9. Wykres rozkładu mas molowych (opracowanie własne)

Właściwości mechaniczne polilaktydu mogą być bardzo zróżnicowane i są zależne od zawartości i rodzaju fazy krystalicznej, parametrów molekularnych i reologicznych oraz stereochemicznego składu. Modyfikując powyższe parametry możemy uzyskać materiał o różnych właściwościach mechanicznych, dopasowanych do zastosowania [53].

1.2. Plastyfikacja polilaktydu

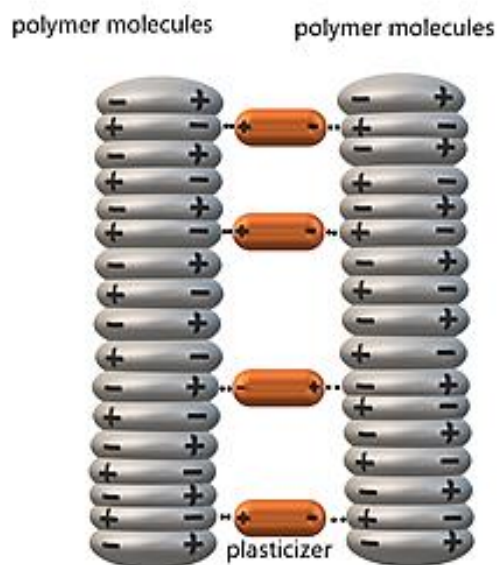
Polilaktyd jest jednym z najczęściej stosowanych biodegradowalnych biopolimerów w sektorze opakowaniowym, medycznym i rolniczym. Jeśli jednak weźmie się pod uwagę użytkowe właściwości, polimer ma wiele ograniczeń np.: powolne tempo degradacji, hydrofobowy charakter, który może wywoływać reakcję zapalną w tkankach żywych gospodarzy, niskie powinowactwo do komórek, niską temperaturę przetwórczą, naturalną kruchość i stosunkowo wysoką cenę. Postęp w technologii produkcji PLA obniżył jego cenę, ale nadal jest on droższy niż polimery otrzymywane z surowców petrochemicznych na skalę masową np.: polietylen, polipropylen, polistyren. Wykorzystanie PLA jako materiału opakowaniowego jest utrudnione ze względu na jego sztywność i łamliwość. Dlatego też, prowadzi się modyfikację tego polimeru w celu poprawy właściwości mechanicznych. W tym aspekcie przeprowadza się np.: plastyfikację, wytwarzanie blend z innymi polimerami i inne rodzaje modyfikacji w celu zmiany kinetyki degradacji, zwiększenia wytrzymałości mechanicznej oraz zmiany właściwości fizycznych i biologicznych [54-56].

Amorficzny polilaktyd jest polimerem o temperaturze zeszklenia (T_g) w zakresie 55-60 °C, więc jest sztywny i kruchy w temperaturze pokojowej, a jego moduł sprężystości wynosi 3-3,5 GPa. Krystaliczność PLA nieznacznie zwiększa wartość modułu sprężystości, pogarszając jego i tak już niewielką zdolność do odkształceń plastycznych [57]. W związku z tym prowadzone są badania nad modyfikacją PLA innymi polimerami działającymi jako plastyfikatory. Jak wynika z literatury, istnieje wiele prób mieszania PLA z innymi związkami chemicznymi w celu obniżenia lepkości stopu, zwiększenia plastyczności i poprawy właściwości przetwórczych [58-63]. Obecność plastyfikatora w polimerach wpływa na procesy krystalizacji i topnienia, obniżając nie tylko temperaturę zeszklenia (T_g), ale także (w mniejszym stopniu) temperaturę topnienia kryształów polimeru (T_m) [64-65]. Istnieje wiele teorii opisujących mechanizm wpływu plastyfikatorów na polimery, ale żadna z nich nie jest wyczerpująca (**Schemat 1**).



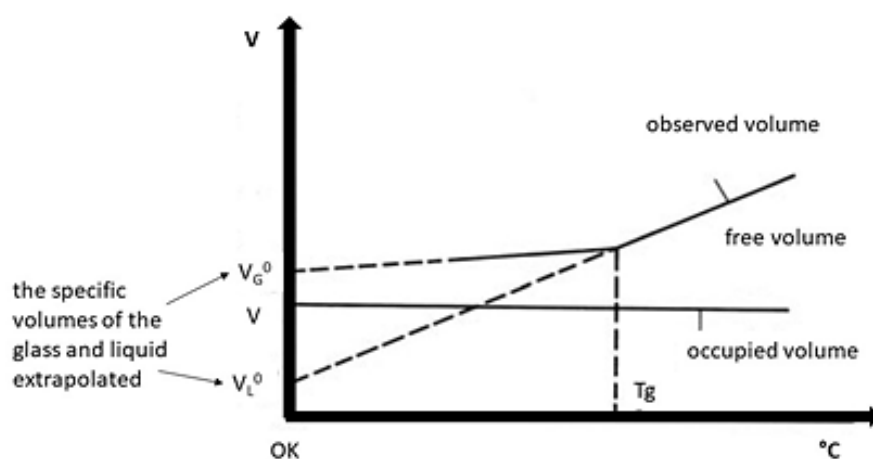
Schemat 1. Podział teorii plastyfikacji polimerów (opracowanie własne) [66]

Jak pokazano na powyższym schemacie, istnieją trzy klasyczne teorie. Zgodnie z teorią smarowności, funkcją plastyfikatorów jest zmniejszenie tarcia międzycząsteczkowego między molekułami polimeru. Częsteczki plastyfikatora działają jak smary dla łańcuchów polimerowych i zmniejszają ich wewnętrzny opór na ślizganie się [67-68]. Teoria żelowa, po raz pierwszy opracowana przez Doolittle'a, rozszerza teorię smarowności [69-70]. Zgodnie z tą teorią, polimer ma postać trójwymiarowej struktury związanej przez luźne połączenia między cząsteczkami polimeru wzdłuż ich łańcuchów. W teorii żelowej funkcją plastyfikatora jest zmniejszenie liczby tych punktów poprzez zerwanie niektórych związków między centrami aktywnymi w polimerze lub przyłączeniami polimeru do polimeru, pozwalając na odkształcenie polimeru bez zerwania. Pomiędzy polimerem a cząsteczkami plastyfikatora występują równowaga solwatacji-desolvatacji i agregacji-dysagregacji. Częsteczki plastyfikatora pęcznieją w żelu i ułatwiają ruch cząsteczek polimeru, nadając w ten sposób elastyczność. Teorie smarowności i żelowa zgadzają się, że plastyfikatory penetrują strukturę polimeru, oddzielając łańcuchy i zmniejszając w ten sposób siły międzycząsteczkowe między nimi [67]. Empiryczne podejście Moorsheada było próbą wzbogacenia powyższych teorii o informacje na temat tego, dlaczego niektóre polimery mogą być plastyfikowane tak skutecznie, podczas gdy inne nie, dlaczego niektóre związki chemiczne są dobrymi plastyfikatorami i dlaczego niektóre struktury w plastyfikatorach nadają tak interesujące właściwości. Teoria ta pokazała, jak wiele czynników jest ważnych np.: odpowiednio długie łańcuchy polimerowe, optymalnie usieciowany i krystaliczny polimer. Struktura cząsteczki plastyfikatora jako całości ma ogromny wpływ na właściwości plastyfikowanego związku. Grupy polarne są niezbędne dla dobrej kompatybilności, a grupy niepolarne zapewniają wysoką elastyczność plastyfikowanych związków. Obie grupy są niezbędne do osiągnięcia odpowiednio kompatybilności i elastyczności (**Schemat 2**). Teoria ta sugeruje, że rozgałęziony łańcuch w plastyfikatorze alifatycznym jest równoważny krótszej cząsteczce. Wykazano również związek między wyższą masą cząsteczkową plastyfikatora a niższym efektem plastyfikującym [67], [71].



Schemat 2. Mechanizm działania plastyfikatora (opracowanie własne) [66]

Obecnie teoria wolnej objętości rozszerza powyższe idee. Teoria ta zakłada występowanie wolnej objętości wewnętrznej w polimerze, która umożliwia ruch łańcucha polimerowego, co wpływa na elastyczność. W przypadku plastyfikowanych polimerów teoria ta próbowała wyjaśnić obniżenie temperatury zeszklenia wraz z zawartością plastyfikatora. Ilość wolnej objętości w polimerze gwałtownie wzrasta w temperaturze zeszklenia (T_g) (**Schemat 3**) [67], [72] .



Schemat 3. Teoria wolnej objętości [66], [72-73]

Wolna objętość wynika z motoryki końcowych fragmentów łańcucha, łańcuchów bocznych i łańcucha głównego polimeru. Ruchy, a tym samym objętość swobodną układu można zwiększyć na wiele sposobów. Zgodnie z tą teorią zwiększenie liczby grup końcowych (niska masa molowa) lub długości łańcuchów bocznych może wpływać na motorykę. Zwiększenie możliwości ruchu łańcucha głównego poprzez włączenie segmentów o niskiej przeszkodzie sterycznej i niskim przyciąganiu międzycząsteczkowym również ma wpływ i powoduje wewnętrzną plastyfikację. Wzrost temperatury również zwiększa ruchliwość. Sposobem na zwiększenie motoryki może być również wprowadzenie do polimeru cząsteczek plastyfikatora o niższej masie molowej. Oznacza to nie tylko dodanie cząsteczek o T_g niższej niż sam polimer, ale stosunkowo małe cząsteczki plastyfikatora dodają dużą wolną objętość do układu i zwiększają liczbę grup końcowych [67], [72]. W rzeczywistości proces ten jest bardziej skomplikowany. Teoria ta nie uwzględnia np. zjawiska antyplastyfikacji, lepkości, modułu sprężystości czy wielu innych właściwości.

Dla każdego polimeru i jego zastosowania należy wybrać odpowiedni plastifikator, aby osiągnąć skuteczny proces plastyfikacji. Kompatybilność plastyfikatora i polimeru ma istotne znaczenie dla skutecznej plastyfikacji, a różne parametry mogą wskazywać na tę cechę, w tym polarność, wiązanie wodorowe, stała dielektryczna i parametry rozpuszczalności. Innym ważnym czynnikiem jest rozpuszczalność, ponieważ plastyfikatory o parametrach rozpuszczalności zbliżonych do parametrów polimeru wymagają mniejszej energii do stopienia lub rozpuszczenia polimeru [74-76]. Plastyfikatory można zdefiniować jako wewnętrzne lub zewnętrzne. Zewnętrzne plastyfikatory to substancje o niskiej lotności, które są dodawane do polimerów [77-78]. W tym przypadku cząsteczki plastyfikatora oddziałują z łańcuchami polimerowymi, ale nie są z nimi chemicznie związane i dlatego mogą zostać usunięte przez odparowanie, migrację lub ekstrakcję. Natomiast wewnętrzne plastyfikatory są nieodłącznymi częściami molekuł polimeru i stają się częścią produktu, który może być albo kopolimeryzowany w strukturze polimeru, albo reagować z polimerem [61], [79].

Ze względu na niekorzystne cechy polilaktydu, prace nad jego uplastycznieniem są powszechnie prowadzone. Zarówno realizowane są próby nad zastosowaniem polimerów jak i związków małowcząsteczkowych (**Tabela 1**). Jednym z przykładów jest zastosowanie poli(glikolu etylenowego). PEG ma dobrą mieszalność z PLA nawet przy niskiej masie molowej. Zastosowanie tego związku drastycznie obniża T_g polilaktydu i pozwala wytwarzać jednorodne i elastyczne materiały [65], [80-81]. Jednak obiecujące właściwości mechaniczne mieszanek PLA/PEG zanikają wraz z upływem czasu z powodu powolnej separacji faz i krystalizacji PEG w temperaturze pokojowej. Można do plastyfikacji wykorzystać PEG o różnej masie molowej, co wpływa na proces [61], [79]. Stosowany również może być monostearynian glicerolu (GMS), który zwiększa wolną objętość polimeru, obniża wartości T_g , T_m i T_c .

Jednak piki zimnej krystalizacji mieszanek PLA/GMS zostają przesunięte w kierunku niższej temperatury, co wyraźnie wskazuje, że GMS ma zdolność do wymuszania zimnej krystalizacji PLA. Dzieje się tak z powodu aglomeracji GMS, która działa negatywnie na krystalizację PLA, a ponadto zaobserwowano nieznaczną separację faz [82]. Innym dodatkiem jaki jest również wykorzystywany do plastyfikacji PCV jest kardanol i jego pochodne. W prowadzonych pracach miał on wpływ na temperaturę zeszklenia i właściwości mechaniczne [76], [83]. Również przeprowadzano badania nad zastosowaniem innego rodzaju związków jak: ester cytrynianu, oligomer laktydu (OLA) czy glicerol. Były przeprowadzone badania w celu określenia wpływ tych modyfikatorów na właściwości fizyczne PLA. Badania były prowadzone na wytłoczonych elementach. Najkorzystniejszy efekt uzyskano dla OLA, wszystkie modyfikacje obniżyły T_g i moduł Younga [61]. Również ciekawe są prace nad zastosowaniem maleinianu monopropylu (MPM) i dipropylu (DPM). Związki te okazały się bardzo skutecznymi plastifikatorami dla folii PLA, oba estry wykazały podobne zwiększenie wydłużenia. Jednakże zaobserwowano utratę właściwości mechanicznych PLA w czasie w wyniku hydrolizy. Ponadto stwierdzono migracje tych związków [84]. Również inne związki estrowe np.: cytrynian trietylu i tributylu oraz ich pochodne były obiektem badań naukowców. Uzyskane wyniki wskazywały na plastyfikację polimeru. Temperatura zeszklenia została obniżona, nastąpił wzrost wydłużenia, obniżenie indeksu płynięcia stopu i modułu Younga. Dodatkowo zaobserwowano, że plastyfikatory wzmagają powstanie fazy krystalicznej [12-15], [85-89]. Substancje te, dodane w ilości 10- 30 % wag. powodowały obniżenie T_g z przedziału 55-60 °C do maksymalnie ok. 14 °C [90]. Badano również wpływ cytrynianu acetyltributylu na blendy PLA-PBTA czy PLA - nanowłókna celulozowe. Badania potwierdziły efekt plastyfikacji [91-92]. Prowadzono także badania nad zastosowaniem do plastyfikacji olejów roślinnych, np.: epoksydowany olej palmowy i sojowy, czy epoksydowany olej z nasion kaczuki. Dla tych modyfikacji wydłużenie przy zerwaniu i wartość udarności zwiększyły się nawet do 35% w zależności od zawartości i rodzaju oleju. Uzyskano większą elastyczność polimeru. Optymalną modyfikacją było 5% plastyfikatorów pochodzenia biologicznego zmieszanych z PLA [93]. Inni naukowcy zaobserwowali plastyfikujący efekt kwasu adypinowego na materiale w formie wiosełka wytłoczonego na gorąco [94]. W przypadku PLA prowadzone są liczne badania nad plastyfikacją tego polimeru. Zacytowane w tym rozdziale prace przedstawiają wybrane możliwości plastyfikacji PLA, a badania były prowadzone na materiałach w formie foli, płytek, wytłoczonych formach, kompozytów prasowanych na gorąco czy blendach. Natomiast brakuje informacji jak proces plastyfikacji polilaktydu wpłynie na formowanie włókien i ich właściwości.

Tabela 1. Wybrane literaturowe plastyfikatory PLA

plastyfikator	Charakterystyka plastyfikatora
kardanol i jego pochodne	lipid fenolowy otrzymywanym z kwasu anakardiowego, jest stosowany do produkcji powłok, w przemyśle chemicznym do produkcji rozpuszczalnych żywic, do mieszania gumy, do wysokiej jakości lakierów izolacyjnych, farb, emalii
poli(glikol etylenowy) (PEG)	polimer z grupy polieterów, może być cieczą lub ciałem stałym, w zależności od masy molowej
monostearynian glicerolu (GMS)	organiczny związek chemiczny, ester gliceryny i kwasu stearynowego stosowany głównie jako emulgator
oligomery laktydu (OLA)	związki chemiczne zbudowane z kilku–kilkudziesięciu merów kwasu mlekowego
glicerol	najprostszy trwały alkohol trójwodorotlenowy (triol)
trioctan glicerolu	trójgliceryd, czyli trójester gliceryny z kwasem octowym. Jest to bezbarwna, lepka i bezwonna ciecz o wysokiej temperaturze wrzenia i niskiej temperaturze topnienia
estry cytrynianu (cytrynian tietylu, tributylu i ich modyfikacje	małocząsteczkowe związki organiczne estry kwasu cytrynowego
adypinian dietylu	ester dietylowy kwasu adypinowego
oleje roślinne	substancje składają się z głównie z triacylogliceroli oraz związków rozpuszczalnych w tłuszczach takich jak woski barwniki (karoteny oraz chlorofile) witaminy z grupy A, D, E, fosfolipidy, oraz inne lipidy takie jak woski, wolne kwasy tłuszczowe, substancje niezmydlające się

2. Technologie formowania włókien z biopolimerów

Polimery są formowane we włókna w procesie potocznie zwanym przędzeniem. Technologia ta ma bardzo długą historię. Nowe możliwości w zastosowaniach technicznych, czy medycznych sprzyjają innowacji we włókiennictwie. Rozwój zaawansowanych technologicznie wyrobów włókienniczych opiera się na modyfikacji surowców włóknistych, a tym samym poprawie istniejących rozwiązań oraz opracowywaniu zupełnie nowych ale również na rozwoju technik przetwarzania. Istnieją trzy główne metody przędzenia: przędzenie w stanie stopionym, przędzenie na sucho i przędzenie na mokro. Występują również inne technologie pozwalające uzyskać materiały włókniste np. elektroprzędzenie, a także modyfikacje podstawowych metod. W zależności od właściwości polimerów wykorzystywane są różne techniki formowania. W niektórych metodach może być to proces wyłącznie fizyczny w innych fizyko-chemiczny. Jest to zależne od surowca jego właściwości i możliwości przetwórczych [95].

Włókna są przeznaczone nie tylko na produkcję odzieży, ale także na techniczne czy medyczne wyroby włókiennicze. Ta forma materiału jest produktem powszechnie występującym i niezbędnym w wielu aspektach. W sektorze medycznym struktury włókniste wykorzystywane są m.in. jako materiały szewne, opatrunkowe, zabezpieczające personel medyczny czy pacjentów, materiały higieniczne. W aspekcie technicznym są to tkaniny odporne na trudne warunki, takie jak: temperatura, promieniowanie, czy inne czynniki fizyczne i chemiczne. Można do nich zaliczyć materiały ognioodporne, izolujące promieniowanie czy tapicerskie. W ciągu ostatnich dwóch dekad proces przędzenia koncentrował się głównie na wytwarzaniu włókien wysoce wytrzymałych o dużej zawartości fazy krystalicznej, aby spełnić wymagania dotyczące ich technicznego zastosowania [96]. Do takich zastosowań wykorzystywane były przede wszystkim polimery syntetyczne z surowców kopalnych [97]. Natomiast ze względu na aspekt środowiskowo-społeczny jak również pożądane właściwości włókien w tym możliwości degradacji, biokompatybilność, nietoksyczność czy dostępność ze źródeł odnawialnych, biopolimery stały się obiektem zainteresowania przemysłu włókienniczego, szczególnie w aspekcie medycznym, rolniczym. Jednakże wymagało to dostosowania zarówno surowca jak i metod przędzenia. Włókno nie może być produkowane z dowolnego polimeru, ponieważ musi mieć pewne cechy, które są niezbędne aby polimer był włóknotwórczy np.: liniowość makrocząsteczek, elastyczność łańcuchów, odpowiednio wysoka masa molowa i niski indeks dyspersji, regularność budowy, termiczna i chemiczna trwałość w warunkach formowania [96]. Na przykład polistyren, kwas poliakrylowy i poli(metakrylan metylu) są polimerami, ale żaden z nich nie jest polimerem włóknotwórczym [96]. Formowanie włókien to jest wymagający i trudny proces w porównaniu z innymi technologiami przetwórczymi takimi jak np. wylaczanie, wtryskiwanie.

2.1. Formowanie ze stopu

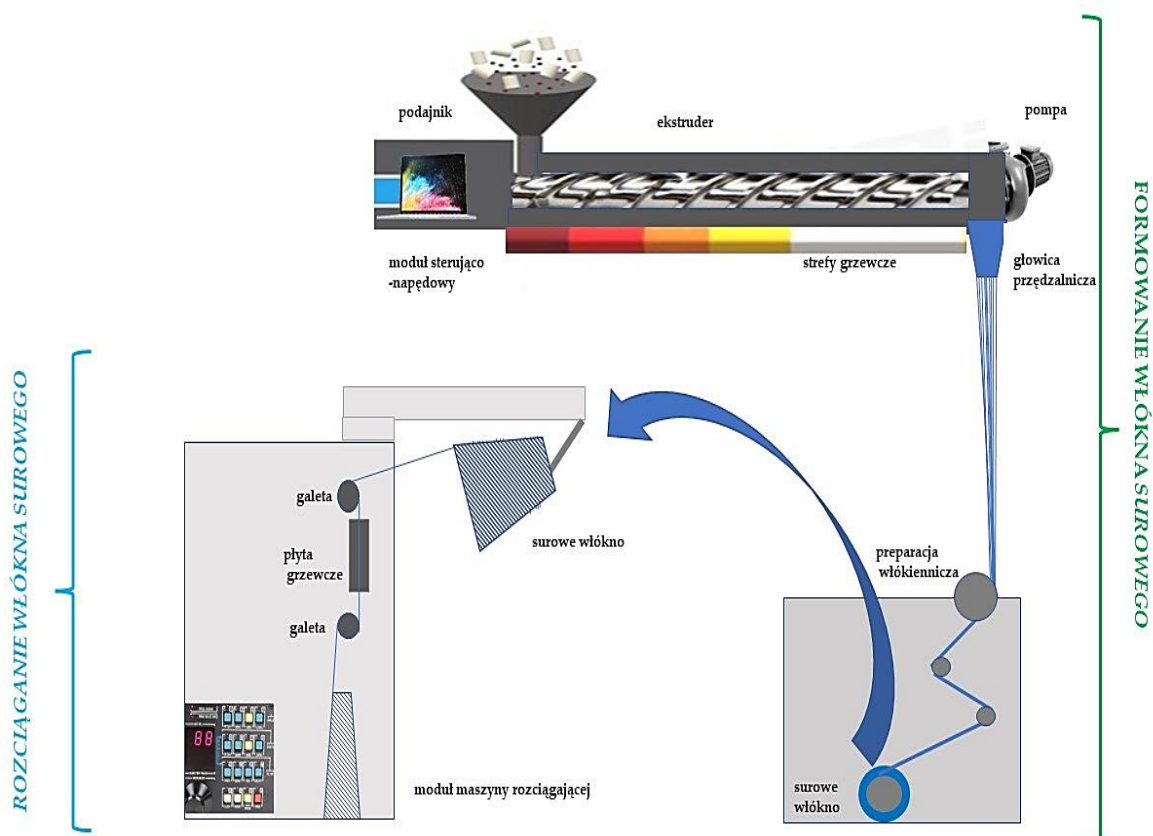
Obecnie przędzenie polimerów w stanie stopionym jest najczęściej stosowaną metodą produkcji włókien komercyjnych, ze względu na prostotę linii technologicznej, wysoką wydajność produkcji, niskie koszty produkcji i mniejszy negatywny wpływ na środowisko np. niskie zużycie wody i toksycznych, niebezpiecznych związków chemicznych. Powyższe aspekty są zaletą tego przetwórstwa w porównaniu z metodą wytwarzania włókien na mokro czy sucho. Pierwsze doniesienia o koncepcji i możliwościach wytwarzania materiałów w tej technice przedstawiał Robert Hooke w 1665 roku i dotyczyły włókien podobnych do jedwabiu. Natomiast pierwsze włókna sztuczne wytworzone zostały przez René-Antoine Ferchault de Réaumur w 1734 roku [98]. Kolejnymi ważnymi historycznie dla tej techniki stopowej była pierwsza komercyjna produkcja uruchomiona w 1939 r. przez firmę DuPont (USA) włókna nylonowego PA6.6. Wallace Carother zsyntetyzował pierwszy polimer poliamidowy prekursor nylonu. Nylon był pierwszym na świecie prawdziwym włóknem syntetycznym i jednym z najbardziej udanych produktów firmy DuPont. Wyznaczył on również wzorzec badań i rozwoju, którym DuPont podążał przez prawie 50 lat [99]. W tym samym roku Paul Schlack opracował Perlon® (PA 6), a pierwsze włókno poliestrowe z PET zostało wytworzone po 1940 roku przez Imperial Chemical Industries [100]. Ale rozwój tej techniki przetwórczej dopiero rozpoczął się po 1957 r. w chwili zastosowania katalizatora Zeiglera-Natty, nagrodzonego nagrodą Nobla [101]. Przez długi czas była to podstawowa metoda wytwarzania włókien sztucznych ale w chwili rozpoczęcia zainteresowania biopolimerami okazało się, że można przy zastosowaniu tych samych urządzeń przetwórczych zmienić surowiec na termoplastyczne biopolimery, takie jak: np. PLA, PCL, PGA, PBAT, PEF i PHA. Istnieją jednak wyzwania związane z przędzeniem w stanie stopionym biodegradowalnych polimerów, w tym niskie szybkości krystalizacji, degradacja termiczna i ograniczone okno temperatury przetwarzania [102-103].

Proces formowania włókien metodą stopową polega na wprowadzeniu po przez system dozujący formy stałej polimeru np. granule, płatki, pellet do wytłaczarki (**Schemat 4**). Często są to podajniki zasypowe o różnorodnej konstrukcji z automatycznym systemem zasypu w warunkach produkcyjnych, lub ręcznym w urządzeniach laboratoryjnych. Ale również mogą być wyposażone w boczne wytłaczarki czy podajniki do określonych zastosowań, takich jak: wprowadzanie modyfikatorów, barwników. Podajnik wprowadza materiał do wytłaczarki, gdzie jest następnie stapiany i poddawany działaniu ciśnienia w strefie grzewczej ekstudera. W zależności od zastosowanego systemu mogą to być wytłaczarki jednoślিমakowe lub dwu, o różnym ustawieniu ślimaków np. współbieżne. Rolą wytłaczarki jest nie tylko stopienie, ale także homogenizacja surowca oraz wytworzenie ciśnienia pierwotnego potrzebnego do efektywnego działania pompy. Jednym z najważniejszych parametrów jest odpowiednie ustawienie temperatur procesu w tym gradientu w ekstuderze. Lepkość stopu polimeru wzrasta wraz ze spadkiem temperatury i wzrostem ciśnienia.

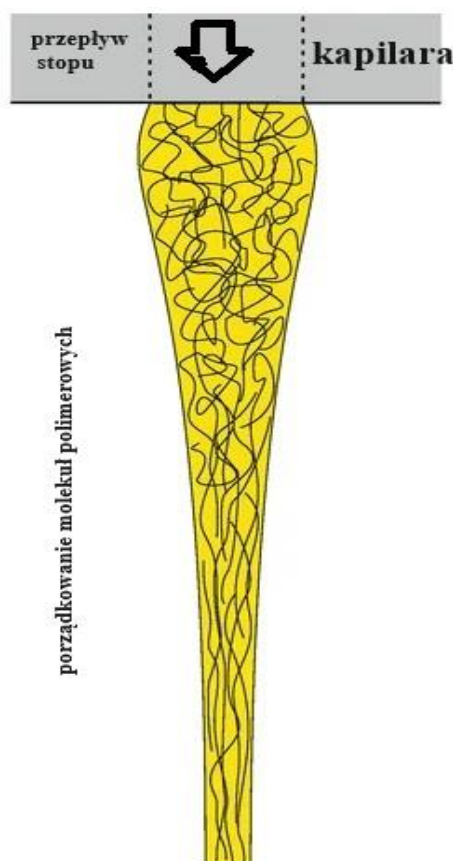
Na pierwszych strefach temperatura jest najniższa, tak aby możliwe było zabieranie stałego granulatu przez układ ślimakowy. Następnie gradient temperaturowy stopniowo wzrasta i w głowicy przędzalniczej osiąga maksimum temperaturowe procesu. Dzięki zastosowaniu pompy dozującej zapewniona jest stała szybkość podawania materiału. Główną funkcją pompy jest wytworzenie i utrzymanie wymaganego ciśnienia oraz zapewnienie kontrolowanej przepustowości stopu [104]. Pakiet przędzalniczy obejmuje elementy filtrujące i rozprowadzające polimer, a także dyszę przędzalniczą, odpowiedzialną za formowanie włókien o pożądanych właściwościach. Filtracja stopionego polimeru przed wejściem do dyszy przędzalniczej dodatkowo homogenizuje stopiony materiał i usuwa zanieczyszczenia stałe, takie jak: kawałki metalu i półstały zdegradowany polimer, żele, a także eliminuje pęcherzyki gazowe, które mogły spowodować zakłócenia w strudze formowanego włókna i wpłynąć na strukturę zestalonego włókna [105]. Filtry mogą być wykonane z sit stalowych, specjalnego piasku lub spiekanych metali. Filtry wytwarzają również dodatkowe ciśnienie w celu poprawy jakości i jednorodności stopu [106]. Kluczowe znaczenie ma zaprojektowanie linii wytłaczania i przędzenia w sposób zapobiegający stagnacji stopu, co może prowadzić do degradacji polimeru i przerywanego podawania, a także zablokowania systemu wytłaczania. Po przefiltrowaniu stop jest przetłaczany przez kapilary w głowicy przędzalniczej, zwane również dyszami przędzalniczymi, co powoduje powstanie niekończącego się strumienia (pasma stopu). Stopiony polimer, po wyjściu z dyszy przędzalniczej, lekko się wybrzusza z powodu uwolnienia energii sprężystej zmagazynowanej podczas przepływu ścinającego przez wąskie kanały [105]. Głowica przędzalnicza może składać się z jednej do kilkuset kapilar, które są dość wrażliwe na ścieranie, korozję i zatykanie przez zanieczyszczenia. Jednorodność włókien i wydajność produkcji silnie zależą od układu kapilar i stosunku ich długości do średnicy (L/D). Parametry głowicy przędzalniczej są dobierane biorąc pod uwagę m.in. właściwości reologiczne polimeru. Podczas przechodzenia przez dyszę przędzalniczą polimer jest poddawany przepływowi ścinającemu, który powoduje wzrost orientacji molekularnej (**Rysunek 10**). Jest to kluczowy etap od którego zależy struktura włókna, w tym kształtowanie się części krystalicznej od której zależą właściwości włókna. Stopień orientacji filamentu zależy od stopnia naprężenia rozciągającego, które wzrasta wraz ze spadkiem temperatury stopu, wraz ze wzrostem masy molowej polimeru, a także wraz ze wzrostem szybkości zestalania się stopu i rozciągania [107]. Po opuszczeniu dyszy przędzalniczej wytłaczane pasma są kierowane do komory (kanału przędzalniczego) w celu zestalania. Włókna w kanale są chłodzone, a następnie poddawane ciągnięciu w celu wywołania lub zwiększenia krystaliczności. W wielu przypadkach nakładana jest preparacja włókiennicza, przed nawojem filamentu. Polimer musi zestalić się w wyniku zeszklenia lub krystalizacji, zanim włókna trafią na rolkę odbierającą, w przeciwnym razie mogą się do siebie przykleić. Gdy włókna zestalają się i przemieszczają z dużą prędkością, tarcie powierzchniowe w powietrzu generuje elektryczność statyczną.

W celu poprawy rozwoju strukturalnego przędzonych włókien i dla zapobiegania ich sklejaniiu zalecane jest stosowanie kąpieli izotermicznej podczas procesu (preparacja włókiennicza) [108-110].

Następnie włókno poddawane jest procesowi rozciągania w którym zachodzi proces krystalizacji wtórnej. W tym etapie są stosowane galety zimne lub gorące w zależności od potrzeb materiału. Możliwe jest również prowadzenie filamentów nad gorącymi płytami lub przez piece do rozciągania. Włókna są nawijane na szpule za pomocą nawijarki lub zbierane w celu pocięcia na włókna odcinkowe. Proces rozciągania w warunkach przemysłowych jest zazwyczaj sprzężony z formowaniem włókien, jest również możliwość wyodrębniania z linii rozciągania jako oddzielnego, niezależnego etapu. Takie rozwiązanie jest stosowane przeważnie na liniach laboratoryjnych lub pilotażowych, gdzie łatwiej ustalić parametry rozciągania dla nowych, nieznanych materiałów [95-96], [102].



Schemat 4. Schemat procesu formowania włókien metodą stopową



Rysunek 10. Orientacja molekul polimeru wzdłuż linii kapilary przędzalniczej [103]

Istnieje wiele zmiennych związanych z przędzeniem w stanie stopionym, które określają przebieg formowania włókien i wynikające z tego właściwości włókien. Ziabicki podzielił te zmienne na trzy grupy:

- **I grupa:** zmienne niezależne lub pierwotne, które w sposób jednoznaczny determinują przebieg procesu przędzenia oraz wpływają na strukturę i właściwości włókien np.: materiał polimerowy, temperatura wytłaczania, wymiary kapilary przędzalniczej, wydajność procesu, długość drogi przędzenia, prędkość odbioru, warunki chłodzenia;
- **II grupa** to zmienne wtórne, które są powiązane ze zmiennymi pierwotnymi poprzez proste zależności geometryczne i są użyteczne w definiowaniu warunków przędzenia np.: średnia szybkość wytłaczania, ekwiwalentna średnica pojedynczego włókna, współczynnik odkształcenia;
- **III grupa:** zmienne wynikowe, które są określane przez zmienne niezależne za pomocą podstawowych praw kinetyki przędzenia np.: siła rozciągająca na urządzeniu odbierającym, naprężenie rozciągające w urządzeniu odbierającym, temperatura filamentu, struktura filamentu (orientacja, krystaliczność, morfologia) [105], [111].

Najważniejsze parametry procesu formowania stopowego w kolejności od najważniejszych:

- ciśnienie stopu;
- temperatura stopu (I grupa);
- prędkość wyłączania ekstrudera;
- obciążenie silnika;
- temperatura głowicy przędzalniczej;
- pobór mocy przez różne grzałki;
- szybkość chłodzenia różnych jednostek chłodzących;
- prędkość całego procesu formowania;
- wymiary wytłaczanego produktu;
- szybkość chłodzenia;
- naprężenie włókna na linii [104].

Podstawowym wymogiem dla przędzenia w stanie stopionym jest to, aby ustalić temperaturę procesu poniżej temperatury degradacji. Maksymalna dozwolona temperatura wytłaczania zależy od zastosowanego surowca, może wynosić znacznie poniżej temperatury rozkładu (T_d) np. dla PLA T_d wynosi ponad 300°C a temperatura przetwarzania w granicy 200°C. Również niektóre polimery mają bardzo wąskie okno przetwarzania w stanie stopionym w pobliżu T_d [103].

Ważne są również właściwości termoplastycznych polimerów, które warunkują jego właściwości włóknotwórcze:

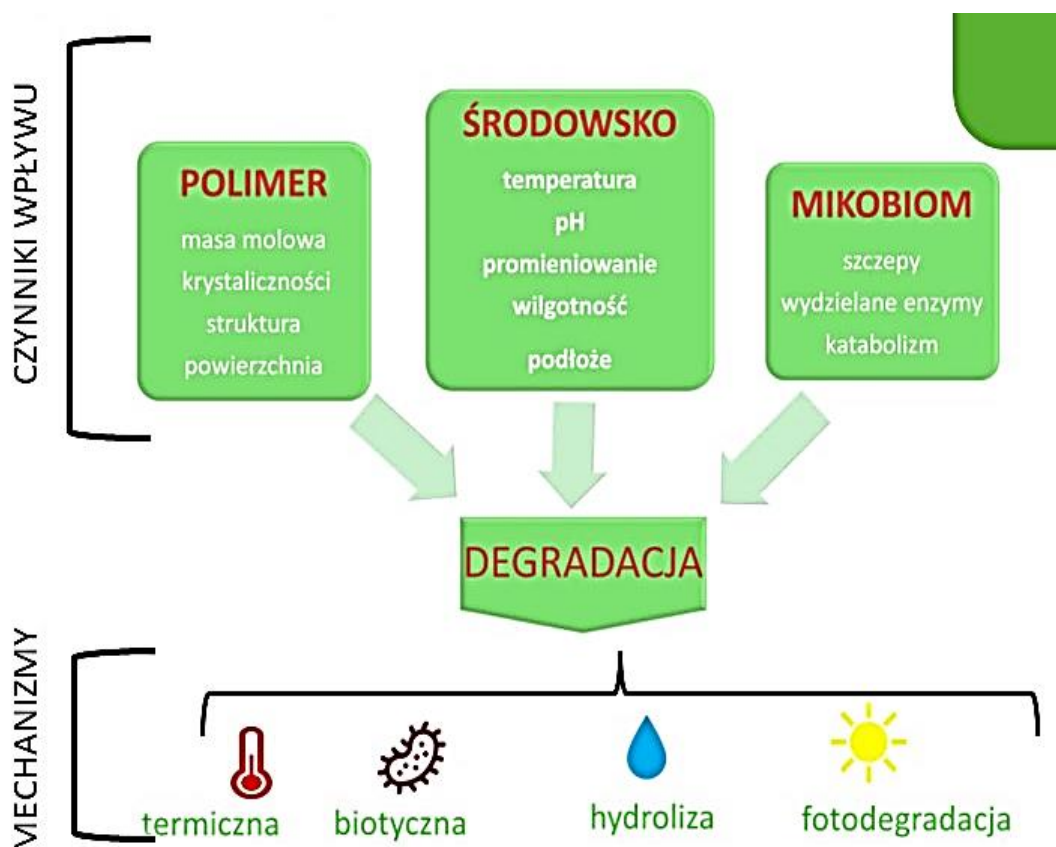
- stabilność termiczna definiowana jako wytrzymałość na temperaturę wytłaczania i odkształcenia ścinające przy minimalnej degradacji i niewykazujące efektu sieciowania;
- optymalna masa molowa, warunkująca wytrzymałość stopu, aby zapobiec pękaniu włókien pod wpływem naprężeń rozciągających (zbyt wysoka masa molowa, a tym samym zbyt wysoka lepkość może utrudniać przetwarzanie, natomiast zbyt niska może powodować brak odpowiedniej lepkości i zbyt szybką degradację);
- optymalna dyspersyjność (wąski rozkład masy molowej), aby zapewnić stałą reologię przepływu stopu (stały przepływ);
- wystarczająco wysoka mobilność łańcuchów molekularnych, aby rozplątywać się i rozwijać pod wpływem naprężeń oraz orientować w kierunku włókien pod wpływem naprężeń (najbardziej odpowiednie są polimery liniowe);
- wysoka jednorodność i czystość, aby zapobiec fluktuacjom i blokowaniu podczas przetwarzania [103].

Proces formowania włókien metodą stopową jest różnicowany ze względu na szybkość prowadzenia procesu na:

- **konwencjonalny** dla którego proces formowania jest prowadzony z prędkością 600- 1500 m·min⁻¹ a rozciągania z prędkością 400- 1000 m·min⁻¹, wartość współczynnika krotności rozciągu mieści się między 3 a 4,5;
- **bezpośredni** proces przędzenia i rozciągania, w tym zintegrowanym procesie, który łączy w jednej linii technologicznej przędzenie i rozciąganie, ostateczna prędkość nawijania włókna może wynosić nawet 6 000 m·min⁻¹, ale prędkość przędzenia raczej nie przekracza 4 000 m·min⁻¹;
- **proces przędzenia z dużą prędkością**: przędzenie z prędkością 3 000- 4 000 m·min⁻¹ w celu uzyskania częściowo zorientowanej przędzy (POY), do której można zastosować dalsze rozciąganie do 2 podczas sekwencyjnego lub jednoczesnego teksturowania,
- **proces przędzenia z bardzo dużą prędkością**: przędzenie z prędkością od 4 000 do ponad 6 000 m·min⁻¹ [105].

3. Degradacja polilaktydu

Polimery ulegają degradacji, ale w zależności od budowy i struktury materiału a także czynników degradacyjnych, czasu i szybkości proces jest bardzo różnicowany. Degradacją polimerów nazywa się proces powodujący rozpad struktury chemicznej makromolekuł tworzących polimer. Proces może występować pod wpływem bardzo różnych czynników: światła, temperatury, kontaktu z substancjami chemicznymi i zawsze prowadzi do istotnych zmian własności fizykochemicznych (**Schemat 5**).



Schemat 5. Przykładowe czynniki wpływu na degradację polimerów (opracowanie własne)

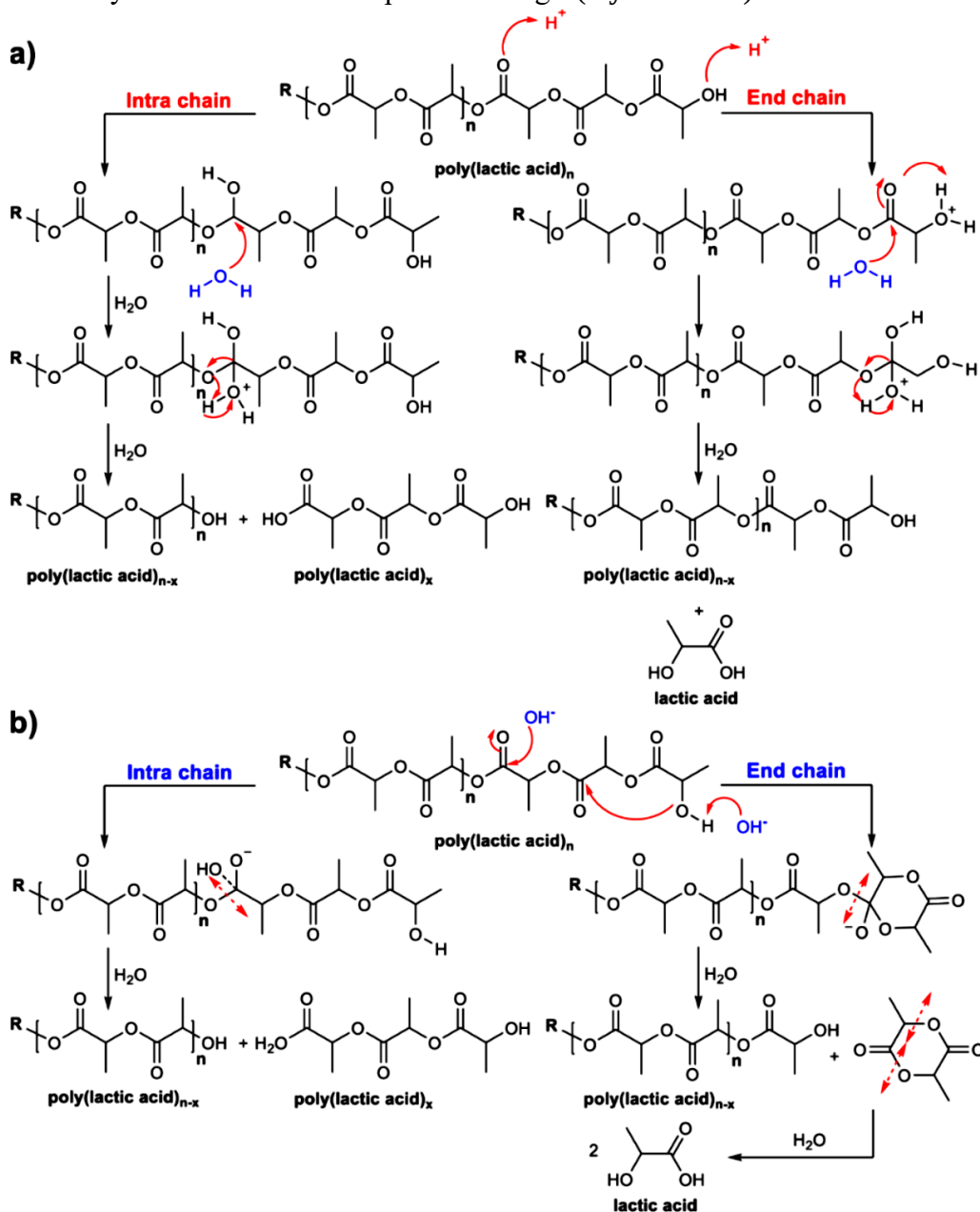
Ze względu na czynnik powodujący rozkład polimeru procesy degradacyjne dzielimy na:

- **degradację termiczną**- polegającą na rozkładzie łańcucha polimerowego w wyniku oddziaływania podwyższonej temperatury, wiąże się to z pogorszeniem właściwości mechanicznych (wytrzymałość, udarność, wydłużenie przy zerwaniu) a czasem również zmianą barwy, wydzielaniem gazowych produktów degradacji (związki małocząsteczkowe, które przybierają postać gazową);
- **degradację chemiczną**- jest ona podobna do degradacji termicznej i polega na rozkładzie wiązań chemicznych w strukturze polimeru w wyniku oddziaływania agresywnego środowiska chemicznego, induktorami mogą być różne związki, substancje (kwasy, zasady, estry, woda, para wodna i inne) lub gazy takie jak tlen, czy ozon;
- **degradację fotochemiczną**- szczególnie ważną również dla dodatków do polimerów np. barwników, masterbatchy, często ten rodzaj degradacji powoduje zmianę barwy (blaknięcie barw) połączoną z pojawiającymi się pęknięciami lub ogólną zmianą właściwości wytrzymałościowych. Dzieje się tak pod wpływem zaabsorbowania energii promieniowania UV, która powoduje wzbudzenie poszczególnych atomów tworzących łańcuch i wybijanie ich z makrocząsteczki;
- **degradację radiacyjną**- spowodowaną przez promieniowanie o wysokiej energii (promieniowanie elektromagnetyczne X, gamma, neutronowe itp.). Polimery do zastosowań medycznych czy spożywczych podlegające sterylizacji radiacyjnej są szczególnie narażone na ten rodzaj procesu;
- **degradację biologiczną**- nazywaną także biodegradacją, w której czynnikami rozpadu łańcuchów tworzyw na prostsze związki są enzymy, których źródłem są mikroorganizmy, ale również zalicza się też degradację dla materiałów medycznych w warunkach *in vitro* (media ekstrakcyjne symulujące użytkowanie) i *in vivo* w żywym organizmie. W tym przypadku degradacja następuje pod wpływem płynów ustrojowych lub ich symulantów, ale także przemian biochemicznych i czynności organizmu;
- **degradację mechaniczną**- spowodowaną wpływem odkształceń wywołanych deformacją: rozciąganiem, ściskaniem, zginaniem materiału [112-114].

Każdy z wyżej wymienionych rodzajów degradacji może przebiegać indywidualnie lub w połączeniu, przy czym złożone procesy częściej występują w warunkach rzeczywistych.

3.1. Hydroliza polilaktydu

Hydroliza wiązań estrowych w polilaktydzie zachodzi w zależności od warunków medium degradacyjnego. Powszechnie wiadomo, że degradacja hydrolityczna wiązań estrowych jest szybsza w środowiskach alkalicznych niż w kwaśnych [23]. Wydajność hydrolizy PLA jest bardzo powolna w neutralnym pH oraz umiarkowanie kwaśnych i zasadowych roztworach. Mechanizm hydrolizy PLA zaproponowany przez Lucasa i współpracowników obejmuje dwie ścieżki degradacji. Pierwsza to degradacja wiązań wewnątrzłańcuchowych, druga degradacja wiązań w końcowych merach łańcucha polimerowego (**Rysunek 11**).



Rysunek 11. Mechanizm hydrolizy PLA w środowisku a) kwaśnym, b) zasadowym [115]

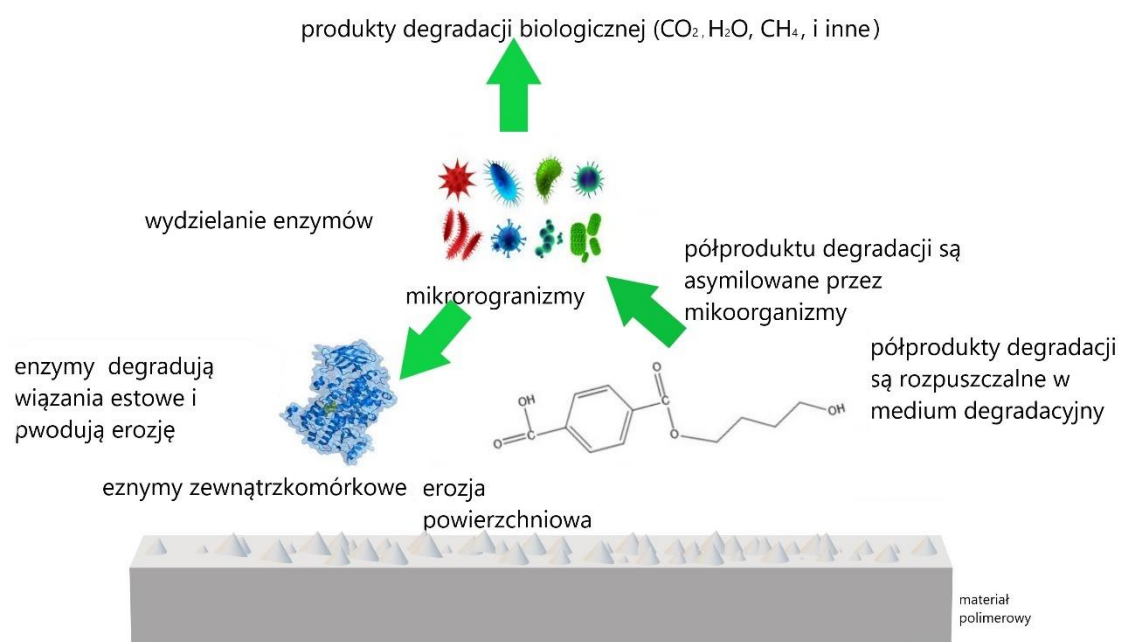
Kluczowym elementem procesu jest medium degradacyjne. Hydroliza może zachodzić nie tylko w wodzie, ale także w alkoholu, roztworach alkoholowych lub roztworach acetonitrylu [116]. Przykładowo szybsze tempo degradacji PLA stwierdzono przy dodatku etanolu, ponieważ cząsteczki etanolu dyfundowały do matrycy polimerowej szybciej niż cząsteczki wody [117]. Temperatura ma istotny wpływ na degradację PLA [118-119]. Jest to zjawisko powszechne i wynika np.: z stałej dielektrycznej ciekłej wody, która zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury, co prowadzi do poprawy powinowactwa wody do polimeru i przyspieszenia hydrolizy [120]. Szybkość degradacji PLA przede wszystkim jest wyższa powyżej T_g polimeru, ponieważ łańcuchy polimerowe stają się bardziej elastyczne w tej temperaturze, co zwiększa adsorpcję wody i dostępność struktury, a w efekcie przyspieszając hydrolizę [121]. W tym zakresie temperaturowym zachodzi przemiana zeszklenia, ale również dochodzi do mięknięcia polimeru, ponieważ dla PLA temperatura mięknięcia jest stosunkowo niska i bliska wartości temperatury zeszklenia [122]. Parametrami wpływającymi na hydrolityczną degradację PLA w roztworze wodnym są: ilość zaabsorbowanej wody, szybkość dyfuzji, współczynnik fragmentacji łańcucha oraz rozpuszczalność produktów degradacji [116], [123]. Hydrolityczna degradacja polimerowych materiałów w formie ciała stałego na bazie polilaktydu może przebiegać w ramach dwóch różnych mechanizmów, reakcji powierzchniowo - heterogenicznej lub erozji objętościowo – homogenicznej (**Rysunek 12**) [56], [124]. Degradacja powierzchniowa ma miejsce, gdy szybkość hydrolizy jest wyższa niż szybkość dyfuzji wody i następuje zmiana w przekroju materiału. W przypadku objętościowej erozji kształt cząstki pozostaje niezmieniony, ale jej gęstość zmniejsza się z czasem.



Rysunek 12. Erozja powierzchniowa (A) i objętościowa (B) [123]

3.2. Biodegradacji polilaktydu

Mechanizmy degradacji mikrobiologicznej (biodegradacji) wywołanej przez obecne w środowisku naturalnym np. promieniowce, bakterie lub grzyby rozpoczyna się po tym, jak PLA o wysokiej masie molowej ulega hydrolizie. Następnie mikroorganizmy wydzielają zewnątrzkomórkowe enzymy- depolimerazy, które powodują rozkład wiązań estrowych. Produktami tych reakcji są oligomery, dimery, monomery. Enzymy działają poza komórkami, aż do wytworzenia rozpuszczalnych w wodzie związków, które mogą być transportowane do wnętrza komórek i trawione w odpowiednim szlaku metabolicznym. Końcowymi produktami biodegradacji są proste związki, takie jak: dwutlenek węgla, kwas karboksylowy, woda lub metan (**Rysunek 13**) [123], [125]. Również w środowisku naturalnym może dochodzić do degradacji mechanicznej w wyniku działalności mezo- i mikro-fauny, takiej jak dżdżownice, które rozdrabniają odpady polimerowe [126]. Mechanizmy enzymatyczne można podzielić na dwie kategorie, utlenianie enzymatyczne (tylko przez mikroorganizmy tlenowe) i hydrolizę enzymatyczną (przez mikroorganizmy tlenowe lub beztlenowe).



Rysunek 13. Mechanizm biodegradacji [116], [127]

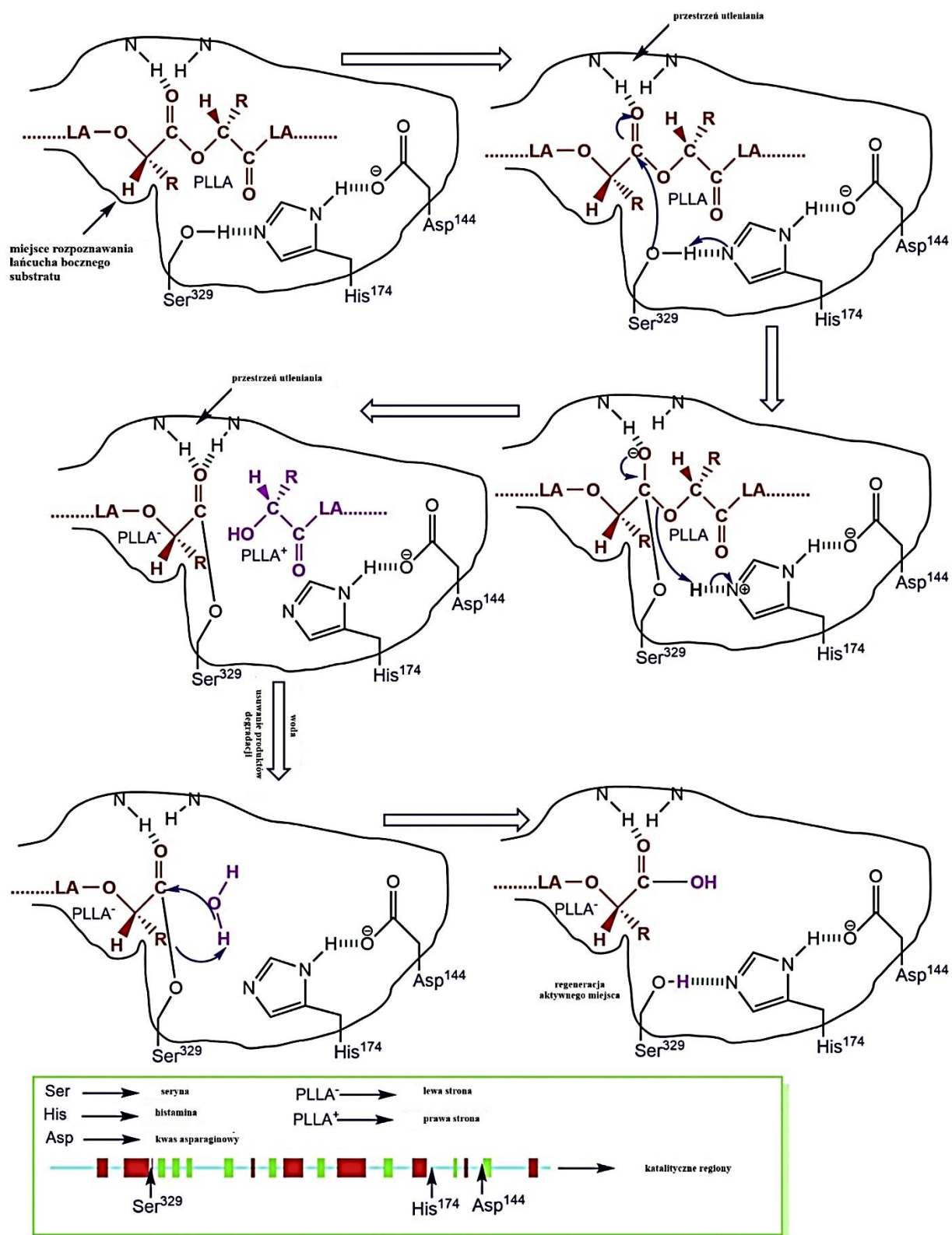
Środowisko naturalne jest bardzo bogatym i różnorodnym biotem, występuje wiele gatunków mikroorganizmów biorących udział w procesach degradacyjnych polimerów. Promieniowce są jednymi z ważniejszych typów organizmów prokariotycznych, tworzących rząd Gram- dodatnich bakterii. Głównym miejscem występowania promieniowców jest gleba, ale dzięki ich możliwości adaptacyjnym również potwierdzono ich obecność w korzeniach roślin, opadłych liściach, piasku pustynnym, mrowiskach, lodowcach oraz morzach i oceanach.

Do grupy promieniowców, posiadających zdolność degradacji PLA należy 26 gatunków w 11 rodzajach np.: *Actinomadura*, *Amycolatopsis*, *Kibdelosporangium*, *Micromonospora*, *Nonomuraea*, *Pseudonocardia*, *Saccharothrix*, *Streptoalloteichus*, *Streptomyces*, *Thermomonospora* *Tihermopolyspora* [128]. Biom o potencjale degradacji PLA jest również wzbogacony przez bakterie termofilowe z rodzaju *Bacillus*, czy *Fusarium moniliforme* i *Penicillium roqueforti* (degradacja oligomerów PLA) oraz *Amycolatopsis* sp. [129-130]. Również organizmy eukariotyczne z królestwa grzybów biorą udział w degradacji PLA po przez depolimeryzację. Mikroorganizmy te mogą kolonizować nawet ekstremalne środowiska, gdzie ich zdolność do wytwarzania enzymów (np. laktazy, hydrolazy, esterazy i dehydrogenazy) umożliwia degradację wielu związków chemicznych z różnymi grupami funkcyjnymi, w tym poliestrów. W tym procesie przebiegającym w glebie czy kompoście jednym z kluczowych parametrów jest temperatura. Najpopularniejszymi organizmami z tej grupy są rodzaje, takie jak: *Fusarium*, *Moniliforme*, *Penicillium roqueforti*, *Tritirachium album*, *Aspergillus fumigatus* i *Thermomyces laniginosa* [129], [131]. W literaturze opisano hydrolizę PLA przez szereg enzymów proteaz mikrobiologicznych, w tym elastazę, proteinazę K, trypsynę i subtylizynę. Wśród nich proteinaza K- proteaza serynowa, jest najbardziej skuteczna i została wyizolowana z grzybów strzępkowych np.: *Tritirachium album*, a także z promieniowców. W **tabeli 2** przedstawiono przykłady mikroorganizmów biorących udział w degradacji PLA wraz z charakterystyczną temperaturę procesu i enzymem [131-132].

Tabela 2. Mikroorganizmy i enzymy degradujące PLA[116], [133]

mikroorganizm	Gatunek	enzym	temp. procesu, °C
Actinomycetes	<i>Amycolotopsis</i> strain K104-1	proteaza	55–60
	<i>Amycolotopsis</i> strain 41		37–45
	<i>Amycolotopsis</i> strain orientalis		30
	<i>Actinomadura</i> strain T16-1		70
Bacteria	<i>Bacillus smithii</i> strain PL21	esteraza	60
	<i>Alcanivorax borkumensis</i> ABO2449		30–37
	<i>Rhodopseudomonas palustris</i> RPA1511		55–60
	<i>Paenibacillus amylolyticus</i> strain TB-13	lipaza	50
Fungus	<i>Alcaligenes</i> sp.		55
	<i>Pseudomonas tamsuii</i> TKU015		60
	<i>Tritirachium album</i> ATCC 22563	proteaza	37
	<i>Cryptococcus</i> sp. strain S-2	kutinaza	37

Promieniowce wytwarzają przede wszystkim enzymy z grupy proteaz i są najliczniejszą populacją mikroorganizmów biodegradujących polimery. Przykładowo przedstawiono mechanizm działania proteazy k, który polega na 4 etapowym procesie, w którym kluczowym fragmentem jest region zbudowany z aminokwasów seryny, histaminy i kwasu asparaginowego. W pierwszym etapie następuje wiązanie substratu, następnie atak nukleofilowy, protonowanie i hydroliza estru (**Rysunek 14**). W wyniku reakcji powstaje kwas mlekowy z grupą karboksylową. Mechanizm wymaga obecności wody [133-134]. Asparaginian oddziałuje z pierścieniem histydyny tworząc wiązanie wodorowe. Pierścień histydyny jest zatem zorientowany na interakcję z seryną. Histydyna działa jako zasada, deprotonując serynę, generując bardzo nukleofilową grupę alkoksydową (-O⁻). W rzeczywistości to właśnie ta grupa atakuje wiązanie estrowe. Grupa alkoksydowa jest silniejszym nukleofilem niż grupa alkoholowa, co prowadzi do utworzenia końcowej grupy alkoholowej i kompleksu acyl-enzym. Następnie woda atakuje wiązanie acylowo-enzymowe tworząc karboksylową grupę końcową i wolny enzym. Ten układ seryny, histydyny i asparaginianu jest określany jako triada katalityczna [23].

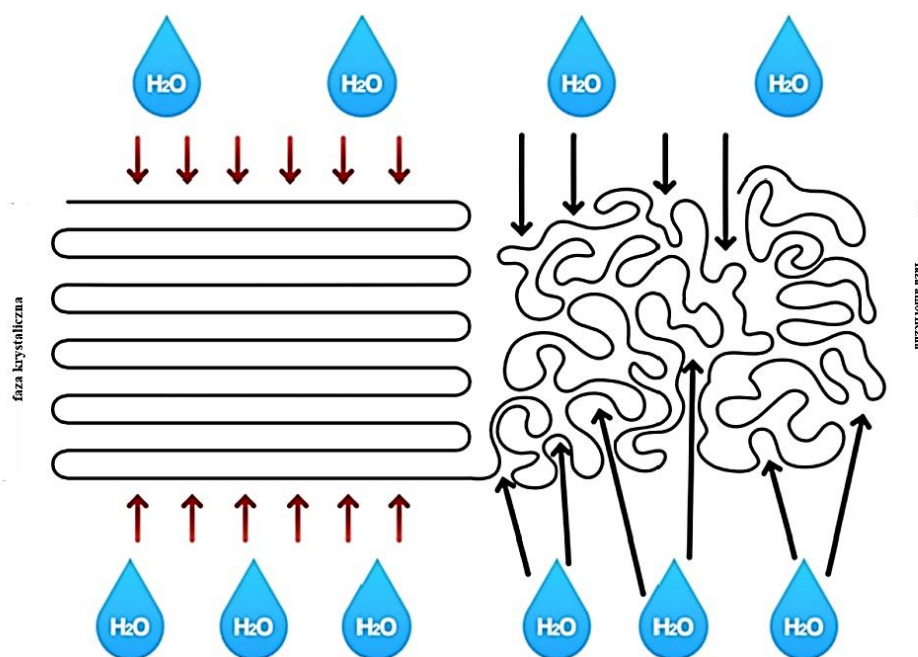


Rysunek 14. Mechanizm działania proteazy k [133]

Oczywiście w zależności od medium degradacyjnego proces degradacji może przebiegać odmiennie. Kompost jest bardzo bogatym medium w różnorodne mikroorganizmy. Degradacja PLA w warunkach kompostowania obejmuje dwa etapy. Pierwszy etap to hydroliza (proces abiotyczny), po której następuje trawienie mikroorganizmów pod wpływem enzymów do prostych związków chemicznych (proces biotyczny). W tym sensie mechanizm pierwszego etapu jest bardzo podobny do hydrolitycznej degradacji PLA, jednak kompostowanie obejmuje również trawienie rozpuszczalnych oligomerów przez bakterie i wydzielanie CO₂ wraz z wodą jako produktów końcowych. Drugi etap może przebiegać w warunkach tlenowych lub beztlenowych co warunkuje charakter końcowych produktów. W warunkach tlenowych powstaje CO₂, woda i biomasa, podczas gdy metan, węglowodory i biomasa powstają w warunkach beztlenowych. Hydroliza abiotyczna jest ważnym mechanizmem depolimeryzacji, który wpływa na szybkość biodegradacji PLA. Naukowcy udowodnili, że krytyczna masa molowa dla hydrolizy PLA jest wyższa niż krytyczna masa molowa dla początku jego mineralizacji, co potwierdziło, że łańcuchy PLA muszą zostać skrócone do granicy ich rozpuszczalności, zanim zostaną przyswojone przez mikroorganizmy [135]. PLA o masie molowej około 10 kDa i poniżej może być trawione przez mikroby poprzez degradację enzymatyczną [136]. Ale proces biodegradacji jest bardziej złożony niż hydroliza i zależy od wielu czynników abiotycznych, takich jak: np.: adsorpcja wody, temperatura, pH, zasolenie, skład mineralny, stosunek węgla do azotu jak i biotycznych np.: rodzaje wydzielanych enzymów, dyfuzja rozpuszczalnych produktów degradacji do komórek mikroorganizmów, oddziaływania mikroorganizmów. Degradacja PLA w glebie jest złożona i znacznie wolniejsza niż w kompoście ze względu na niższą zawartość wilgoci i zakres temperatur, co nie sprzyja kluczowemu etapowi degradacji - hydrolizie [116], [133-134]. Warunki środowiska wodnego są bardzo surowe dla mikroorganizmów. Degradacja PLA w środowisku wodnym zachodzi poprzez hydrolizę. Podobnie jak w przypadku degradacji w glebie, degradacja w środowisku wodnym trwa długo w warunkach otoczenia, ale ulega znaczącemu przyspieszeniu w warunkach termofilnych. Wpływ temperatur sugeruje, że łańcuch polimeru musi zostać zhydrolizowany, zanim mikroorganizmy będą mogły działać, co jest charakterystyczne dla biodegradacji [116].

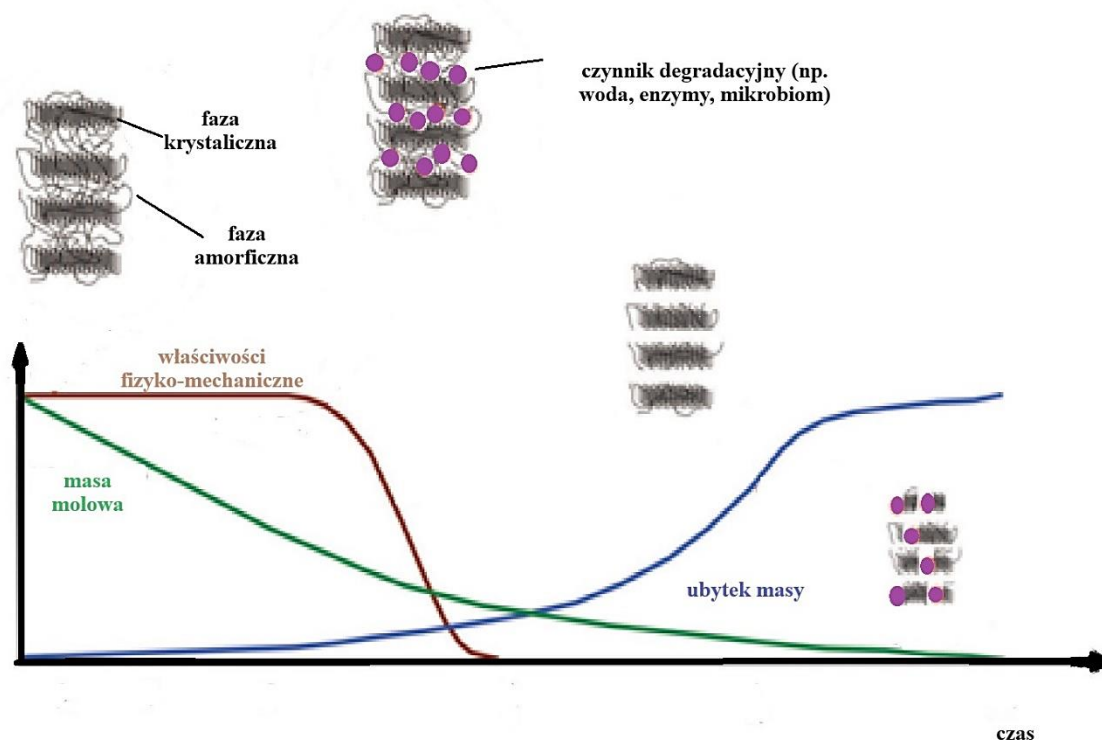
3.3. Wpływ struktury na degradację polilaktydu

Degradacja PLA zależy od właściwości materiału np. stopnia krystaliczności, masy molowej, morfologii próbki, jej struktury molekularnej i supramolekularnej. Możliwość modyfikacji materiału biopolimerowego, która wpływa na dynamikę procesu, jest ważnym aspektem badań nad degradacją. Najważniejszą właściwością biopolimeru, która wpływa na degradację, jest struktura oraz zawartość fazy krystalicznej. Reakcja rozkładu makromolekuł podczas hydrolitycznej degradacji PLA przebiega preferencyjnie w regionach amorficznych, co prowadzi do zmiany proporcji zawartości fazy krystalicznej do amorficznej w semikrystalicznej strukturze, która przeważnie występuje w PLA (**Rysunek 15**). Rezultatem tego jest „pozorny” wzrost zawartości fazy krystalicznej [112], [137]. Po pęknięciu łańcucha, końcowe grupy karboksylowe działają katalitycznie, wpływając na degradację hydrolityczną wewnątrzłańcuchową [138-139]. W pierwszym etapie woda dyfunduje do obszarów amorficznych powodując losowe hydrolityczne rozszczepienie wiązań estrowych. Drugi etap rozpoczyna się, gdy większość obszarów amorficznych została zdegradowana, następuje wtedy degradacja części krystalicznej, a proces postępuje od krawędzi w kierunku środka domen krystalicznych [140]. W przypadku hydrolizy, degradacji enzymatycznej czy biodegradacji przyczyną jest łatwiejsza penetracja wody w obszarze amorficznym. Struktura krystaliczna, która jest uporządkowana, jest blokadą dla cząsteczek wody, dlatego też ta faza ulega stopniowej degradacji, której dynamika jest powolna. Ważnym aspektem jest również wielkości struktury krystalitów. Droбноziarnista struktura krystaliczna szybciej będzie ulegać degradacji, ponieważ czynniki degradacyjne mają ułatwioną penetrację w kierunku domen krystalicznych.



Rysunek 15. Penetracja przez cząsteczki wody struktury polimeru [141]

Wraz z degradacją fazy amorficznej a następnie krystalicznej, następuje obniżenie masy molowej. Również zmieniają się właściwości fizyko-mechaniczne, które są zależne od struktury supramolekularnej jak i masy molowej. Efektem procesu jest ubytek masy (Rysunek 16).



Rysunek 16. Zmiany parametrów i właściwości w czasie procesu degradacji [142]

Ważnym aspektem jest również struktura związków wykorzystanych do syntezy polimeru. Badania wykonane na opakowaniach w formie butelek PLA wykazały, że materiał wykonany w 96% z L-laktydu, miał bardziej uporządkowaną strukturę niż wykonane z 94% L-laktydu. Mezo- i D-laktyd indukują skręty w strukturze molekularnej polilaktydu, co obniża uporządkowanie struktury nadcząsteczkowej i stwarza przestrzeń dla procesów degradacyjnych [143].

Jedną z możliwości zmiany dynamiki rozkładu PLA jest wprowadzanie w strukturę modyfikatorów. Jednym z przykładów może być wprowadzanie innych biopolimerów, które mogą zarówno przyspieszyć jak i obniżyć tempo degradacji. Nanokryształy celulozy, dodane do folii PLA spowodowały szybszy rozkład w warunkach kompostowych, ponieważ wspomagały absorpcję wody [144]. Skrobia natomiast w kompozycie dostarczała składników odżywczych dla mikroorganizmów - glukozę, czym wspomagała organizmy, ale również jej obecność sprzyjała dyfuzji wody. Rezultatem było zwiększenie dynamiki degradacji kompozytu z PLA [145].

Również kompozyty z naturalnym kauczukiem (NR), PCL, PLGA, żelatyną zwiększają dynamikę degradacji [146]. Dodatek krzemianu warstwowego, węgla wapnia, krzemianów w różnych formach czy gliniek (nanoglinek) do PLA wpływał na szybszą kompostowalność materiału. Było to spowodowane zwiększeniem hydrofilowości materiału, a tym samym wzrostem szybkości hydrolizy polimeru [135], [147]. Ponadto przyspieszoną degradację przypisano grupom hydroksylowym w glinkach, które katalizowały hydrolizę matrycy polimerowej [148]. Badania z modyfikatorami w formie perkalitu (glinka anionowa) i montmorylonitu (glinka kationowa) wskazały zmianę struktury i dynamiki rozkładu. Przyspieszona degradacja kompozytu PLA-perkalit była spowodowana dużą objętością matrycy polimerowej w kontakcie z nanoglinką ze względu na doskonałą dyspersję perkalitu w matrycy. W rezultacie dostępność struktury dla wody była większa, co spowodowało przyspieszenie hydrolizy o 40% w stosunku do materiału bazowego [149]. Także tlenki wykazują wpływ na proces rozkładu biopolimeru (SiO_2 , TiO_2 , tlenek grafenu (GO), MgO , CaO , ZnO) [116], [150-154]. Badania biodegradacji w kompoście w kontrolowanych warunkach przez trzy miesiące wykazały znaczną degradację kompozytu PLA/ TiO_2 . Zaobserwowano głębokie pęknięcia i duże puste przestrzenie na powierzchni kompozytu spowodowane hydrolizą biopoliestru i aktywności mikroorganizmów. Dodatkowo, większe ilości TiO_2 przyspieszyły początkową fazę degradacji i zwiększyły ilość CO_2 generowanego pod koniec okresu inkubacji [150]. Obecność tlenku grafenu (GO) w matrycy PLA również poprawia hydrofilowość materiału. Efekt przyspieszenia degradacji był proporcjonalny do ilości dodanego modyfikatora, natomiast nie spowodował zmian w mechanizmie procesu [154]. Również potwierdzono, że plastyfikacja wpływa na przyspieszenie degradacji. Badania wykonane na płytkach kompozytu PDLLA-PEG z cytrynianem tributylu przyspieszyły proces biodegradacji [155].

4. Włókna z polilaktydu- aktualny stan wiedzy

Tradycyjne włókna syntetyczne, takie jak poliester, nylon czy polipropylen spowodowały rosnące obawy ze względu na wykorzystanie nieodnawialnych surowców petrochemicznych i dużą produkcję odpadów poużytkowych, które będą zalegać na składowiskach odpadów. Szczególnie w dzisiejszych czasach gdy powszechne jest stosowanie jednorazowych materiałów i krótki czas użytkowania np. w przemyśle mody. Dlatego też, włókna z polilaktydu zostały uznane za jedno z rozwiązań mających na celu złagodzenie problemów związanych z utylizacją tworzyw sztucznych [156]. Ze względu na mechanizm degradacji, polilaktyd idealnie nadaje się do wielu zastosowań w tym z zakresu materiałów włókienniczych przeznaczonych do zastosowań medycznych. Również ważnym aspektem są możliwości przetwórcze. Polilaktyd może być dostosowany do różnych procesów produkcyjnych np. formowania wtryskowego, wytłaczania, rozdmuchiwania, termoformowania, formowania folii lub przędzenia włókien. Wykorzystanie kwasu poli(mlekowego) nie opiera się wyłącznie na jego biodegradowalności, ale ważnym aspektem jest jego pochodzenie z zasobów odnawialnych. Wykorzystanie PLA jako alternatywy dla tworzyw sztucznych opartych na surowcach petrochemicznych zwiększy popyt na produkty rolne, takie jak kukurydza i buraki cukrowe i zmniejszy zależność tworzyw sztucznych od ropy naftowej [43].

Włókno z polilaktydu może być wytwarzane w technologii przędzenia w stanie stopionym, podobnej do produkcji innych włókien typu melt-spun, takich jak włókno polipropylenowe, lub w technologii przędzenia w roztworze (zarówno na sucho, jak i na mokro). Jednakże proces przędzenia ze stopu jest dogodniejszą techniką formowania ze względu na bardziej ekonomiczny i ekologiczny aspekt. Brak rozpuszczalników i problemów z ich zagospodarowaniem czy utylizacją, jest kluczową korzyścią. Również metoda wywarzania decyduje o potencjalnym zastosowaniu. W przypadku formowania na mokro z rozpuszczalników, istnieje obawa, że takie włókna mogą być toksyczne dla organizmów i środowiska. Pozostałości mogą występować w strukturze i ich usunięcie może wymagać kolejnego etapu w procesie technologicznym, co może wpływać na koszty produkcji. Przeważająca większość włókien PLA wytarzana jest metodą stopową [156]. Oczywiście ta technologia również ma pewne wady. Degradacja biopolimeru jest jednym z najbardziej krytycznych problemów związanych z tą metodą. Procent degradacji powyżej 9% jest powszechnym zjawiskiem, ale odnotowano nawet degradację na poziomie 40-69% [157]. Dlatego też, poszukiwane są rozwiązania niwelujące ten problem. Kluczowymi parametrami, które są dla włókien najważniejsze to parametry fizyko-mechaniczne, takie jak: wytrzymałość, wydłużenie, moduł odkształcalności liniowej (moduł Younga), dynamika i możliwość sterowalności degradacją lub uzyskanie zupełnie nowych właściwości. Prowadzone są liczne prace nad modyfikacją włókien z polilaktydu w celu uzyskania korzystnych właściwości.

Jedną z powszechnych metod modyfikacji włókien PLA jest wytwarzanie blend z innymi termoplastycznymi polimerami w tym biopolimerami np.: bursztynianem polibutylenu (PBS), poli (hydroksymaślan-co-hydroksywalerianem) (PHBV), z których następnie można wytworzyć włókna. Dodatek PBS poprawia krystaliczność i wydłużenie włókien czy sprzyja efektywniejszemu barwieniu tkanin PLA [158-159]. Ale również wpływa na właściwości termiczne np. obniża temperaturę zeszklenia i topnienia kompozytu [160]. PHBV natomiast wpływa na miękkość włókien i obniżenie ich kurczliwości w wodzie, jednak wzrost jego zawartości może spowodować pogorszenie innych właściwości np. fizyko-mechanicznych [161]. Zaobserwowano natomiast że, blenda PLA/PHBV spowodował redukcję mikroorganizmów *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae* i *Candida albicans* powyżej 99%. PLA osiągnął kolejno redukcję na poziomie 36,3; 53,7; 41,1% [162]. Taka właściwość włókien jest ważna dla zastosowań medycznych. Również blenda polilaktydu z poli(ϵ -kaprolaktonem) (PCL) pozwalała uzyskać ciekawą właściwość. PCL jest bardziej wytrzymałym, hydrofobowym i krystalicznym polimerem o wolniejszej kinetyce degradacji niż PLA, co powoduje znaczący wpływ na właściwości kompozytowych włókien [163-164]. Również wprowadza się we włókna PLA celulozę np. w formie nanostruktur. Dodatek nanokryształów celulozy zwiększył stabilność termiczną nanokompozytów, które uzyskały wyższy stopień krystaliczności. Właściwości mechaniczne nanokompozytu uległy poprawie po dodaniu tylko 1% wag modyfikatora. Dodatek nanostruktur celulozowych spowodował ograniczenie mobilności łańcucha polimerowego, efektem była poprawa stabilności termicznej, odporności na pękanie i redukcja skurczu [165-166].

Modyfikacje włókien z polilaktydu przeprowadza się również przez wprowadzenie w strukturę modyfikatorów małowielkocząsteczkowych. Ponieważ materiały z PLA mają zastosowanie w medycynie ze względu na dobrą resorbowalność, biokompatybilność i nietoksyczność, poszukiwane są rozwiązania, które spowodują że włókna wykazywać będą działanie antybakteryjne. Przykładem może być funkcjonalizowanie włókna PLA przez nano tlenek cynku. Można je wytworzyć przy użyciu techniki przędzenia w stanie stopionym. Naukowcy potwierdzili skuteczne działanie antybakteryjne, a także lepsze właściwości termiczne i mechaniczne takich włókien [167-168]. Również wprowadza się dodatki repelentne w procesie formowania włókien ze stopu. Przykładem takich związków są N,N-dietylo-meta-toluamid (DEET) i naturalny środek odstraszający owady pyrethrum, które skutecznie odstraszają komary [156]. Bardzo ważną modyfikacją jest wprowadzenie związków, które mogą powodować przewodzenie sygnałów przez włókna. Takie inteligentne interaktywne tekstylia (i-tekstylia) są zaprojektowane w celu innowacyjnych zastosowań w różnych dziedzinach, w tym bezpieczeństwa publicznego, opieki zdrowotnej, sztucznych mięśniach, czy obronności. Wprowadzenie polidopaminy (PDA) spowodowało efekt przewodzenia włókien PLA [169]. Polidopamina jest szeroko stosowanym polimerem biomimetycznym o wielu zastosowaniach w biomedycynie, elektronice i energetyce, który występuje naturalnie w przyrodzie.

Wykorzystują go także do przylepiania się do różnych powierzchni. Również przeprowadzane były badania w celu uzyskania włókien kanalikowych. Takie włókna mogą mieć zastosowanie jako systemu uwalniania leków. Włókna takie można uzyskać kilkoma metodami. Przykładem mogą być dwuskładnikowe włókna z których usuwany jest rdzeń, ale również zaprojektowane zostały specjalne linie pilotażowe wyposażone w ekstruder dla polimeru termoplastycznego i pompę tłoczącą płyn. Specjalnie skonstruowana głowica przędzalnicza łączy dwa elementy, pozwalając uzyskać puste rurkowate włókna PLA [170], [171]. Również prowadzone są badania nad wytwarzaniem włókien z dwóch typów PLA jeden dedykowany do przetwórstwa na włókna drugi na folie i z różnym dodatkiem czynnika nukleującego. W wyniku przędzenia ze stopu uzyskano włókna o różnych parametrach. Wytrzymałość na zerwanie i moduł Younga wzrosły, a wydłużenie przy zerwaniu uległo obniżeniu wraz ze wzrostem zawartości substancji nukleujących. Foliowy typ PLA natomiast uplastycznił włókna [172].

II. Koncepcja badań

1. Opis problemu badawczego

Polilaktyd pomimo cennych właściwości, takich jak: nietoksyczność, biokompatybilność, podatność na degradację czy biologiczne pochodzenie również posiada wady. W tym celu poszukiwane są rozwiązania pozwalające zmieniać jego właściwości. Jedną z wad tego polimeru jest sztywność. Doniesienia literaturowe opisują dodawanie różnych związków, w tym małocząsteczkowych związków estrowych, które powodują plastyfikację biopolimeru. Prowadzone dotychczas badania nie obejmowały materiału w formie włókna wytwarzanego w technice stopowej. Wytwarzane i opisywane były materiały, takie jak: folie, wytłoczone czy sprasowane elementy oraz blendy polimerowe. Proces formowania włókien jest bardzo wymagającą technologią przetwórczą i nie każdy biopolimer czy kompozyt posiada właściwości włóknotwórcze. Proces formownia i towarzyszące mu zjawiska orientacji pierwotnej i wtórnej są unikalne dla tej technologii. Stosowane filiere przędzalnicze i siły oddziaływujące podczas formowania włókna również są bardzo specyficzne. Dlatego też, podjęto temat wytworzenia włókna metodą stopową z uplastycznionego polilaktydu. Wytworzone włókna zostały poddane analizie w celu określenia jaki jest wpływ warunków procesu i zastosowanych modyfikatorów na strukturę materiału włóknienniczego pod kątem termicznym, fizyko-chemicznym, fizyko-mechanicznym oraz strukturalnym. Również ważnym aspektem była ocena wpływu modyfikacji na proces degradacji hydrolitycznej i biodegradacji, ponieważ jest to kluczowa właściwość tego biopolimeru. Kontrolowanie degradowalności materiałów takich jak włókna PLA ma ogromne znaczenie, ponieważ hydroliza jest głównym etapem biodegradacji polimeru w środowisku naturalnym ale również w warunkach *in vivo* w aspekcie materiałów do celów medycznych [116]. Prowadzono badania nad modyfikacją, która może przyspieszać lub opóźniać proces rozkładu, bez zmiany właściwości użytkowych materiału. Na proces degradacji mają wpływ zarówno warunki procesu ale również struktura polimeru. Można oczywiście stosować polimer o różnych masach molowych, czy stopniu krystaliczności, ale uzyskany materiał wykazuje bardzo odmienne właściwości. Dobrym rozwiązaniem jest wprowadzenie modyfikatorów, które pozwolą w zależności od ilości albo rodzaju zmieniać kinetykę degradacji. Drugim problemem badawczym była możliwość wytworzenia modyfikowanego włókna z kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym opracowanym w Łukasiewicz- ŁIT. Metoda syntezy tego polimeru została opatentowana, ale dotychczas nie sprawdzono, czy możliwe jest wytworzenie włóknotwórczych blend z biopolimerem np. PLA. Przeprowadzono syntezę zgodnie z patentem, ale również wprowadzono modyfikację w celu uzyskania dwóch odmian poliestru różniącego się masą molową. Następnie przeprowadzono badania w celu oceny wpływu modyfikatora na parametry włókien.

2. Hipotezy i cel badawczy

Celem pracy było opracowanie włókien z biodegradowalnego polilaktydu o przyspieszonym czasie degradacji hydrolitycznej/biodegradacji, przy zachowaniu na podobnym poziomie parametrów fizyko-mechanicznych. Aby to uzyskać, przeprowadzono modyfikację biopolimeru wykorzystując estrowe związki małowcząsteczkowe i biodegradowalny kopoliester alifatyczno-aromatyczny. Do modyfikacji polilaktydu zastosowano wyłaczarkę dwuślimakową. Proces wyłaczania pozwolił na efektywne i jednorodne wprowadzenie modyfikatorów w strukturę polimeru. Proces przędzenia za stopu prowadzono przy użyciu przędzarki stopowej wyposażonej w wyłaczarkę jednoślimakową, która umożliwiła formowanie włókien ciągłych z modyfikowanych bioregranulatów PLA. Z modyfikowanego polimeru wytworzono włókna ciągłe metodą stopową. Uzyskane materiały w formie bioregranulatów i włókien poddano analizie, pozwalającej określić wpływ modyfikacji na parametry termiczne, fizyko-mechaniczne i strukturalne. Opracowane modyfikowane włókna ciągłe poddano procesom degradacji hydrolitycznej w roztworze Ringera oraz biodegradacji w środowisku kompostowym w celu oceny dynamiki tych procesów oraz określeniu wpływu modyfikatorów.

Hipotezy rozprawy

- I** *Istnieje wpływ budowy chemicznej modyfikatorów wprowadzanych do struktury polilaktydu na obniżenie oddziaływań pomiędzy łańcuchami polimeru. Wywołane zmiany skutkować będą uzyskaniem materiału polimerowego o zmienionych właściwościach termicznych, mechanicznych i fizyko-chemicznych.*
- II** *Modyfikacja włókien z polilaktydu małowcząsteczkowymi związkami estrowymi i biodegradowalnym kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym z surowców odpadowych, pozwoli na uzyskanie materiału o szybszej dynamice degradacji hydrolitycznej i biodegradacji w kompoście. Umożliwi to projektowanie materiałów włóknistych o określonej dynamice degradacji.*
- III** *Wprowadzony modyfikator w strukturę polimeru wykaże liniową zależność w stosunku do parametrów polilaktydu: temperatury zeszklenia i współczynnika płynięcia stopu, co pozwoli na otrzymywanie bioregranulatów o określonych właściwościach przetwórczych.*
- IV** *W wyniku modyfikacji temperatura zeszklenia i współczynnik płynięcia polilaktydu zostaną obniżone dzięki zmniejszeniu wzajemnych oddziaływań łańcuchów polimerowych, co pozwoli na prowadzenie procesu przędzenia ze stopu w niższych temperaturach, a tym samym ograniczy degradację biopolimeru w procesie przetwórczym.*

Zakres prac

- I Przeprowadzanie syntezy kopoliestru alifatyczno-aromatycznego z w celu uzyskania polimerów o różnych wartościach wagowo średniej masy molowej metodą polikondensacji.
- II Opracowanie optymalnych warunków modyfikacji polilaktydu metodą wytłaczania dla poszczególnych modyfikatorów, takich jak: gradient temperaturowy procesu, szybkość wytłaczania. Zbadanie wpływu modyfikatorów na parametry bioregranulatów oraz określenie wpływu stężenia modyfikatora na właściwości regranulatów.
- III Opracowanie optymalnych warunków przędzenia za stopu i rozciągania włókna surowego wytworzonego z modyfikowanych bioregranulatów polilaktydu.
- IV Przeprowadzanie charakterystyki termicznej, mechanicznej i strukturalnej modyfikowanych włókien z polilaktydu oraz oznaczenie rzeczywistej zawartości modyfikatorów w strukturze włókna.
- V Określenie wpływu modyfikatorów na proces degradacji hydrolitycznej włókien w medium symulującym płyny ustrojowe człowieka.
- VI Określenie wpływu modyfikatorów na proces biodegradacji włókien w kompoście.

III. Część eksperymentalna

1. Materiały i Metody

1.1. Materiały

W pracach badawczych zastosowano polimer polilaktyd (PLA) 6201D firmy NatureWorks (USA), który producent opracował specjalnie do formowania włókien metodą stopową. Parametry fizyczne polimeru wg. karty charakterystyki producenta przedstawiono w **tabeli 3**. Polimer ten posiada dopuszczenie do kontaktu z żywnością przez Federal Drug, and Cosmetic Act. oraz Food Additive Regulations.

Tabela 3. Właściwości zastosowanego polimeru

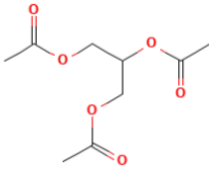
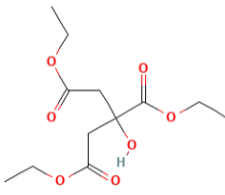
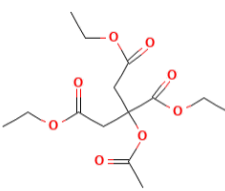
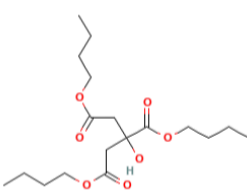
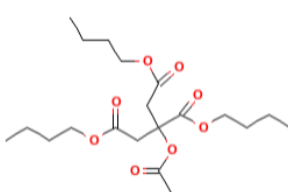
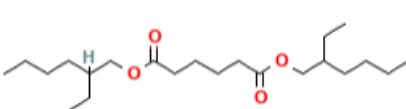
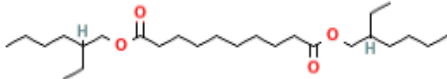
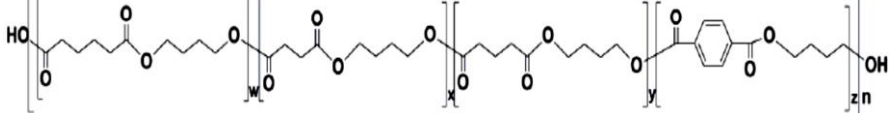
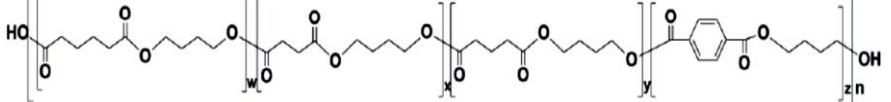
właściwości	6201D	ASTM Method
ciężar właściwy, g/cm ³	1,24	D792
lepkość względna	3,1	CD Internal Viscotek Method
MFI, g/10 min (210°C)	15-30	ASTM D1238
T _g , °C	55-60	ASTM D3417
T _m , °C	160-170	ASTM D3418

Do modyfikacji PLA wybrano małowartościowe związki estrowe oraz biodegradowalny poliester alifatyczno-aromatyczny opracowany i opatentowany przez Łukasiewicz- ŁIT. Charakterystykę zastosowanych surowców i ich wzory strukturalne przedstawiono w **tabelach 4-5**.

Tabela 4. Zastosowane modyfikatory

modyfikator		producent	wybrane właściwości
nazwa	symbol		
trioctan glicerolu	TAC	ThermoFisher Scientific, DE	M _{cz} = 218 g/mol
cytrynian trietylu	TEC	Gentham, UK	M _{cz} = 276 g/mol
cytrynian acetylo-trietylu	Ac-TEC	TCI, Japan	M _{cz} = 318 g/mol
cytrynian tributylu	TBC	Acros, USA	M _{cz} = 360 g/mol
cytrynian acetylo-tributylu	Ac-TBC	Merck, DE	M _{cz} = 402 g/mol
adypinian bis (2-etyloheksylu)	ADO	Boryszew, PL	M _{cz} = 370 g/mol
sebacynian-bis (2-etylheksylu)	SDO	Boryszew, PL	M _{cz} = 426 g/mol
kopolieśtr alifatyczno-aromatyczny: poli(bursztynian-co-glutaran-co-adypinian-co-tereftalan1,4-butylenu)	IBPE	Łukasiewicz- Łódzki Instytut Technologiczny, PL	M _w = 85 400 g/mol (v PS) T _g = -27,7°C T _m = 113°C
II wariant kopolieśtru alifatyczno-aromatycznego: poli(bursztynian-co-glutaran-co-adypinian-co-tereftalan1,4-butylenu)	oligoIBPE	Łukasiewicz- Łódzki Instytut Technologiczny, PL	M _w = 37 200 g/mol (vPS) T _g = -30,0°C T _m = 122°C

Tabela 5. Wzory strukturalne modyfikatorów [<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>]

modyfikator	wzór strukturalny
TAC	
TEC	
Ac-TEC	
TBC	
Ac-TBC	
ADO	
SDO	
IBPE	
oligoIBPE	

Surowce stosowane w syntezie IBPE i oligoIBPE:

- ester dimetylowy kwasu tereftalowego (DMT), czystość 99,8% (Mogilewo Białoruś);
- 1,4 butandiol (1,4 BD), czystość 99,5 % (PPH Standard);
- uniestrol (Zakład Doświadczalny „Organika” Sp. z o.o. w Nowej Sarzynie), skład molowy: dimetylowy bursztynian - DMB 15-25%; dimetylowy glutaran - DMG 25-50%; dimetylowy adypinianu - DMA 25-45%;
- tetrabutylortotytanian TBOT (Sigma Aldrich);
- węglan sodu (Chempur, POCH 99,8 %),

Odczynniki chemiczne:

- chloroform HPLC, Avantor PL
- woda do wstrzykiwania Fresenius, PL
- płyn Ringera Fresenius, PL
- Estesol PF 790, Bozzetto Group, (Włochy) preparacja włókiennicza z akredytacją Federal Drug, and Cosmetic Act.

1.2. Metody pomiarowe

1.2.1. Analiza współczynnika płynięcia stopu (MFR)

Przetwarzalność tworzywa określa się za pomocą wielkości zwanych wskaźnikami przetwarzalności, które ze względu na ich istotę można podzielić na grupę fizyczną i chemiczną. Według tego kryterium wskaźniki dzielą się na fizykochemiczne i fizyko-technologiczne (użytkowe). Wskaźnikami fizykochemicznymi są np.: lepkość, naprężenia własne, udarność czy adhezja natomiast do fizyko-technologicznych możemy zaliczyć masowy i objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR i MVR), natężenie przepływu, plastyczność przy ściskaniu, skurcz przetwórczy, czas utwardzania [173]. Wielkością, która charakteryzuje prędkość płynięcia polimerów termoplastycznych w procesie przetwórstwa jest MFR i MVR. Są to wielkości wyrażające liczbę gramów lub objętość stopionego tworzywa w g/10 min lub $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ wytłoczonego przez filierę o określonej średnicy kanalika pod określonym obciążeniem, w określonej temperaturze i w ciągu określonego czasu odniesienia. Znajomość wskaźników jest jednym z warunków właściwego doboru parametrów przetwórczych takich jak temperatura, ciśnienie lub/i czas procesu a ponadto pozwala na ocenę płynności danego tworzywa w temperaturze przetwórstwa [174-175].

Oznaczenie MRF regranulatów wykonano za pomocą plastometru obciążnikowego LMI 4003 firmy DYNISCO Polymer Test (USA). Badanie wykonano na podstawie własnej metodyki dostosowanej do procesu przedzielenia włókien ze stopu stosując filierę o średnicy kanalika 0,5 mm. Umożliwia to wyznaczenie zakresu temperaturowego procesu. Analiza polegała na stopieniu próbki a następnie jej wytłoczeniu przez filierę z kanalikiem o średnicy 0,5 mm w temperaturze 180°C, przy zadanym obciążeniu tłoka 2,16 kg. Oznaczano masę próbki wytłoczonej w określonym czasie i obliczano wskaźnik MFR. Z tego urządzenia wytworzono również żyłki do badań mechanicznych.

1.2.2. Analiza termiczna (DSC)

Własności termiczne ze względu na praktycznych są jedną z najważniejszych własności fizycznych polimerów. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) jest najpopularniejszą techniką analizy termicznej. Metoda polega na pomiarze różnicy między strumieniem ciepła płynącym do badanej próbki i do próbki odniesienia w funkcji temperatury i/lub czasu, gdy badana próbka i próbka odniesienia podlegają kontrolowanemu programowi zmian temperatury. Reakcje polimeru na zmiany temperatury są zależne przede wszystkim od jego budowy chemicznej oraz masy molowej ale również stopnia krystaliczności, dodatków czy zanieczyszczeń. Wpływ zmiany temperatury powoduje zmiany właściwości, które są najbardziej widoczne w zakresie temperatur odpowiadających przemianom stanów fizycznych lub postaci.

Technika jest szeroko stosowana m.in. do wyznaczania charakterystycznych temperatur (topnienie, krystalizacja, przejścia polimorficzne, proces zeszklenia), wartości energetycznych (entalpie) przemian fazowych, charakterystyki procesów topnienia i krystalizacji czy określeniu stopnia krystaliczności [50], [52].

Badania charakterystyki termicznej bioregranulatów i włókien wykonano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej za pomocą aparatu Diamond firmy Perkin Elmer (USA) wyposażonego w chłodziarkę do pracy w umiarkowanie niskich temperaturach Introcooler II, mikrowagę AD-2Z i oprogramowanie „Pyris”. Badane próbki do pomiarów DSC o masie od 5 do 15 mg, zamykano w standardowych naczynkach aluminiowych. Szybkość ogrzewania i ochładzania próbek wynosiła 20°C/ min. Pomiary prowadzono w zakresie temperatur od - 60 do +200 °C w cyklu: ogrzewanie I, schładzanie, ogrzewanie II. Do wyznaczenia parametrów DSC wykorzystano termogram fazy schładzania i termogram fazy ogrzewania I lub II. Temperaturę topnienia wyznaczano w miejscu położenia pików endotermii topnienia. Temperaturę zimnej krystalizacji i temperaturę krystalizacji ze stopu wyznaczano w miejscu położenia odpowiedniego pików egzotermii krystalizacji. Temperaturę zeszklenia i skok ciepła właściwego przy zeszkleniu wyznaczano metodą $1/2 \Delta C_p$. Wyznaczono parametry:

- T_c - temperatura krystalizacji ze stopu oraz ΔH_c - entalpia krystalizacji ze stopu;
- T_g – temperatura zeszklenia oraz ΔC_p – zmiana ciepła właściwego przy zeszkleniu;
- T_{cc} – temperatura zimnej krystalizacji oraz ΔH_{cc} - entalpia zimnej krystalizacji;
- T_m – temperatura topnienia oraz ΔH_m - entalpia topnienia.

Zastosowano technikę DSC do wyznaczenia stopnia krystaliczności wg. wzoru:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^\circ} \cdot 100\%, [\%]$$

Równanie 1. Wzór na stopień krystaliczności

gdzie:

ΔH_m – wyznaczone z termogramu ciepło topnienia (zmiana entalpii) próbki polimeru, [J/g];

ΔH_{cc} – wyznaczone z termogramu ciepło zimnej krystalizacji (zmiana entalpii) próbki polimeru, [J/g];

$\Delta H_m^\circ, 100\%$ – ciepło topnienia polimeru (zmiana entalpii) całkowicie krystalicznego, [J/g] (93,1 J/g) [51], [176].

1.2.3. Analiza chromatograficzna (GPC/SEC)

Technika GPC/SEC (Gel Permeation Chromatography/Size Exclusion Chromatography) jest bardzo cenną metodą wykorzystywaną w charakteryzowaniu polimerów na poziomie molekularnym. Możemy analitycznie oznaczyć ważne parametry molekularne, takie jak: liczbowo średnia masa molowa (M_n), wagowo średnia masa molowa (M_w), indeks dyspersji (M_w/M_n) czy wyznaczyć rozkład mas molowych. Podstawowym procesem analizy jest rozdział makrocząsteczek pod względem ich objętości hydrodynamicznych, które są proporcjonalne do ich mas molowych. Proces separacji zachodzi wewnątrz specjalnej kolumny chromatograficznej, wypełnionej porowatym żelem o określonych parametrach wielkości ziaren. Rozdzielone makrocząsteczki po opuszczeniu kolumny są wykrywane przez detektor, który wytwarza sygnał rejestrowany i przetwarzany przez komputer z odpowiednim oprogramowaniem. Makrocząsteczki w tej technice są rozdzielane od największych do najmniejszych. W zależności od zastosowanych detektorów stosuje różne techniki obliczeniowe [177].

Analizę molekularną regranulatów oraz włókien wykonano wykorzystując system chromatografii żelowej Agilent 1260 (Agilent Technologies, USA) wyposażony w detektor refraktometryczny Optilab T-reX (Wyatt Technology, USA). Do analizy zastosowano chloroform hplc jako eluent. Badania wykonano z wykorzystaniem kolumny chromatograficznej PLgel Mixed-C 300mm (Agilent Technologies, USA) przy przepływie $0,7 \text{ cm}^3/\text{min}$. Zastosowano technikę kalibracji uniwersalnej z wykorzystaniem literaturowych stałych Marka-Houwinka-Sakurady: dla polistyrenu (PS) $a=0,794$, $K=0,0049$ [178] oraz dla PLA $a=0,759$, $K=0,0153$ [179].

1.2.4. Analiza fizyko-mechaniczna

Właściwości fizyko-mechaniczne żyłek i włókien oznaczono w standardowych warunkach środowiskowych (temperatura: $20 \pm 2^\circ\text{C}$; wilgotność: $65 \pm 4\%$) wg normy PN-EN ISO 139:2006 wykorzystując maszynę wytrzymałościową Instron 5544 (USA). Istotą przeprowadzonej analizy było poddawanie badanych próbek działaniu jednoosiowej siły przy zachowaniu stałej prędkości badania, która wynosiła 250 mm/min . Zastosowano naprężenie wstępne w wartości $0,5 \text{ cN/tex}$, analizę wykonano przy długości początkowej równej 250 mm . Oszacowano następujące parametry:

- masa liniowa nitki wg. PN-EN ISO 2060:1997;
- siła zrywająca nitki wg. PN-EN ISO 2062:2010 Metoda A;
- wytrzymałość właściwa wg. PN-EN ISO 2062:2010 Metoda A;
- wydłużenie przy max sile wg. PN-EN ISO 2062:2010 Metoda A.

1.2.5. Analiza spektrofotometryczna (FTIR- ATR)

Jedną z technik umożliwiającą badanie struktury polimerów jest spektrofotometria w zakresie podczerwieni. Podczerwień obejmuje część widma elektromagnetycznego w zakresie $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Technika ta polega na oddziaływaniu promieniowania elektromagnetycznego na materię. Jeśli energia promieniowania odpowiada różnicy energii pomiędzy stanem podstawowym a stanem wzbudzonym cząsteczki, foton ulega absorpcji a cząsteczka przechodzi w stan wzbudzony o wyższej energii. Tę właśnie różnicę energii mierzy się w spektroskopii w podczerwieni, poprzez rejestrację spadku energii wiązki przechodzącej przez próbkę. Najpowszechniej stosuje się spektrometry IR z transformacją Fouriera, gdzie próbka jest naświetlana promieniowaniem z całego zakresu jednocześnie, a przy tym mniej energii jest tracone pomiędzy źródłem a detektorem. Dzięki temu rejestrowanie widm jest o wiele szybsze, a czułość pomiaru znacznie wyższa. Wykorzystując tę technikę można określić właściwości chemiczne materiału oraz obecne grupy funkcyjne. Spektroskopia FTIR znajduje zastosowanie m.in. w rejestracji złożonych widm polimerów i ich mieszanin, do analizowania nawet małych zmian strukturalnych w polimerach, do badania fizycznych i chemicznych zmian zachodzących w polimerach w funkcji czasu, badaniach konformacji łańcucha w fazie amorficznej, wyznaczania pasm pochodzących od obszarów krystalicznych i amorficznych [180-182].

Analizę spektralną włókien przeprowadzono metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera techniką ATR- osłabionego całkowitego odbicia (ang. Attenuated Total Reflection) przy użyciu spektrometru Nicolet iS50 (Thermo Scientific, USA). Metoda osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR) wykorzystuje zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia światła. Wiązka światła w tej analizie jest wprowadzana do przezroczystego dla podczerwieni materiału, o dużym współczynniku załamania światła (np. diamentu) i pada na jego wewnętrzną powierzchnię. Do zewnętrznej strony tej powierzchni w miejscu odbicia przyciśnięta jest badana próbka. Promieniowanie ulega zjawisku całkowitego wewnętrznego odbicia i nie wydostaje się z ośrodka, w którym się poruszało, ale jego energia może zostać zaabsorbowana przez próbkę znajdującą się po drugiej stronie. Następnie wiązka światła wyprowadzana jest z ośrodka, w którym nastąpiło całkowite wewnętrzne odbicie i możliwe jest zmierzenie jej intensywności oraz pomiar widma w podczerwieni. Zaletą techniki ATR jest możliwość pomiaru próbek w różnej formie (proszków, osadów z roztworów, naniesionej warstwy aerozoli, substancji lepkich lub woskowatych) bez specjalnego ich przygotowania [182].

Analizę wykonano w zakresie pomiarowym $4000-400\text{ cm}^{-1}$ z rozdzielczością $4,0\text{ cm}^{-1}$. Liczba skanów dla linii bazowej i zbierania widma wynosiła 32, zastosowano detektor DTGS ATR wyposażony w diament. Dokładność odczytu liczb falowych dla pasm charakterystycznych wynosiła $\pm 1\text{ cm}^{-1}$.

1.2.6. Analiza mikroskopowa (SEM)

Istotą mikroskopii skaningowej jest skanowanie powierzchni próbki nanometrową wiązką elektronów uformowaną przez układ elektrooptyczny mikroskopu. Źródłem swobodnych elektronów jest katoda. W układzie optycznym za pomocą soczewek są one formowane w wiązkę. Skokowy ruch wiązki uzyskiwany jest dzięki zastosowaniu elektromagnesów odchylających. Kondensor skupia ją i nakierowuje na preparat mikroskopowy. Obraz powstaje na skutek przetworzenia sygnału emitowanego przez elektrony na sygnał świetlny. Skaningowa mikroskopia elektronowa stanowi bardzo użyteczną technikę obrazowania mikrostruktur powierzchniowych [183-184].

Otrzymane włókna badano w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) Quanta 200 (W) firmy FEI (USA). Próbki były nanoszone na samoprzylepne krążki węglowe umieszczone na stoliku mikroskopowym a następnie napyłane cienką warstwą złota rzędu 20 nm w napyłarce próżniowej Q 150R S (Quorum Technologies, UK). Po napyleniu umieszczano próbki w komorze mikroskopu. Badania prowadzono w trybie próżniowym HiVac (wysoka próżnia) przy napięciu przyspieszającym wiązkę elektronów 10 kV. Zastosowano detektor ETD. Swobodna odległość robocza próbki wynosiła WD=9,2 mm.

1.2.7. Analiza rentgenowska (WAXD)

Metoda WAXD (Wide Angle X-ray Diffraction), czyli Szerokokątna Dyfrakcja Rentgenowska, to technika wykorzystywana do analizy struktury krystalicznej materiałów. Metoda ta polega na rozpraszaniu promieni rentgenowskich na próbce, co pozwala na uzyskanie informacji na temat rozmieszczenia atomów wewnętrznej struktury badanego materiału. Analiza może dostarczyć informacji na temat rodzaju materiału, jego struktury krystalicznej, stopnia uporządkowania, stresów wewnętrznych, a także innych parametrów związanych z materiałem [185-186].

Struktura krystaliczna włókien została scharakteryzowana przy użyciu dyfraktometru X'Pert PRO (PANalytical, Holandia). Wzory dyfrakcyjne sproszkowanych próbek zarejestrowano w zakresie kątów 2θ : 5° - 60° przy użyciu źródła promieniowania rentgenowskiego $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ nm) i następujących parametrów lampy: napięcie przyspieszające 40 kV, gęstość prądu anodowego 30 mA.

1.2.8. Badanie degradacji

Badanie degradacji *in vitro* wykonano w płynie Ringera w temperaturze 37 ± 1 °C. Skład elektrolitowy płynu Ringera odpowiada składowi płynu zewnątrzkomórkowego i stosowany jest przede wszystkim w leczeniu zaburzeń elektrolitowych oraz w sytuacjach zaburzonej równowagi kwasowo-zasadowej w organizmie człowieka. Płyn Ringera został wybrany jako medium aby sprawdzić degradację prób w płynie odpowiadającym biologicznemu środowisku dla użytkowania wyrobów medycznych.

Do badania degradacji zastosowano 1m włókien oraz 100 cm³ płynu Ringera, ilość ta swobodnie zakryła badane próby. Degradację przeprowadzono w komorze symulacji warunków temperaturowych MK53 firmy Binder (Niemcy) w funkcji czasu w kolbach Erlenmeyera. Następnie próby były płukane dwukrotnie w wodzie do wstrzykiwań Firmy Fresenius (PL) i osuszane wstępnie w czasie 48h w temperaturze otoczenia $\sim 23^{\circ}\text{C}$. Następnie próby były dosuszane w suszarce próżniowej firmy Binder (Niemcy) w temperaturze 35°C w czasie 48h. Badania wykonano w oparciu o metodykę PN-EN ISO 10993-12 „Biologiczna ocena wyrobów medycznych Część 12: Przygotowanie próbki i materiały odniesienia”, PN-EN ISO 10993-13 „Biologiczna ocena wyrobów medycznych Część 13: Identyfikacji i oznaczenie ilościowe produktów degradacji wyrobów medycznych z polimerów”.

1.2.9. Badanie biodegradacji

Wytworzoną w ramach pracy włókna poddano badaniom biodegradacji w środowisku kompostu. Rozpoczęcie badań podatności na rozkład mikrobiologiczny w warunkach tlenowych było poprzedzone scharakteryzowaniem podłoża badawczego (kompostu) pod względem ogólnej liczby drobnoustrojów (aktywność biologiczna). W badaniach wykorzystano podłoże charakteryzujące się wilgotnością w przedziale od 40 do 65% oraz aktywnością biologiczną nie mniejszą niż 106 cfu.

Proces biodegradacji badanych materiałów w zadanej temperaturze (58°C) prowadzono przez okres maksymalnie 24 tygodni. W tym czasie oznaczano ubytek masy badanej próby w wyznaczonych czasookresach. Badanie wykonano zgodnie z metodyką własną Laboratorium Mikrobiologii i Biodegradacji Łukasiewicz-ŁIT. W badaniach wykorzystano reaktory wypełnione podłożem badawczym, w których umieszczono testowane próby. Reaktory badawcze wypełniono inokulum wraz z badanymi próbkami i umieszczono w komorze cieplnej, umożliwiającej kontrolę i utrzymanie zadanych parametrów środowiskowych (temperatura, wilgotność). Dla badanego materiału biodegradacja wyrażona w procentach powinna wynosić co najmniej 90% wg. PN-EN 13432:2002 „Opakowania -Wymagania dotyczące opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie i biodegradację - Program badań

i kryteria oceny do ostatecznej akceptacji opakowań” i PN-EN 14995:2009 „Tworzywa sztuczne - Ocena zdolności do kompostowania - Program badania i specyfikacja”.

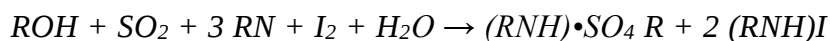
1.2.10. Badania czystości chemicznej

Włókna poddano ekstrakcji symulującej użycie zgodnie z normą PN-EN ISO 10993-12:2012 „Biologiczna ocena wyrobów medycznych - Część 12: Przygotowanie próbki i materiały odniesienia. Do badań wykorzystano jako ekstrahent wodę do wstrzykiwań Firmy Fresenius (PL). Do oznaczeń zastosowano znormalizowane proporcje ekstrakcji zgodnie z normą 0,1g materiału na 1cm³ ekstrahenta. Ekstrakcję symulującą użycie przeprowadzono w kolbach Erlenmayera w temperaturze 37±1 °C w czasie 72±2 h. Proces prowadzono w termostatowej łaźni wodnej z wytrząsaniem SW 23 firmy Julabo (Niemcy) (parametry wytrząsania - 150 r.p.m.). Przygotowano 2 ekstrakty z badanych prób w warunkach symulujących użycie i wykonano:

- ocenę organoleptyczną: barwa, zapach wg metodyki podanej w FP VII (2005), t. I.;
- wyznaczanie odczynu pH wg PN-EN ISO 3071:2007. „Tekstylnia. Oznaczanie pH ekstraktów wodnych”;
- oznaczenie zawartości środków pianotwórczych na podstawie metodyki zamieszczonej w normie PN-P-04781/14:1989 „Wyroby opatrunkowe włókiennicze. Wyznaczanie środków pianotwórczych”;
- oznaczenie maksimum absorpcji promieniowania w nadfiolecie na podstawie metodyki zamieszczonej w normie PN-P-04990;1989 „Działanie artykuły medyczne. Oznaczanie maksimum absorpcji promieniowania w nadfiolecie”;
- oznaczenie zawartości jonów metali ciężkich metodą AAS. Wykorzystano tym celu spektrometr ContrAA® 700 (Analytic Jena, Niemcy). Metoda polegała na rozpyleniu badanej próbki w postaci roztworu, Powstały w ten sposób aerozol doprowadzono do płomienia, wytworzonego do ściśle określonego gazu dla analizowanego pierwiastka. Na wzbudzone atomy nakierowano monochromatyczną wiązkę światła o długości fali odpowiadającej wzbudzonym atomom oznaczanego pierwiastka. Zasada metody opiera się na pomiarze ubytku promieniowania przechodzącego przez płomień, spowodowanego absorpcją przez swobodne atomy oznaczanego pierwiastka. Ubytek promieniowania jest proporcjonalny do liczby wolnych atomów, które są proporcjonalnie związane ze stężeniem roztworu.

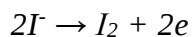
1.2.11. Oznaczenie wody w polimerze metodą kulometryczną

Oznaczanie wody w polimerze wyznaczono z wykorzystaniem kulometru Mettler Toledo (Szwajcaria). W kulometrycznym oznaczaniu wody wykorzystuje się standardowe równanie dla reakcji Karla Fischera:



Równanie 2. Równanie reakcji Karla-Fischera

W kulometrii jod jest generowany elektrochemicznie przez anodowe utlenianie jodku w celi kulometrycznej zgodnie z następującą reakcją półówkową:

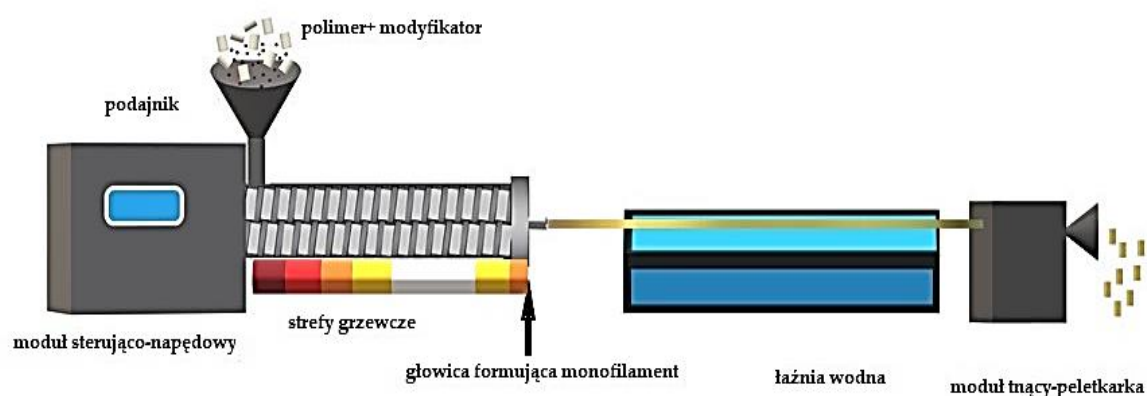


Równanie 3. Reakcja utleniania jodku

Generowanie jodu odbywa się na elektrodzie generującej w szklanej celi miareczkowej. Elektroda generująca znajduje się w pobliżu elektrody pomiarowej, dwuigłowej elektrody platynowej, której zadaniem jest monitorowanie potencjału roztworu próbki techniką woltametryczną w trakcie trwającego miareczkowania kulometrycznego. Klasyczna celda kulometryczna składa się z dwóch części, komory anody i komory katody. Obie części oddziela od siebie diafragma. W komorze anody znajduje się elektrolit Karla Fischera umożliwiający zajście procesu utlenienia. W anolicie następuje generowanie jodu po przyłożeniu do elektrody napięcia powodującego przepływ prądu. Anolit zawiera dwutlenek siarki, imidazol i sole jodu. Jako rozpuszczalnik stosowany jest metanol lub etanol. W komorze katody znajduje się katolit umożliwiający zajście całej reakcji elektrochemicznej. Ilość wody zmiareczkowanej techniką kulometryczną jest proporcjonalna do ilości ładunku elektrycznego, wyrażonego w kulombach, użytego do wygenerowania jodu. Po przereagowaniu całej ilości wody obecnej w próbce z jodem w miareczkowanym roztworze/anolicie pojawia się wolny jod. Miareczkowanie Karla Fischera ulega przerwaniu w momencie wykrycia w celi miareczkowej nadmiaru jodu. Aparat wyposażony jest w piec, w którym następuje wygrzewanie próby w odpowiedniej temperaturze a następnie prąd azotu do którego podłączony jest aparat przenosi uwolnione cząsteczki wody do naczynia pomiarowego. Metoda ta jest bardzo dokładna ponieważ umożliwia oznaczenie zawartości wody na poziomie ppm. Analizę poddano polimery w formie granulatów przed procesami przetwórczymi.

1.3. Modyfikacja polilaktydu

Proces modyfikacji polimeru prowadzono za pomocą metody ekstruzji przy użyciu wylączarki dwuślimakowej firmy Zamak (PL) (**Schemat 6**). Wylączarka przeznaczona jest do przetwarzania materiałów termoplastycznych i kompozytowych z minimalną ilością wsadu rzędu ok. 25 cm³. Układ dwóch ślimaków segmentowych pracujących wspólnie zapewnia jednolite mieszanie składników i dopasowanie charakterystyk stref roboczych do przetwarzanych materiałów. Urządzenie posiada innowacyjny napęd ślimaków pozwalający na przetwarzanie tworzywa o wysokich oporach wylączania. Układ plastyfikujący zapewnia jednolite i intensywne mieszanie materiałów polimerowych, gwarantując uzyskanie jakościowo dobrego wyrobu. Rolą wylączarki jest nie tylko stopienie, ale także homogenizacja surowca. Blendy polimerowe otrzymano w wyniku mechanicznego mieszania w stanie plastycznym w wylączarce dwuślimakowej wyposażonej w jednaście stref grzewczych pracujących w zakresie temperatur 150- 220°C dla małych cząsteczkowych związków estrowych i 160- 220°C dla kopoliestru. Wylączanie przeprowadzono przy prędkości ślimaków 150 obr/min i momencie skręcającym w zakresie 0,5-2,0 Nm. Zastosowano głowicę do formowania monofilamentu. Do przetłaczania przygotowano mieszkankę polimeru PLA 6201D (Nature Works, USA) oraz modyfikatora o określonym stężeniu wagowym, którą wprowadzano porcjami do podajnika urządzenia, w początkowej strefie ekstrudera. Po wylóczeniu monofilament był schładzany w wodzie (~36°C) a następnie cięty na bioregranulat, który był pierwotnie suszony w temperaturze otoczenia ~23 °C (48h), a następnie w czasie 48h w suszarce próżniowej firmy Binder (Niemcy) w temperaturze ~35°C pod zmniejszonym ciśnieniem (20 hPa).



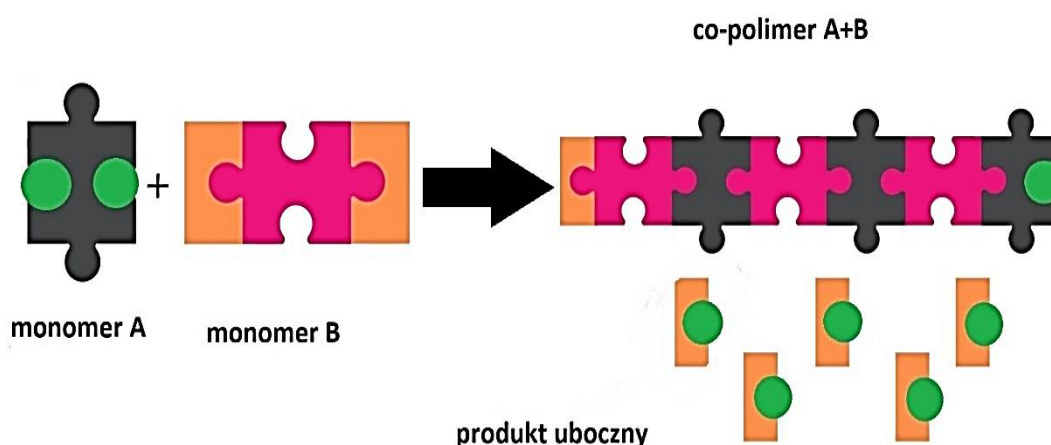
Schemat 6. Proces modyfikacji poli(kwasu mlekowego) (opracowanie własne)

Efektywne usunięcie wody jest warunkiem koniecznym do przeprowadzenia procesu przedzenia ze stopu. Obecność wody mogłaby zakłócić proces i strukturę włókna. Dla wszystkich bioregranulatów oznaczono zawartość wody poniżej 10 ppm metodą kulometryczną. Następnie bioregranulaty zostały poddane badaniom reologicznym, termicznym w celu określenia ich charakterystyki.

1.4. Synteza kopoliestru alifatyczno-aromatycznego

Syntezę przeprowadzano w reaktorze do polikondensacji w stopie firmy Fourné (Niemcy) o objętości 30 dm³, wykonanym ze stali kwasoodpornej zaopatrzonym w mieszadło oraz płaszcz grzejny ogrzewany dowthermem. W skład urządzenia wchodzi mieszadło oraz zbiornik dowthermu, który wyposażony jest w grzałkę elektryczną, pompę i chłodnicę wodną. Układ regulacyjny SCADA umożliwia powtarzalność kontrolowanych parametrów procesu, a układ chłodnic umożliwia prowadzenie procesów wymiany estrowej i polikondensacji. Syntezę kopoliestru (IBPE oraz oligo IBPE) prowadzono w dwóch etapach (**Schemat 7**):

- wymiana estrowa;
- proces polikondensacji.



Schemat 7. Mechanizm polikondensacji wg. <https://polymex.fr/polymers/> z dnia 12.10.23 r.

Podczas wymiany estrowej nastąpiło przeestryfikowanie estru dimetylowego kwasu tereftalowego oraz mieszaniny estrów dimetylowych alifatycznych kwasów dikarboksylowych z 1,4 butandiolem. Proces wymiany estrowej prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 165- 225°C w obecności tetrabutylortotytanianu jako katalizatora. W trakcie reakcji odprowadzano wydzielający się produkt uboczny- alkohol metylowy. W procesie polikondensacji wstępnej oddestylowano nadmiar 1,4-butandiolu. Proces polikondensacji wstępnej prowadzono pod ciśnieniem od atmosferycznego do około 2 mmHg. Następnie reakcja przebiegała w temperaturze ok. 240-250 °C wobec katalizatora pod próżnią rzędu 0,4 mmHg. Stosowanym środkiem zarodkującym była zawiesina węgla sodu w 1,4 butandiolu. Kończącym etapem było wytłaczanie polimeru w stanie stopionym w postaci taśmy do wody i po wykrystalizowaniu przetwarzanie na granulę.

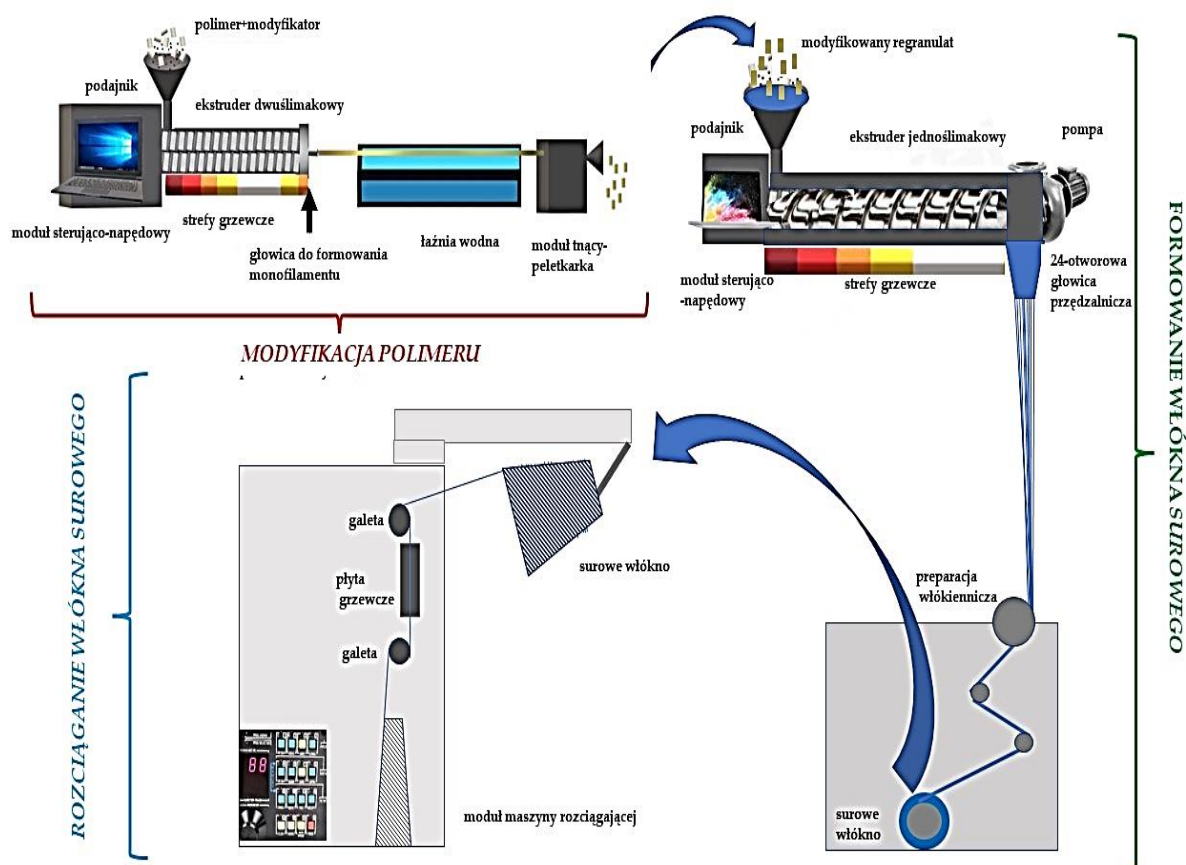
Synteza oligoIBPE prowadzono w tych samych warunkach i czasie tylko przy zmniejszonej ilości 1,4 butandiolu (połowa ilości w porównaniu do syntezy standardowej). W wyniku syntezy uzyskano dwa rodzaje polimeru różniącego się wagowo średnią masą molową (**Tabela 6**).

Tabela 6. Charakterystyka zsyntetyzowanych kopoliestrów

prameter	IBPE	oligoIBPE
M_w , g/mol vel PS	85 400	37 200
T_g , °C	-27,7	-30,0
T_m , °C	113,0	122,0

1.5. Przędzenie włókien z polilaktudu

W pracy opracowano optymalne warunki procesów przetwórczych, które pozwalały przeprowadzić przędzenie bez zakłóceń urządzeń przetwórczych (**Schemat 8**). Parametry były ustawiane na tzw. „biegu maszyny” tak aby uzyskać uformowane, jednorodne materiały. W pierwszym etapie zastosowano parametry przetwórcze dla bazowych materiałów zgodnie z zaleceniami producenta. Dla modyfikowanych bioregranulików w oparciu o uzyskane wartości parametrów, takich jak: współczynnik płynięcia stopu (MFR), temperatura topnienia (T_m), temperatura zeszklenia (T_g), ustalono wstępne warunki przetwórcze, które były korygowane w trakcie procesów. Podczas procesów prowadzono monitoring urządzeń i parametrów oraz materiału, co pozwalało na wprowadzanie korekt.



Schemat 8. Proces otrzymywania włókna metodą przędzenia ze stopu (opracowanie własne)

Formowanie włókien metodą stopową przeprowadzono w dwuetapowym procesie. W pierwszym etapie zwanym przędzeniem, wytwarzane było włókno surowe, w drugim etapie przeprowadzono proces rozciągania w wyniku którego wytwarzane było włókno właściwe. Pierwszy etap wykonano wykorzystując doświadczalną przędzarkę wyposażoną w ekstruder firmy Bargman (Niemcy) (D=20mm, L/D=20). Głowica przędzalnicza wyposażona była w pompę o wydajności 1,2 cm³/obrót, komorę bocznego nadmuchu powietrza oraz odbieralkę galetową konstrukcji Łukasiewicz- ŁIT z aparatem nawojowym firmy Neumag (Niemcy), z regulacją szybkości odbioru włókna w zakresie 500- 1300 m/min. W procesie formowania stopiony polimer dozowano za pomocą pompki zębatej, filtrując przez zestaw siatek metalowych i złożę piasku krzemowego (korundu). Następnie przetłaczano go przez zestaw przędzalniczy składający się z filii 24-otworowej o średnicy kanałika 0,3 mm i długości 1,0 mm. Formujące się włókno chłodzono za pomocą nawiewu powietrza w kanele przędzalniczym. W kolejnym etapie наносzono preparację przędzalniczą i odbierano włókno. Podstawowymi parametrami procesu była temperatura i wydajność wytłaczania, wymiary i ilość kanałików filii, prędkość odbioru włókna, długość drogi przędzenia, warunki chłodzenia. Przed procesem przędzenia polimer i bioregranulaty były suszone w temperaturze 35°C w czasie 48 godzin w suszarce próżniowej Binder (Niemcy) pod zmniejszonym ciśnieniem w celu efektywnego usunięcia wody. Zawartość wody w próbach oznaczono poniżej 10 ppm metodą kulometryczną. Wartości optymalne procesu przędzenia ze stopu przedstawiono w **tabeli 7**. W procesie przędzenia wytworzono włókno surowe, które następnie poddano procesowi rozciągania.

Tabela 7. Parametry procesu przędzenia

próba	temperatura wytłaczania, °C		wydajność wytłaczania		Ciśnienie, bar	
	strefa ekstrudera (±5°C)	głowica (±3°C)	g/min	obr/min	P ₁ (±2)	P ₂ (±2)
PLA bazowy	180-220	230	27,5	10	60±2	30
PLA + 5% i 7 % wag. modyfikatorów małowcząsteczkowych	140-180	190	28,5	20	53	45
PLA +10%wag. oligo IBPE	115-180	190	24,0	18	68	75
PLA + 5%wag. IBPE	140-180	190	27,7	20	53	60

P₁-ciśnienie na filierze przędzalniczej, P₂ -ciśnienie przed pompą

W drugim etapie surowe włókna były rozciągane z określoną krotnością. Proces wykonano stosując rozciągarko-skrętkarkę firmy Bargmag typ SZ-16 (segment maszyny przemysłowej, Niemcy). Maszyna umożliwiła wykonie rozciągania dwustrefowego na ogrzewanej galecie i płycie grzejnej z odbiorem wrzecionowym. W trakcie procesu ustalano i zmieniano warunki, tak aby proces przebiegał bez zakłóceń np.: zrywanie włókna, uzyskiwanie matowego włókna, przyklejanie się do elementów grzewczych. Opracowane zostały optymalne warunki procesu (**Tabela 8**). W tym procesie przebiegało porządkowanie struktury włókna tzw. orientacja wtórna makrocząsteczek i krystalitów. W wyniku tego nastąpiła poprawa właściwości mechanicznych włókien, przede wszystkim ich wytrzymałości. Proces rozciągania zwiększa krystaliczność polimeru. Również temperatura tego etapu była ważnym czynnikiem ponieważ spowodowała, że molekuly polimeru we włóknie efektywnie ulegały prostowaniu i rozkłębianiu co skutkowało zwiększeniem formowania się fazy krystalicznej odpowiedzialnej za wytrzymałość włókna. Dodatkowe zastosowanie grzania na płytach i galetach podczas rozciągania stabilizowało sieć krystaliczną. Standardowo poszukuje się maksymalnych wartości tego etapu w celu uzyskania włókien o dużej wytrzymałości, ponieważ im wyższa wartość krotności rozciągu i wyższa temperatura tego procesu tym efektywniej zachodzi krystalizacji wtórna. Jeżeli potrzebne są włókna o niższej wytrzymałości można sterować parametrami, aby uzyskać pożądany materiał [109], [187].

Tabela 8. Parametry procesu rozciągania

Próba	krotność rozciągu			temp., °C		naprężenia odbioru, G	rodzaj nawoju	obroty wrzeciona, min ⁻¹ ×10 ³
	I strefa R ₁	II strefa R ₂	R _c	galeta	płyta			
PLA bazowy	1,01	3,32	3,35	70	120	~7	5	6 800 (62%)
PLA bazowy	1,01	3,83	3,86	80	120	~7	5	6 800 (62%)
PLA +5% i7% wag. modyfikatorów Małocząsteczkowych	1,01	3,21	3,28	70	120	~10	5	6 600 (60%)
	1,01	2,78	2,80	70	120	~10	5	6 848 (62%)
PLA +5% wag. oligo IBPE	1,01	3,21	3,28	70	120	~9	5	7 280 (66%)
	1,01	2,78	2,80	70	120	~10	5	6 600 (60%)
PLA + 10% wag. IBPE	1,01	3,21	3,28	70	120	~10	5	6 600 (60%)
	1,01	2,78	2,80	70	120	~10	5	6 848 (62%)

W wyniku procesu przędzenia i rozciągania uzyskano z czterech wybranych modyfikatorów (TEC, ADO, IBPE, oligoIBPE) włókna o zmiennej zawartości modyfikatora w dwóch rodzajach krotności rozciągów (Rc) równym 2,80 oraz 3,28 oraz włókna bazowe o Rc-3,35. W trakcie procesu opracowano optymalne warunki technologiczne przędzenia i rozciągania. Zastosowanie modyfikatorów obniżyło wartość temperatury głowicy przędzalniczej o 40°C. Również w całym zakresie ekstrudera dla modyfikowanych prób konieczne było obniżenie temperatury. W wyniku przędzenia nie udało się uzyskać włókien z małocząsteczkowymi estrowymi związkami w stężeniu powyżej 10% wag. ponieważ układ plastyfikujący ekstrudera nie umożliwiał właściwego dozowania granulatu. W trakcie przędzenia ekstruder nie przetłaczał materiału do układu filerowego, modyfikowane próby powodowały ślizganie głowicy i utratę ciśnienia. Dla zawartości 10% wag. IBPE również nie udało się otrzymać włókna, ponieważ materiał nie wykazywał właściwości włóknotwórczych, nie następowało formowanie się włókien poniżej filiiery.

Oznaczenie opracowanych włókien:

- włókna bazowe- z czystego PLA Rc-3,35;
- włókna z dodatkiem TEC w stężeniu 5 i 7 %wag., zastosowano dwie krotności rozciągu 2,80 i 3,28;
- włókna z dodatkiem ADO w stężeniu 5 i 7% wag., zastosowano dwie krotności rozciągu 2,80 i 3,28;
- włókna z dodatkiem IBPE w stężeniu 5% wag., zastosowano dwie krotności rozciągu 2,80 i 3,28;
- włókna z dodatkiem oligoIBPE w stężeniu 10% wag., zastosowano dwie krotności rozciągu 2,80 i 3,28.

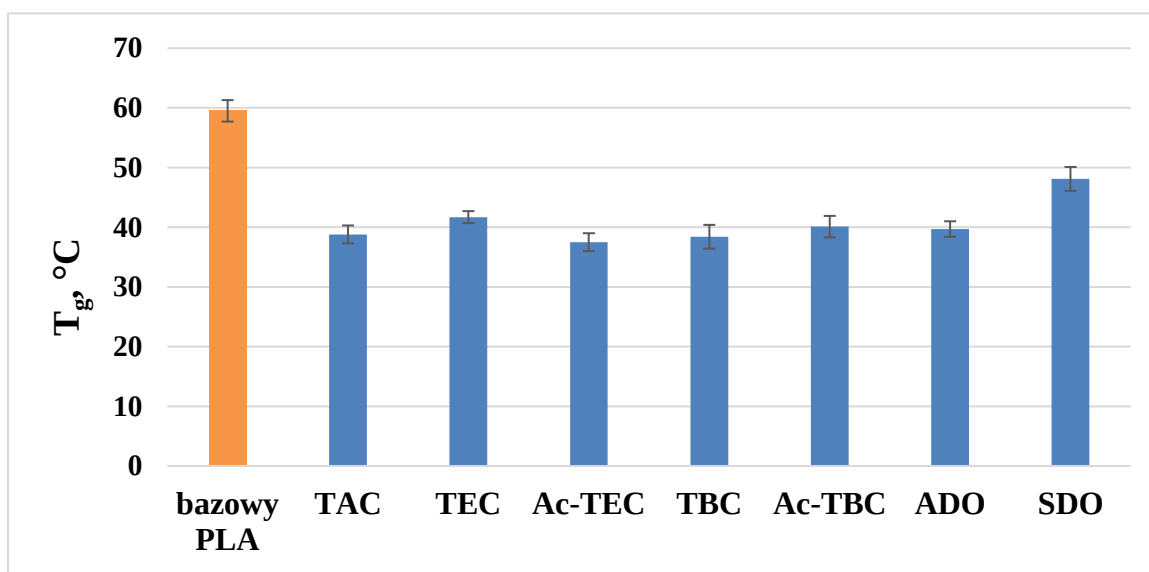
2. Wyniki i Dyskusja

2.1. Analiza modyfikowanych bioregranulatów polilaktydu

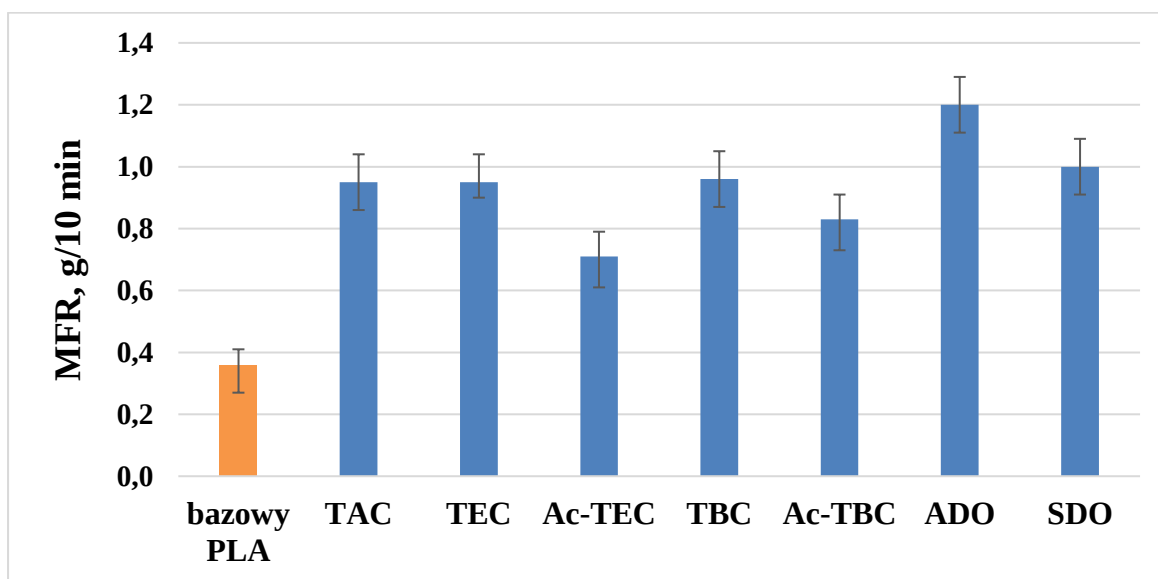
2.1.1. Analiza wpływu małowcząsteczkowych modyfikatorów

W pierwszym etapie modyfikacji polilaktydu wytworzono bioregranulaty o 10% wag. stężeniu modyfikatorów w masie polimeru. Następnie dla bioregranulatów wykonano analizę współczynnika płynięcia stopu (MFR) w temperaturze 180°C i analizę termiczną. Przeprowadzono również badania mechaniczne dla żyłek o średnicy 0,5 mm uzyskanych z plastomeru, w celu wstępnej oceny wpływu modyfikatorów na właściwości polimeru. Wyniki zaprezentowano na **rysunkach 17-20**. Wybrano kluczowe parametry, które zgodnie z teorią plastyfikacji- wolnej objętości, będą wskazywały na uplastycznienie materiału. Dla wszystkich zmodyfikowanych próbek wartość temperatury zeszklenia (T_g) w drugim ogrzewaniu została przesunięta w kierunku niższych wartości o około 20°C zgodnie z teorią wolnej objętości (**Schemat 3**) (**Rysunek 17**). Zaobserwowano również istotne zmiany wartości współczynnika płynięcia stopu (**Rysunek 18**). Wartość MFR po modyfikacji została przesunięta w kierunku wyższych wartości. Zaobserwowano pojedynczą temperaturę zeszklenia dla wszystkich modyfikowanych bioregranulatów (jedna wartość T_g), co świadczy o dobrej mieszalności składników przygotowanych blend.

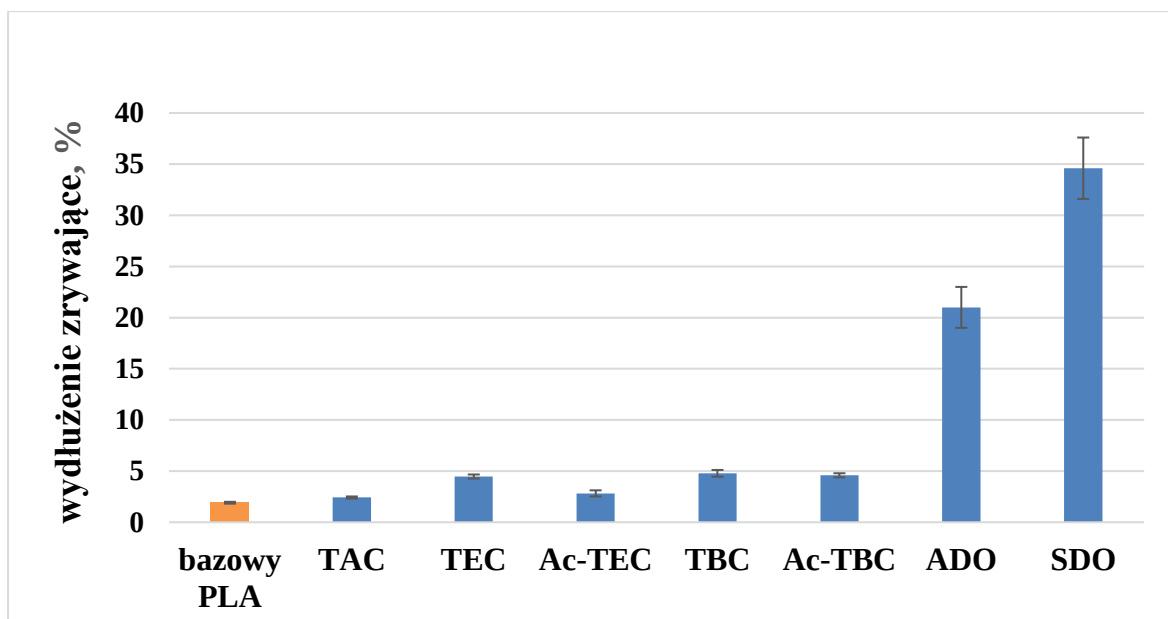
Zaobserwowano, że dla wszystkich zmodyfikowanych próbek znacznie wzrosło wydłużenie przy zerwaniu (**Rysunek 19**). Wzrost wydłużenia przy zerwaniu wskazuje na wpływ zastosowanych plastyfikatorów na łańcuchy polimerowe poprzez zmniejszenie oddziaływań międzycząsteczkowych w polimerze. Zastosowanie cytrynianu trietylu (TEC) i cytrynianu tributylu (TBC) spowodowało zmianę o ponad 130% w stosunku do PLA bazowego, natomiast dla adypinianu bis (2-etyloheksylu) (ADO) i sebacynianu bis (2-etyloheksylu) (SDO) kolejno 1000 i 1700% (**Rysunek 19**). Wyznaczono również moduł Younga, który jest jedną z podstawowych właściwości charakteryzujących dany materiał. Jest to współczynnik proporcjonalności pomiędzy naprężeniem normalnym a wydłużeniem (**Rysunek 20**). Dla zmodyfikowanych próbek zaobserwowano niższe wartości modułu Younga w porównaniu do bazowej próbki PLA z wyjątkiem próby z cytrynianem acetylo-trietylowym (Ac-TEC). Najniższe wartości wynoszące ok. 172 cN/tex odnotowano dla próbki modyfikowanej TBC i jego acetylowaną formą (spadek o ok. 30%) oraz ADO i SDO. Modyfikacja PLA cytrynianem trietylu, i trioctanem glicerolu również obniżyła wartość modułów Younga. Oznacza to, że próbki są bardziej elastyczne i łatwo ulegają rozciąganiu (odkształceniu), co jest również widoczne w wartościach wydłużenia przy zerwaniu. W przypadku trioctanu glicerolu (najmniejsza cząsteczka) uzyskano znaczny spadek wartości T_g i wzrost MFR, ale nie przełożyło się to na zmianę właściwości fizyko-mechanicznych. Wydłużenie przy zerwaniu nieznacznie wzrosło, a moduł Younga zmniejszył się tylko o 17%.



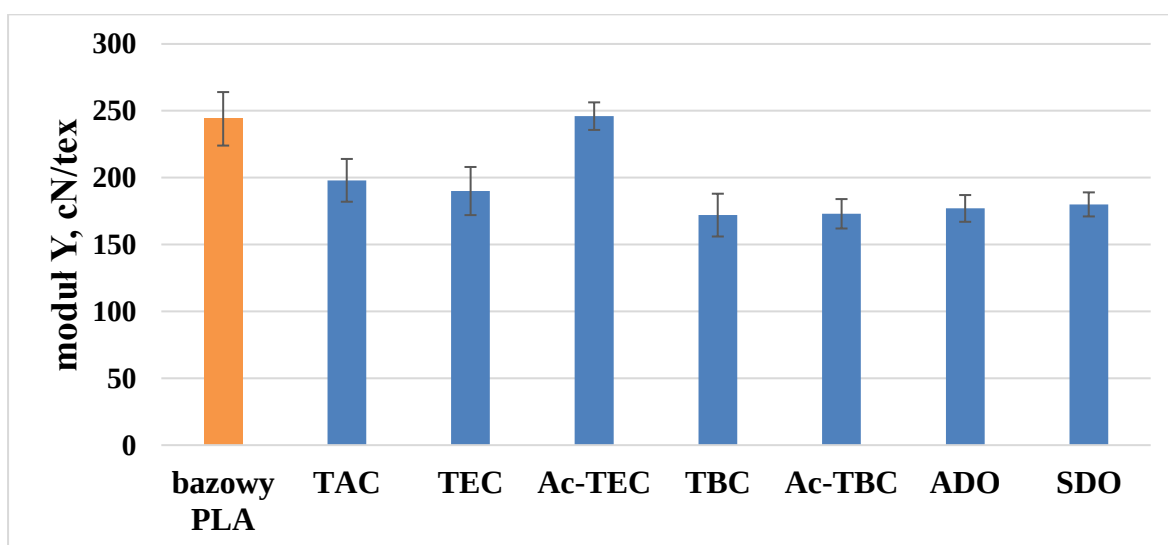
Rysunek 17. Wpływ modyfikatorów na temperaturę zeszklenia



Rysunek 18. Wpływ modyfikatorów na masowy współczynnik płynięcia stopu



Rysunek 19. Wpływ modyfikatorów na wartość wydłużenia przy zerwaniu



Rysunek 20. Wpływ modyfikatorów na wartość modułu Younga

Dodatkowa grupa acetylowa w cytrynianach (Ac-TEC i Ac-TBC) nie miała istotnego wpływu na wartość MFR i T_g w odniesieniu do nieacetylowanych form. Dla acetylowanego cytrynianu tributylu (Ac-TBC) uzyskano podobne właściwości fizyko-mechaniczne jak dla formy nieacetylowanej. Dla acetylowanego cytrynianu trietylu (Ac-TEC) uzyskano gorsze właściwości fizyko-mechaniczne (wydłużenie przy zerwaniu i moduł Younga) niż dla nieacetylowanej formy.

Literatura różnie wskazuje czy acetylowane formy cytrynianów bardziej wpływają na plastyfikacji PLA. W pracy Shirai i współ. zaprezentowano, że dla foli PLA z 1% wag.TBC uzyskano wydłużenie 103% natomiast dla acetylowanej formy 86% [18]. W podobnych badania na foliach z PLA z dodatkiem TEC i acetylowanej formy TBC zaobserwowano niewielkie różnic w wartości T_g i MFR. Przykładowo dla 10% TEC temperatura zeszklenia wynosiła 41,20°C a MFR 10g/10 min natomiast temperatura zeszklenia acetylowanej formy Ac-TBC wynosiła 44,22°C a MFR 11g/10 min. Niestety porównywane były inne związki i trudno z tych badań wywnioskować o wpływie dodatkowej grupy acetylowej. Natomiast wg. ich pracy większa cząsteczka Ac-TBC wykazywała lepszy efekt plastyfikujący PLA [19-20]. Niewiele jest badań wskazujących czy acetylacja cytrynianów jest korzystniejsza. Jedną z takich publikacji jest praca Ljungberg i współ [21]. Zaobserwowano niewielką różnicę rzędu 3°C w temperaturze zeszklenia na korzyść formy nieacetylowanej. Natomiast zabrakło w ich pracy odchylenia wyniku a tym samym istotność różnic T_g . W tej pracy skupiono się na trioctanie glicerolu, dla którego wzrost stężenie powodował obniżenie temperatury zeszklenia i modułu stratności. Natomiast w pracy zabrakło badań reologicznych i molekularnych [21]. Bada przeprowadzone przez Tanrattanakul i współ. na arkuszach o grubości 2 mm z biologicznego elastomeru termoplastycznego (TPE) zawierające kauczuk naturalny (60%wag.) i poli(kwas mlekowy) (40%) z wykorzystaniem do plastyfikacji m.in. TBC i jego acetylowanej formy, wskazały na przewagę acetylowanej formy [89]. Natomiast w badaniach Labrecque i współ. brak jest możliwości stwierdzenia czy acetylacja była korzystna dla PLA. Dla nieacetylowanej cząsteczki TEC i acetylowanej TBC uzyskano lepsze wydłużenie [12]. Dlatego też, przeprowadzono badania w celu jednoznacznego stwierdzenia, która forma cytrynianów będzie korzystniejsza dla efektu plastyfikacji polimeru. Na podstawie powyższych badań do dalszych prac, mających na celu określenie zależności pomiędzy różnymi parametrami a stężeniem modyfikatora wykorzystano nieacetylowane formy cytrynianów TEC i TBC, ponieważ w przeprowadzonych badaniach nie zaobserwowano istotnych różnic.

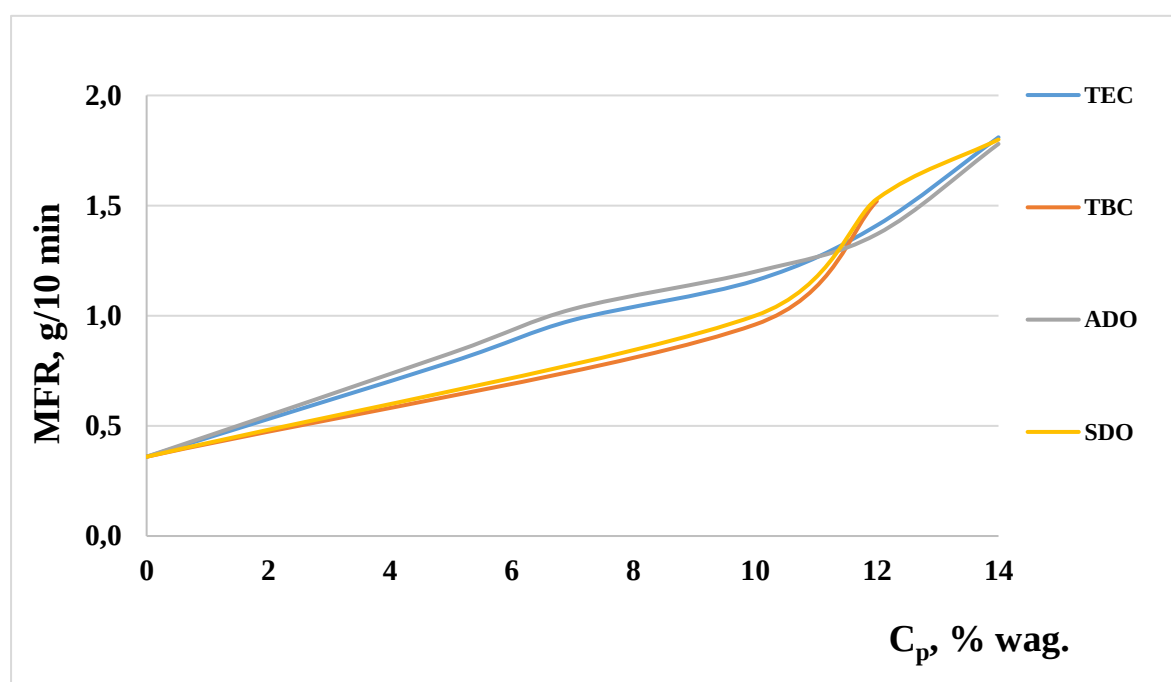
Wnioski:

- Zastosowane modyfikatory wpływają na obniżenie wzajemnego oddziaływania łańcuchów polimerowych PLA.
- Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że TAC jest zbyt małą cząsteczką, aby skutecznie modyfikować PLA.
- Dodatkowa grupa acetylowa w cytrynianach (Ac-TEC i Ac-TBC) nie miała istotnego wpływu na wartość MFR i T_g . Cząsteczki mają podobną rozgałęzioną budowę a tym samym objętość hydrodynamiczną, co nie wpływa istotnie na zmianę właściwości polimeru.
- Cząsteczki związków cytrynianów mają budowę rozgałęzioną natomiast ADO i SDO budowę liniową, a elementy rozgałęzione są na końcach struktury. Związki ADO i SDO, których budowa jest linowo- rozgałęziona efektywniej wpłynęły na obniżenie oddziaływań w łańcuchu polimerowym. Potwierdzają to przeprowadzone analizy.

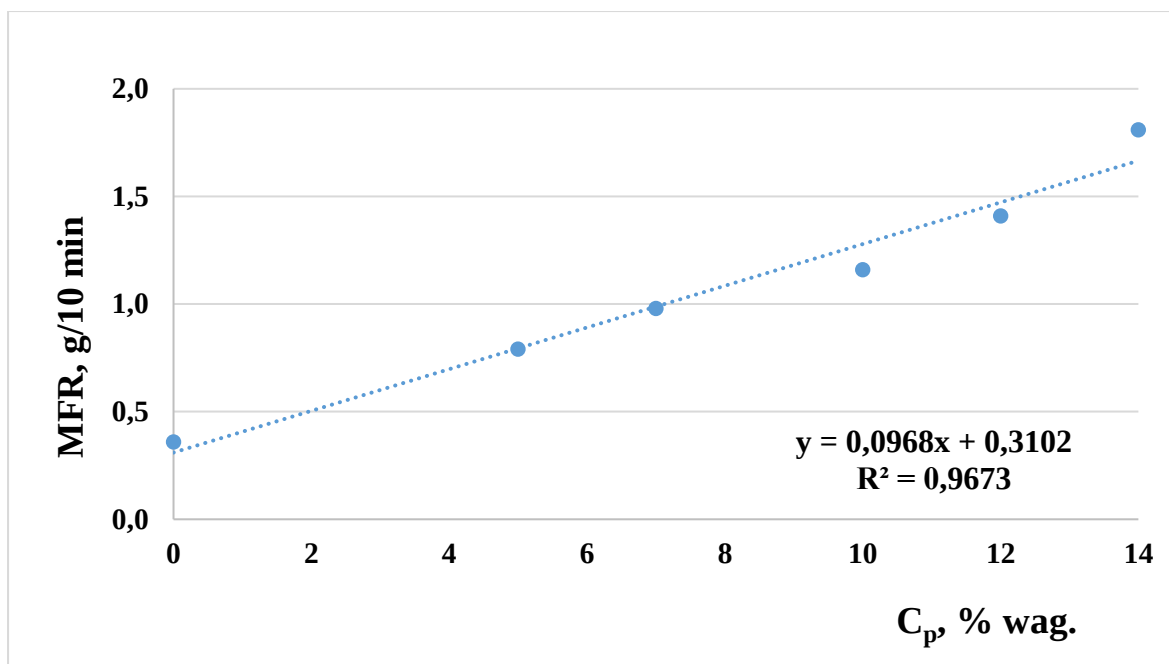
2.1.2. Wpływ stężenia modyfikatorów małowcząsteczkowych

Proces modyfikacji PLA przeprowadzono w zakresie stężenia modyfikatora 5- 14% wag. Badania nie obejmowały bioregranulatu z trioctanen glicerolu, ponieważ nie zaobserwowano efektywnego wpływu na właściwości polimeru. Celem prac było określenie zależności pomiędzy stężeniem modyfikatora a temperaturą zeszklenia i współczynnikiem płynięcia stopu.

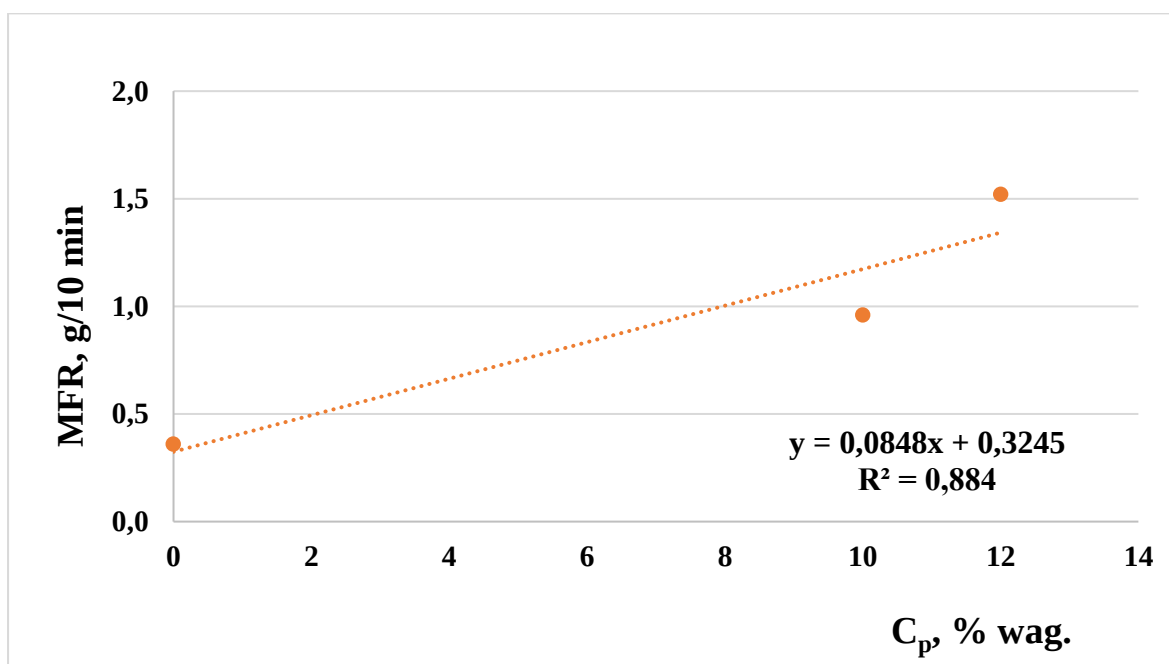
Dla bioregranulatów wykonano analizę reologiczną w celu oznaczenia współczynnika płynięcia stopu (MFR) w temperaturze 180°C (**Rysunek 21**). Dla polimeru bazowego wartość współczynnika MFR wynosiła 0,36 g/10 min. Dodatek modyfikatorów w ilości 5% wag. spowodował dwukrotny wzrost wartości MFR. Dla modyfikowanych biogranulatów sporządzono wykresy funkcji i dopasowano rodzaj korzystając z funkcji „linia terendu” w programie Excel (**Rysunki 22-25**). Uzyskano liniową zależność wartości MFR od stężenia modyfikatora (C_p , % wag). Wyznaczono wartości funkcji liniowej i współczynnik determinacji R^2 .



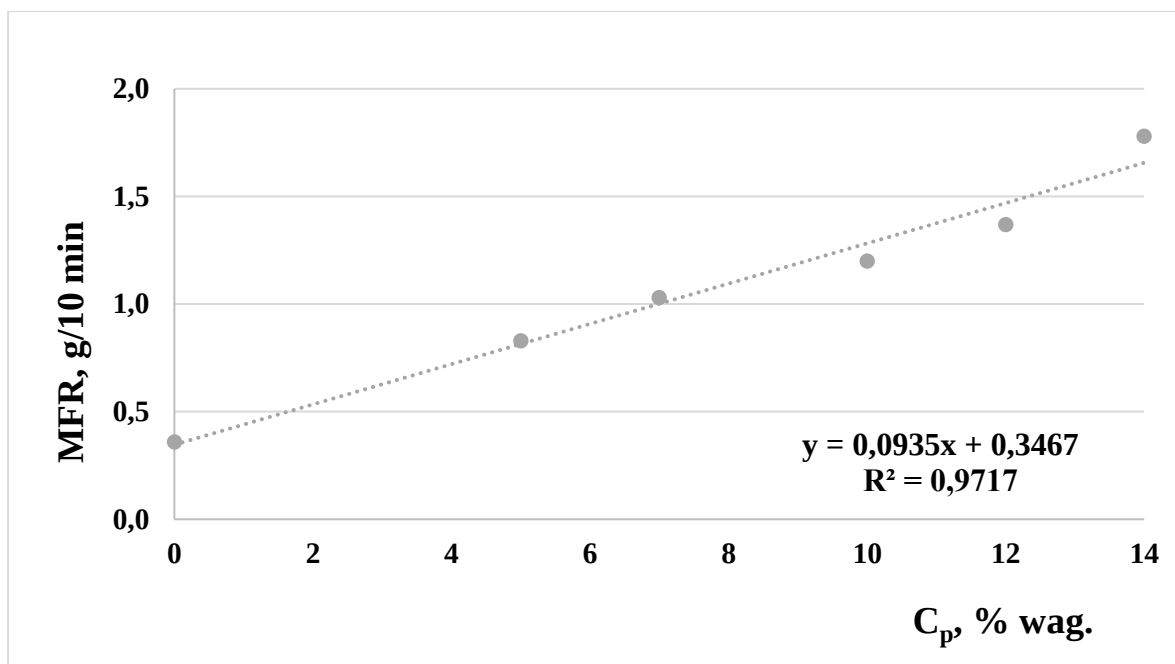
Rysunek 21. Wykres zależności MFR od stężenia modyfikatorów



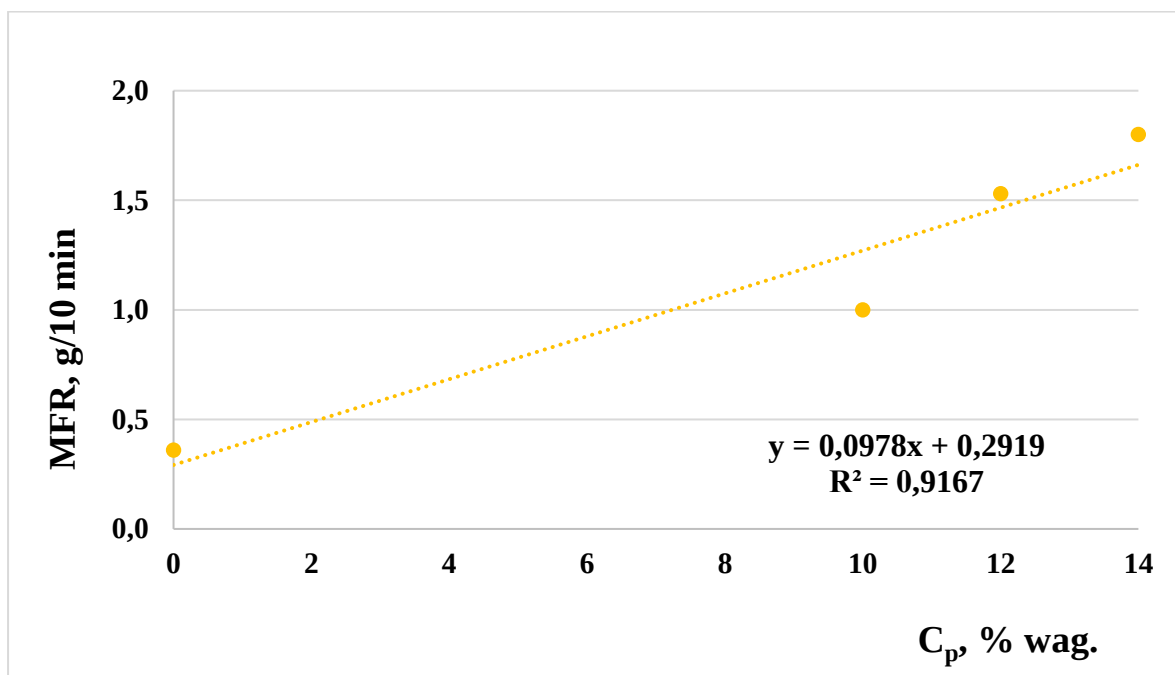
Rysunek 22. Wykres zależności MFR od stężenia modyfikatora-TEC



Rysunek 23. Wykres zależności MFR od stężenia modyfikatora-TBC



Rysunek 24. Wykres zależności MFR od stężenia modyfikatora-ADO



Rysunek 25. Wykres zależności współczynnika MFR od stężenia modyfikatora-SDO

Dla małowcząsteczkowych modyfikatorów uzyskano podobny rezultat, wzrost wartości parametru MFR w funkcji stężenia modyfikatora. Dla TEC, ADO, SDO wzrost miał charakter liniowy o wysokim współczynniku determinacji R^2 (**Tabela 9**), dla TBC do stężenia 12% wag. również wykazywał charakter liniowy (**Rysunek 23**).

Tabela 9. Wartości współczynników funkcji liniowych $f(C_p)$

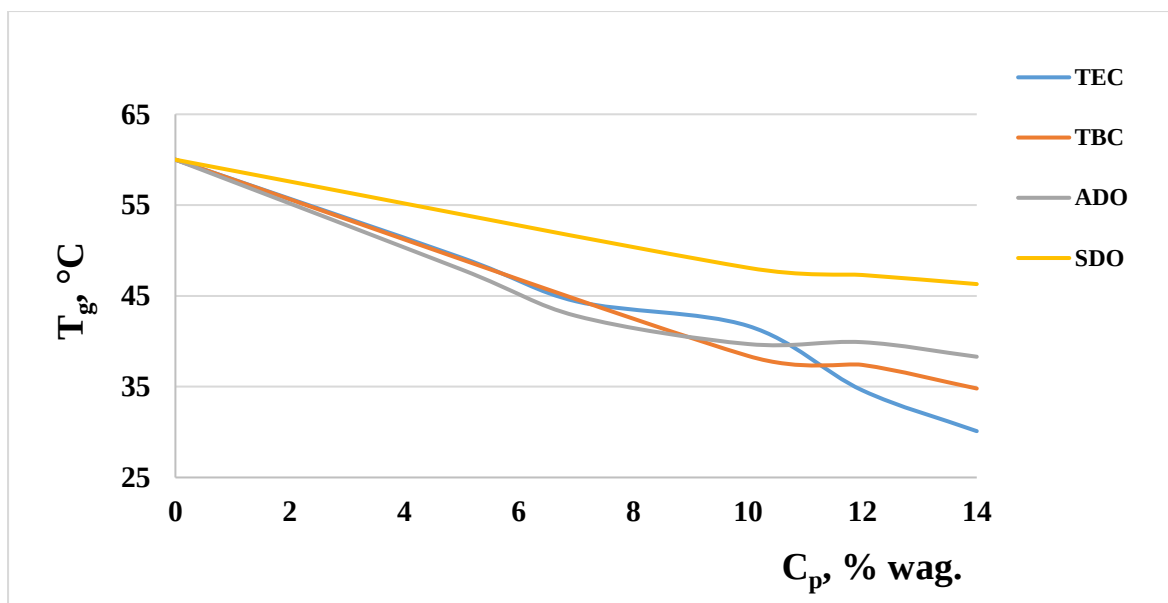
modyfikator	Wzór funkcji liniowej	współczynnik determinacji R^2
TEC	$f(x)=0,0968x+0,3102$	0,9673
TBC	$f(x)=0,0848x+0,3245$	0,8840
ADO	$f(x)=0,0935x+0,3467$	0,9717
SDO	$f(x)=0,0978x+0,2919$	0,9167

Wykorzystując równanie funkcji liniowej można uzyskać modyfikowany bioregranulat o określonej wartości współczynnika MFR dla TEC, ADO, SDO dla których uzyskano liniowość funkcji z wysokim współczynnikiem determinacji. Dla tych prób uzyskano bardzo silną korelację wg. skali określenia siły związków korelacyjnych [188]. Dla modyfikacji TBC, uzyskano współczynnik R^2 poniżej 0,9 co może wynikać ze zbyt małej próby. Dla tej próby możemy określić związek korelacji jako silny wg. skali określenia siły związków korelacyjnych [188].

Polimer oraz jego modyfikacje zostały poddane analizie termicznej w celu określenia wartości przemian fazowych oraz ich entalpi metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) (**Tabela 10**).

Tabela 10. Parametry termiczne modyfikowanych regranulatów

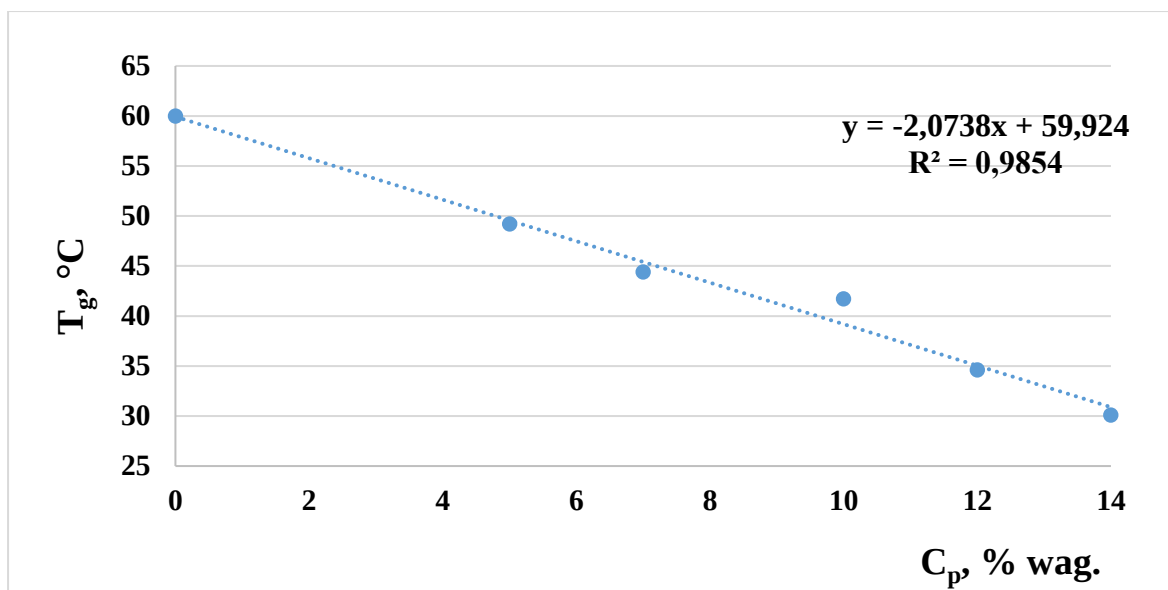
próbką		DSC					
		T _g , °C	ΔC _p , J/gK	T _{cc} , °C	ΔH _{cc} , J/g	T _m , °C	ΔH _m , J/g
PLA bazowy		60,0	0,50	123,9	-42,1	165,9	42,2
modyfikowane bioegranulaty							
modyfikator	C _p , %wag.	T _g , °C	ΔC _p , J/gK	T _{cc} , °C	ΔH _{cc} , J/g	T _m , °C	ΔH _m , J/g
TEC	5	49,2	0,50	110,2	-37,4	158,01 166,6	37,4
	7	44,4	0,50	106,3	-35,8	155,41 165,4	35,8
	10	41,7	0,52	104,2	-35,1	153,0 164,4	41,7
	12	34,6	0,49	98,0	-34,4	147,1 161,4	34,4
	14	30,1	0,47	96,3	-33,2	145,0 159,5	33,2
TBC	10	38,4	0,47	96,2	-35,2	151,1 163,2	36,7
	12	37,4	0,49	93,0	-34,6	163,7	34,8
	14	34,8	0,48	92,8	-34,1	147,9 162,4	35,3
ADO	5	47,9	0,51	117,5	-39,7	162,5 168,1	39,7
	7	42,8	0,49	95,5	-35,6	154,5 166,3	35,6
	10	39,7	0,47	93,6	-33,67	152,0 161,9	42,2
	12	39,9	0,47	91,6	-36,2	150,5 160,0	33,4
	14	37,5	0,49	91,1	-35,1	150,8 162,6	37,1
SDO	10	48,1	0,52	102,6	-36,9	156,7 165,2	38,2
	12	47,3	0,51	102,4	-37,5	156,3 164,7	38,9
	14	46,3	0,48	101,4	-35,9	155,5 163,6	37,9



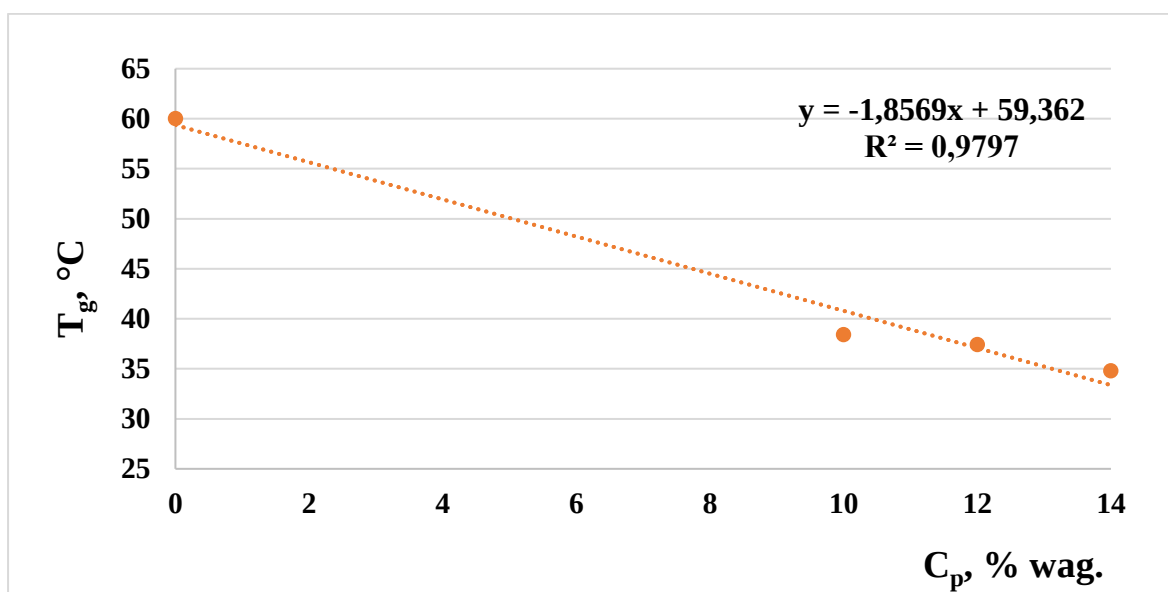
Rysunek 26. Zależność temperatury zeszklenia od zawartości modyfikatora dla otrzymanych regranulatów

Zastosowane małowcząsteczkowe związki (TEC, TBC, ADO, SDO) spowodowały obniżenie wartości temperatury zeszklenia w funkcji stężenia plastyfikatora (**Rysunek 26**). Dla wszystkich zastosowanych dodatków zaobserwowano pojedyncze przejście w stan szklisty (jedna wartość T_g), co świadczy o mieszalności przygotowanych kompozycji (**Tabela 10**). Zaobserwowano podwójne przejście w stan plastyczny o czym świadczą dwie wartości temperatury topnienia (T_m). Również stwierdzono obniżenie temperatury zimnej krystalizacji po modyfikacji i zmianę entalpi zimnej krystalizacji. Zastosowane małowcząsteczkowe dodatki spowodowały osłabienie wzajemnych oddziaływań łańcuchów polimerowych. Zgodnie z teorią wolnej objętości nastąpił proces plastyfikacji. Związki oddziaływały w części amorficznej polimeru ułatwiając ruch makrocząsteczek w stanie szklistym.

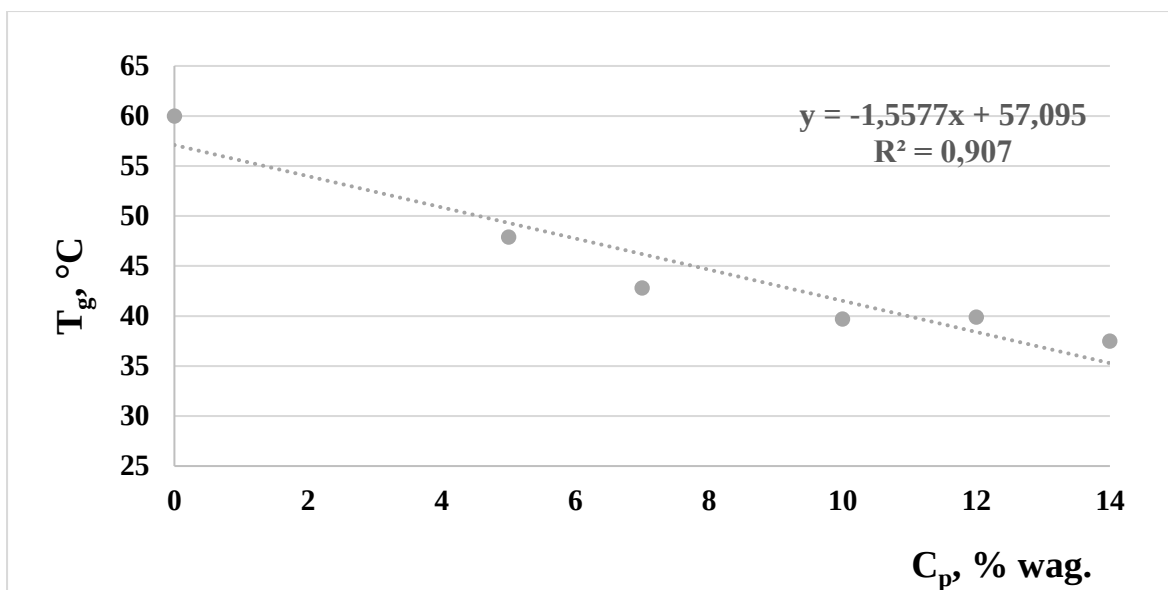
Dla modyfikowanych bioregranulatów sporządzono wykresy funkcji i dopasowano rodzaj korzystając z funkcji „linia terendu” w programie Exel. Uzyskano liniową zależność wartości T_g od stężenia modyfikatora (C_p , %wag). Wyznaczono wartości funkcji liniowej i współczynnik determinacji R^2 (**Tabela 11**; **Rysunki 27-30**).



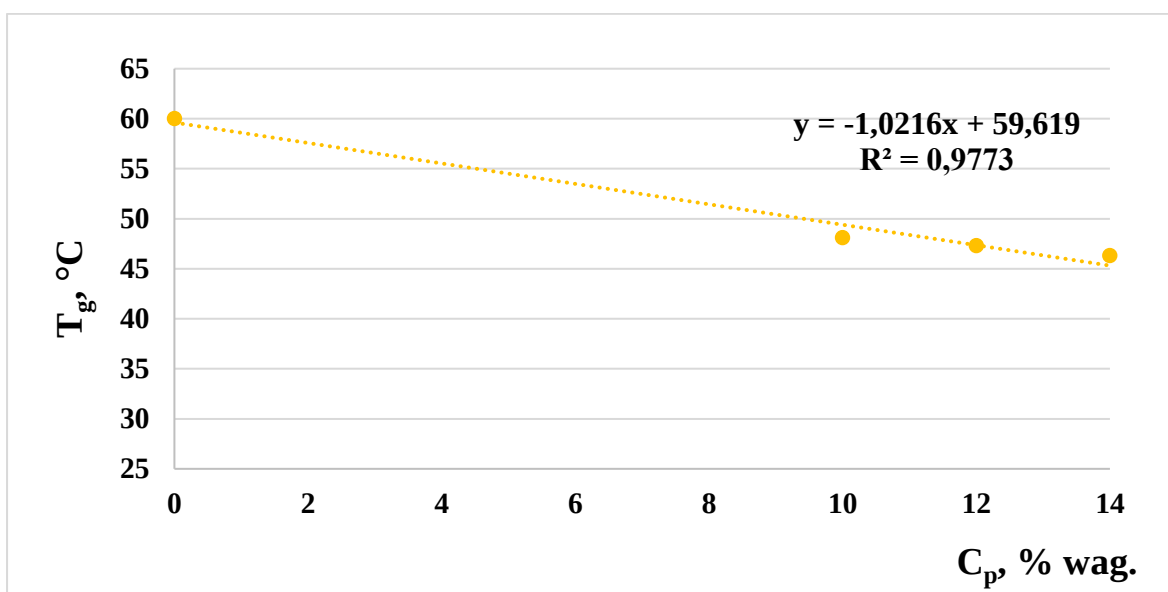
Rysunek 27. Wykres zależności wartości temperatury zeszklenia PLA od stężenia modyfikatora-TEC



Rysunek 28. Wykres zależności wartości temperatury zeszklenia PLA od stężenia modyfikatora-TBC



Rysunek 29. Wykres zależności wartości temperatury zeszklenia od stężenia modyfikatora-ADO



Rysunek 30. Wykres zależności wartości temperatury zeszklenia od stężenia modyfikatora-SDO

Tabela 11. Wartości współczynników determinacji dla funkcji liniowych $f(C_p)$

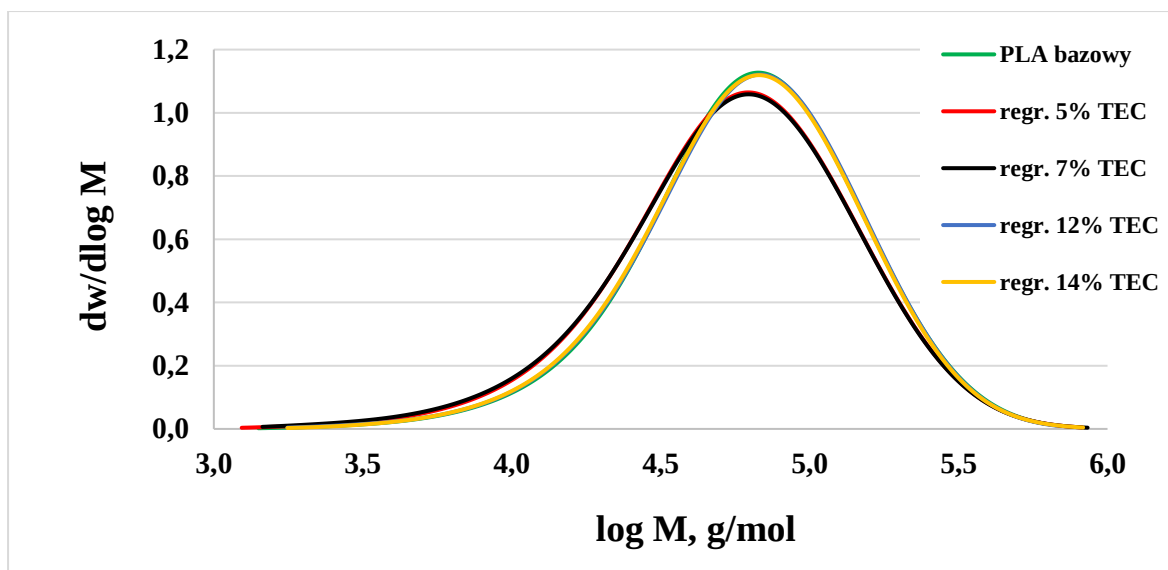
modyfikator	Wzór funkcji liniowej	współczynnik determinacji R^2
TEC	$f(x)=-2,0738x+59,240$	0,9854
TBC	$f(x)=-1,8569x+59,362$	0,9797
ADO	$f(x)=-1,5577x+57,095$	0,907
SDO	$f(x)=-1,0216x+59,619$	0,9773

Znając równanie funkcji liniowej można uzyskać regranulat PLA w procesie modyfikacji o określonej wartości temperatury zeszklenia, ponieważ uzyskano liniowość funkcji z wysokimi współczynnikami determinacji. Dla tych prób uzyskano bardzo silną korelację wg. skali określenia siły związków korelacyjnych [188].

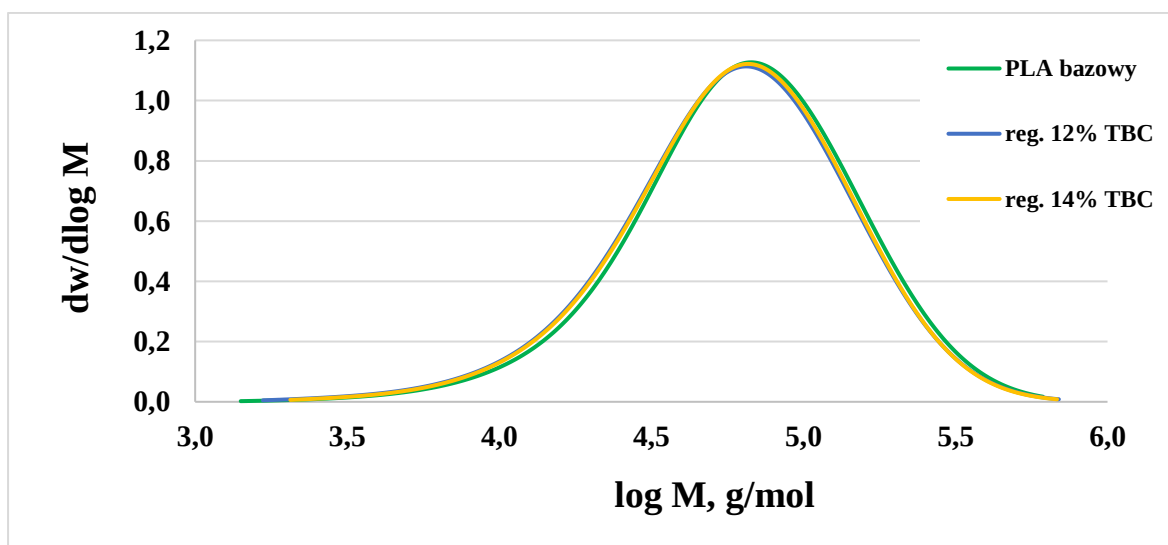
Bioregranulaty po procesie modyfikacji, zostały poddane analizie chromatograficznej w celu określenia poziomu degradacji polimeru w wyniku przetłaczania w ekstruderze. Wyznaczono wartości wagowo średniej masy molowej (M_w), liczbowo średniej masy molowej (M_n), indeks dyspesji (M_w/M_n) i rozkład mas molowych (**Tabela 12; Rysunki 31-34**).

Tabela 12. Parametry molekularne modyfikowanych regranulatów

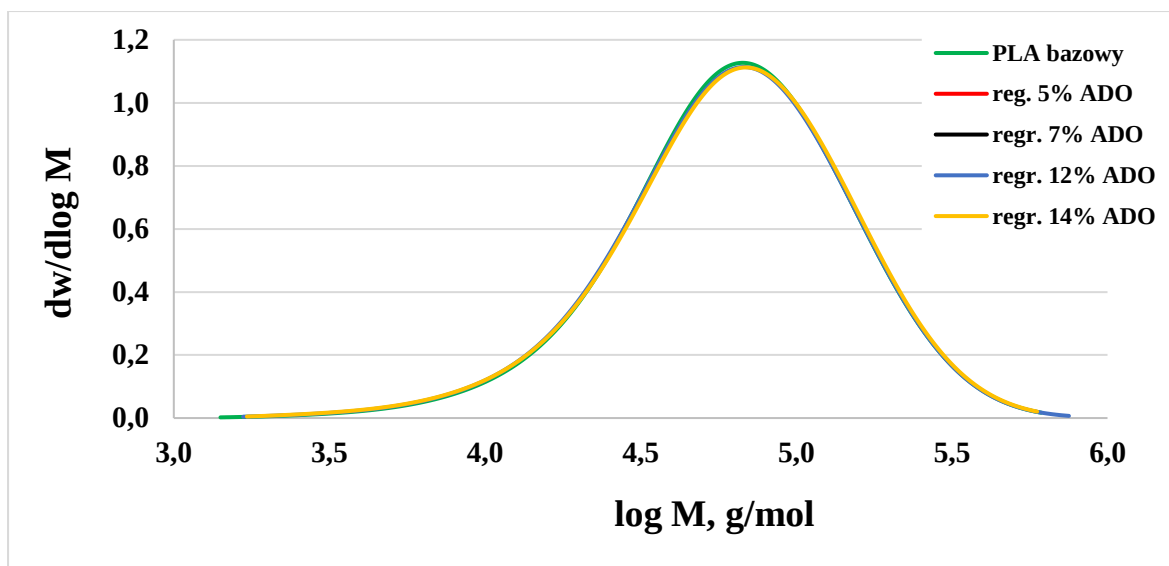
Próbka		GPC/SEC			
		M_n , g/mol	M_w , g/mol	(M_w/M_n)	
PLA bazowy		43 300	82 700	1,9	
modyfikowane bioregranulaty					
Modyfikator	C _p , %wag,	M_n , g/mol	M_w , g/mol	dyspersja, M_w/M_n	różnica M_w do PLA bazowego, %
TEC	5	37 180	77 500	2,1	6,3
	7	36 300	77 100	2,1	6,8
	12	43 000	82 700	1,9	0,0
	14	43 200	82 600	1,9	0,2
TBC	12	40 100	78 600	2,0	4,9
	14	41 400	79 100	1,9	4,4
ADO	5	37 400	77 200	2,1	6,7
	7	37 600	77 600	2,1	6,2
	12	42 500	82 900	2,0	-0,3
	14	42 400	83 300	2,0	-0,8
SDO	12	42 500	82 200	1,9	0,7
	14	44 000	83 800	1,9	-1,3



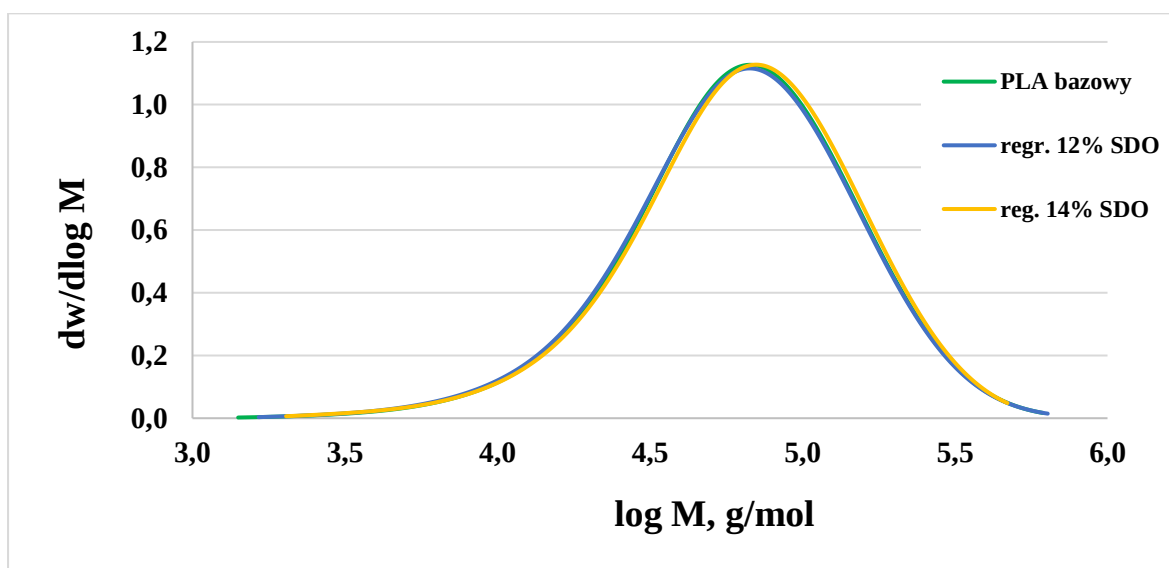
Rysunek 31. Rozkład mas molowych PLA modyfikowanego -TEC



Rysunek 32. Rozkład mas molowych modyfikowanych regranulatów-TBC



Rysunek 33. Rozkład mas molowych modyfikowanych regranulatów-ADO



Rysunek 34. Rozkład mas molowych modyfikowanych regranulatów-SDO

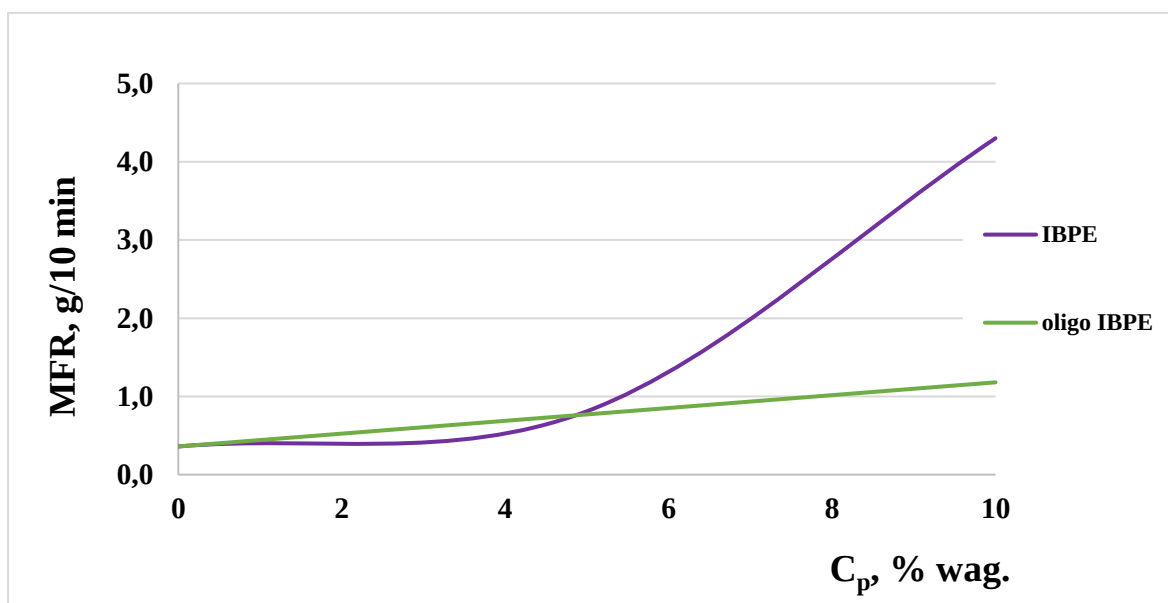
Dla prób modyfikowanych małowcząsteczkowymi estrami dla stężeń w zakresie 5-7% wag., różnica wartości wagowo średniej masy molowej w odniesieniu do wartości próby wyjściowej wyniosła ok. 6%, dla wyższych stężeń różnica była nieznaczna. Porównując wykresy rozkładu mas molowych (**Rysunki 31-34**) nie zaobserwowano znaczących różnic. Proces modyfikacji był prowadzony w optymalnych temperaturach, które nie spowodowały znaczącej degradacji modyfikowanych prób.

Wnioski:

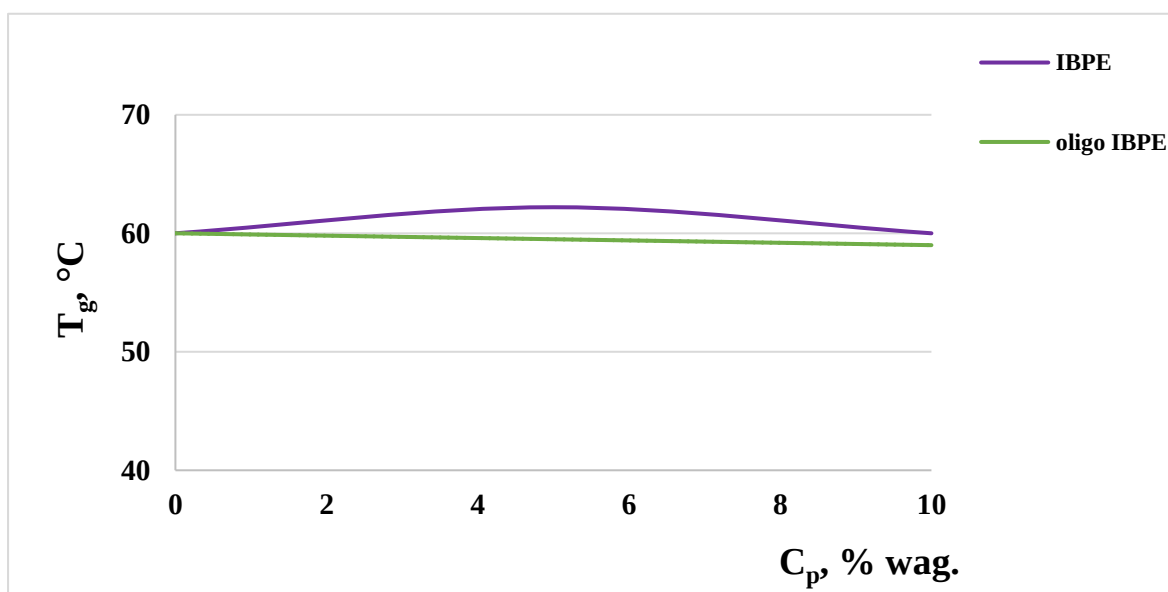
- Dla wszystkich zastosowanych dodatków zaobserwowano pojedyncze przejście w stan szklisty (jedna wartość T_g), co świadczy o mieszalności przygotowanych kompozycji.
- Nie zaobserwowano znaczących różnic w badanych parametrach między cytrynianem trietylu a tributylu, dlatego też do dalszych prac wytworzenia włókien wybrano TEC. W układzie PLA z ADO i SDO, korzystniejsze parametry uzyskano dla ADO, dlatego ten modyfikator został wybrany do etapu przędzenia włókien ze stopu. Struktury chemiczne TEC i TBC oraz ADO i SDO różnią się jedynie długością łańcucha węglowodorowego (2; 4 atomy węgla) co jest zbyt małą różnicą aby wpłynąć znacząco na właściwości PLA.

2.2. Analiza wpływu dodatku kopoliestru alifatyczno-aromatycznego

Proces modyfikacji PLA przeprowadzono dla stężenia modyfikatorów w ilości 10% wag. dla oligoIBPE oraz 5 i 10% wag. dla IBPE. Następnie dla bioregranulatów wykonano analizę współczynnika płynięcia stopu MFR w temperaturze 180°C, analizę termiczną (DSC) oraz badania GPC/SEC (**Tabele 13-14; Rysunki 35-36**). W blendach PLA-IBPE i PLA-oligoIBPE nastąpiła zmiana struktury rozkładu mas molowych (**Rysunki 37-38**). Większa liczba molekuł o niższych wartościach mas molowych, obniżyła lepkość a tym samym spowodowała wzrost MFR (**Rysunek 35**) przy jednoczesnym zachowaniu stałej wartości temperatury zeszklenia (**Rysunek 36**).



Rysunek 35. Wyniki analizy współczynnika MFR po modyfikacji



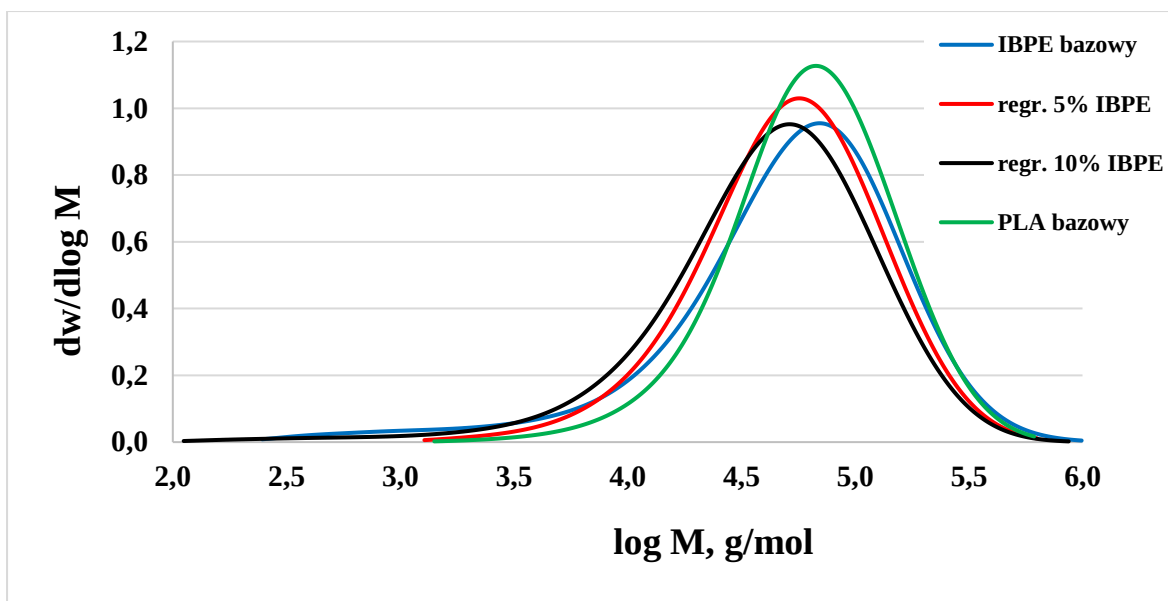
Rysunek 36. Zależność temperatury zeszklenia od zawartości modyfikatora

Tabela 13. Parametry termiczne modyfikowanych blend

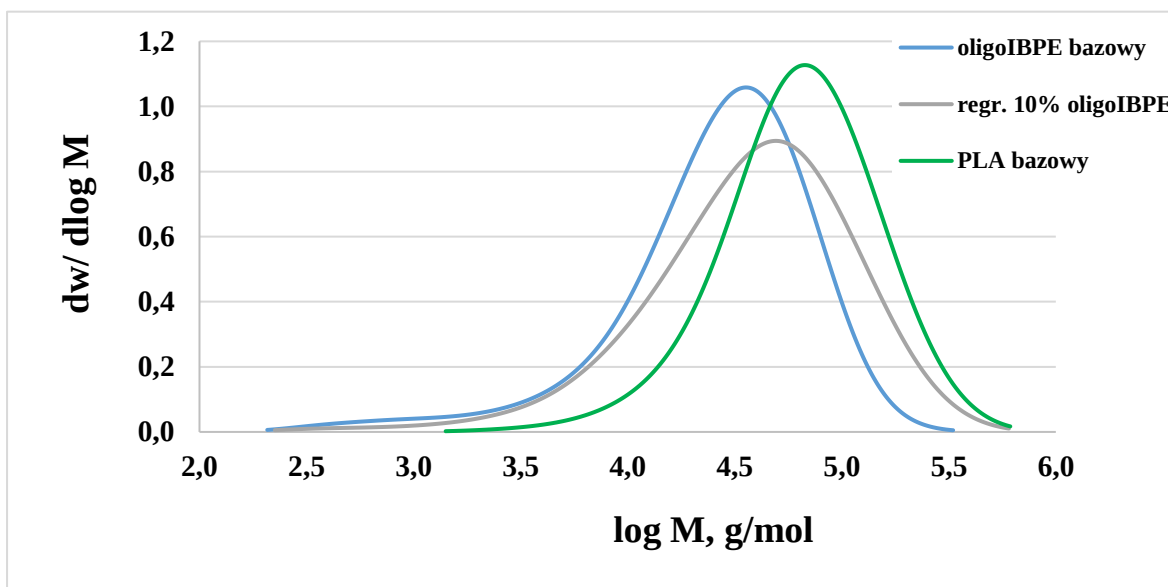
Próbka		DSC					
		T _g , °C	ΔC _p , J/gK	T _{cc} , °C	ΔH _{cc} , J/g	T _m , °C	ΔH _m , J/g
PLA bazowy		60,0	0,50	123,9	-42,1	165,9	42,2
modyfikowane bioregranulaty							
modyfikator	C _p , %wag.	T _g , °C	ΔC _p , J/gK	T _{cc} , °C	ΔH _{cc} , J/g	T _m , °C	ΔH _m , J/g
oligoIBPE	10	59,2	0,45	113,8	-35,3	162,6 168,4	35,7
IBPE	5	62,2	0,48	120,3	-39,4	166,8 170,1	39,4
	10	60,0	0,51	117,2	-37,1	163,7 168,6	37,1

Tabela 14. Parametry molekularne blend

Próbka		GPC/SEC			
		M_n , g/mol	M_w , g/mol	M_w/M_n	
PLA bazowy		43 300	82 700	1,9	
IBPE bazowy		15 200	79 700	5,2	
oligoIBPE bazowy		10 800	37 200	3,4	
modyfikowane bioregranulaty					
modyfikator	Cp, %wag.	M_n , g/mol	M_w , g/mol	M_w/M_n	Różnica M_w do PLA bazowego, %
oligoIBPE	10	16 000	59 000	3,7	28,7
IBPE	5	32 100	69 970	2,2	15,4
	10	141 800	62 900	4,4	24,0



Rysunek 37. Rozkład mas molowych modyfikowanych bioregranulatów z IBPE



Rysunek 38. Rozkład mas molowych modyfikowanych bioregranulatów z oligoIBPE

Wnioski

- W wyniku modyfikacji syntezy uzyskano dwa rodzaje polimeru różniące się wagowo średnią masą molową.
- W blendach PLA-IBPE i PLA-oligoIBPE nastąpiła zmiana struktury rozkładu makromolekuł, co wpłynęło na wartości średnie mas molowych i rozkład. Większa liczba molekuł o niższych wartościach mas molowych, obniżyła lepkość a tym samym spowodowała wzrost MFR.
- Modyfikacja kopolisterem IBPE i oligoIBPE nie spowodowała zmiany wartości temperatury zeszklenia (T_g) w odniesieniu do bazowego PLA, zaobserwowano pojedyncze przejście w stan szklisty (jedna wartość T_g), co świadczy o mieszalności przygotowanych kompozycji.

2.3. Włókna z modyfikowanego polilaktydu

W wyniku procesu przędzenia uzyskano z czterech wybranych modyfikatorów (TEC, ADO, IBPE, oligoIBPE) włókna o zmiennej zawartości modyfikatora w dwóch rodzajach krotności rozciągów (R_c) równym 2,80 i 3,28 oraz włókna bazowe o R_c -3,35. W trakcie procesu opracowano optymalne warunki technologiczne przędzenia i rozciągania.

Oznaczenie włókien:

- włókna bazowe- z PLA R_c -3,35;
- włókna z dodatkiem TEC w stężeniu 5 i 7 %wag, zastosowano dwa rozciągi 2,80 i 3,28;
- włókna z dodatkiem ADO w stężeniu 5 i 7% wag, zastosowano dwa rozciągi 2,80 i 3,28;
- włókna z dodatkiem IBPE w stężeniu 5% wag, zastosowano dwa rozciągi 2,80 i 3,28;
- włókna z dodatkiem oligoIBPE w stężeniu 10% wag, zastosowano dwa rozciągi 2,80 i 3,28.

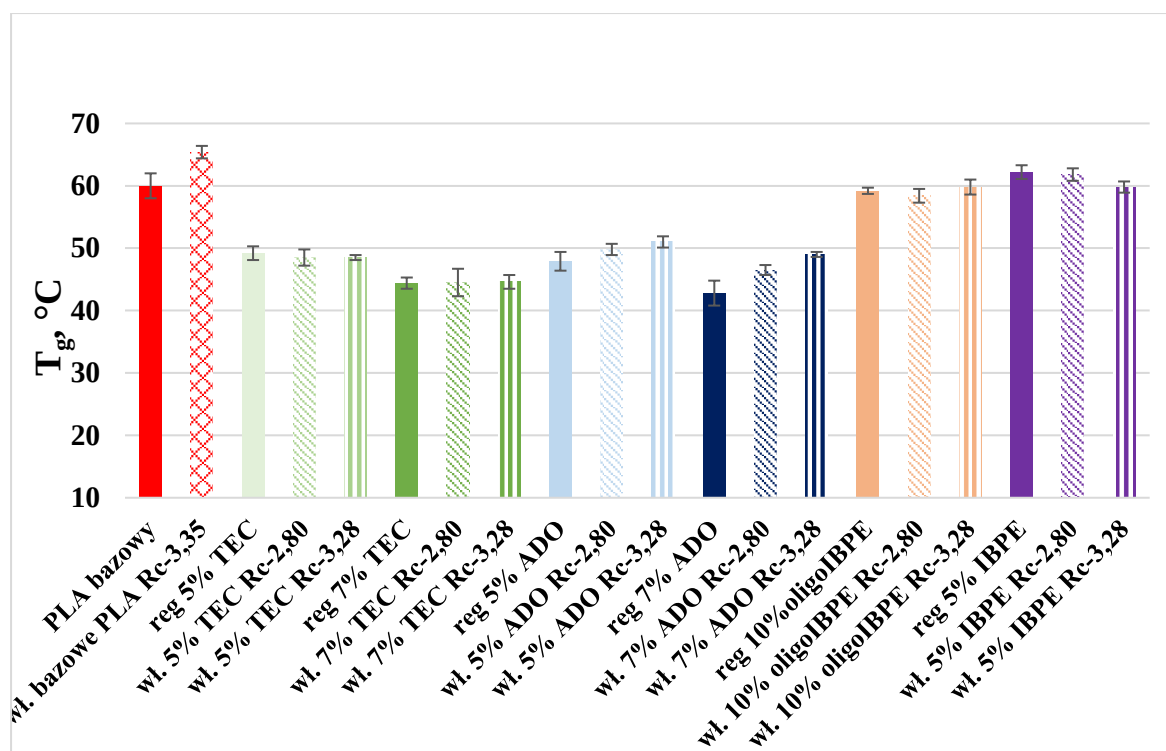
W wyniku przędzenia nie udało się uzyskać włókien z małowcząsteczkowymi estrowymi związkami w stężeniu powyżej 10% wag., ponieważ układ plastyfikujący ekstrudera nie umożliwiał właściwego dozowania granulatu. W trakcie przędzenia ekstruder nie przetłaczał materiału do układu filerowego. Modyfikowane próby powodowały ślizganie głowicy i utratę ciśnienia. Dla zawartości 10% wag. IBPE również nie udało się otrzymać włókien, ponieważ materiał nie wykazywał właściwości włóknotwórczych, nie następowało formowanie się włókien poniżej filiiery.

2.3.1. Analiza termiczna

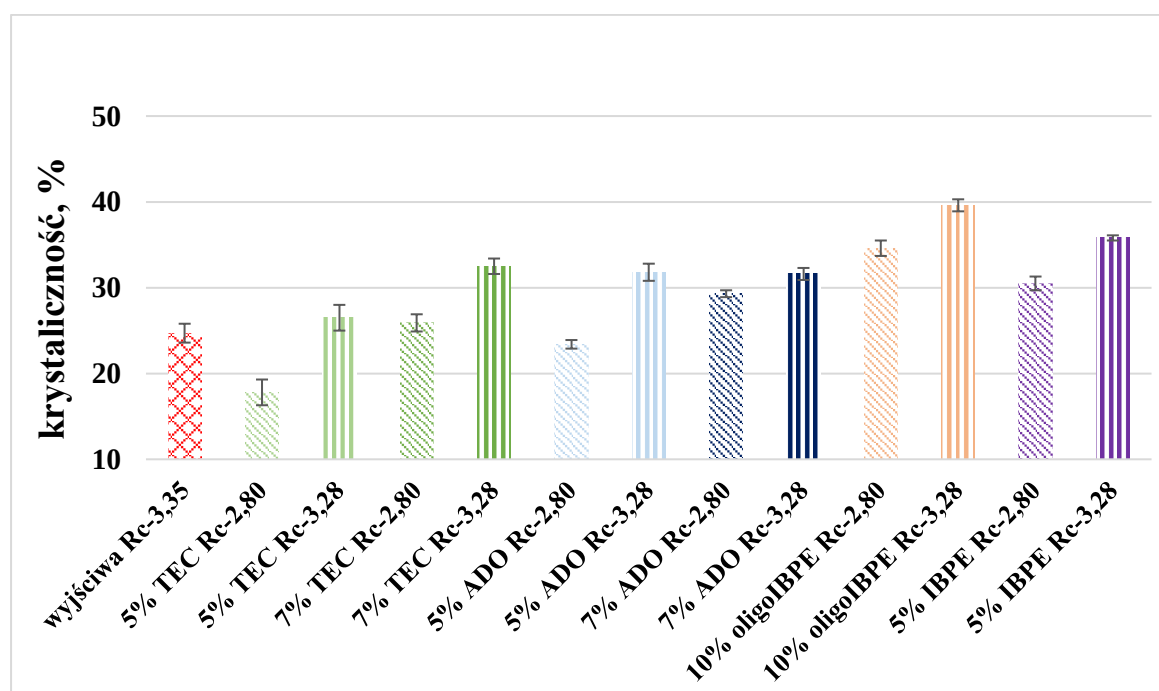
Na podstawie analizy termicznej zaobserwowano, że oznaczone wartości temperatury zeszklenia (T_g) dla włókien były na poziomie bioregranulatów (**Tabela 15**). Dla ADO wartość T_g włókien oznaczono na nieznacznie wyższym poziomie niż dla bioregranulatów, ponadto dla tego związku również zaobserwowano podwójne przejście w stan plastyczny o czym świadczą dwie wartości T_m . W przypadku pozostałych modyfikowanych materiałów tylko w bioregranulatach było zauważalne to zjawisko, natomiast we włóknach zanikało (**Rysunek 39**). Wyjaśnienie tego zjawiska dokonano po dalszych analizach włókien technikami FTIR-ATR i WAXD.

Tabela 15. Analiza termiczna modyfikowanych włókien z I ogrzewania

próbka			DSC					
			T _g , °C	ΔC _p , J/gK	T _{cc} , °C	ΔH _{cc} , J/g	T _m , °C	ΔH _m , J/g
włókno bazowe PLA Rc-3,35			65,4	0,20	76,2	-20,0	162,1	44,6
modyfikowane włókna								
modyfikator	C _p , % _{wag}	Rc	T _g , °C	ΔC _p , J/gK	T _{cc} , °C	ΔH _{cc} , J/g	T _m , °C	ΔH _m , J/g
TEC	5	2,80	48,5	0,29	65,1	-16,1	161,2	42,5
		3,28	48,5	0,29	65,1	-16,1	161,2	42,5
	7	2,80	44,5	0,26	61,3	-15,5	161,4	41,4
		3,28	44,6	0,21	115,3	-10,0	161,1	42,5
ADO	5	2,80	49,8	0,33	62,9	-20,1	154,2; 162,7	43,5
		3,28	51,0	0,20	78,4	-13,4	153,9; 162,6	45,2
	7	2,80	46,5	0,21	71,2	-13,6	155,3; 163,6	42,9
		3,28	49,0	0,18	110,9	-11,8	154,8; 162,9	43,4
oligoIBPE	10	2,80	58,4	0,20	76,8	-13,7	164,2	44,2
		3,28	59,8	0,14	80,6	-9,9	164,9	45,8
IBPE	5	2,80	61,8	0,17	70,1	-8,9	164,4	43,4
		3,28	59,8	0,14	80,6	-9,9	164,9	45,8



Rysunek 39. Wartości temperatury zeszklenia dla bioregranulatów i włókien



Rysunek 40. Wartość stopnia krystaliczności dla włókien

W wyniku zwiększania krotności rozciągu w modyfikowanych włóknach nastąpił wzrost fazy krystalicznej (**Rysunek 40**). Modyfikowane materiały rozciągano z mniejszą krotnością niż włókna z czystego PLA. Modyfikowane próby przy rozciągu Rc-3,28 dla wszystkich wariantów wykazały wyższą krystaliczność niż włókna z czystego PLA o wyższej krotności rozciągu. Dla włókien modyfikowanych kopoliestrem o Rc-2,80 również uzyskano wyższą krystaliczność niż dla włókna bazowego. Włókna z dodatkiem cytrynianu trietylowego (TEC) w ilości 7% wag. dla Rc-2,80 uzyskały wyższą wartość krystaliczności niż włókna bazowe i podobną jak przy wyższej krotności rozciągu Rc-3,28 ale dla niższego stężenia TEC 5% wag. Obecność oraz zwiększenie stężenia modyfikatorów spowodowało wzrost krystaliczności włókien, przy mniejszej krotności rozciągu niż niemodyfikowane. Naukowcy zaobserwowali podobne zjawisko w wyniku modyfikacji foli PLA [13], [15]. W procesie krystalizacji istotna jest ruchliwość atomów lub grup atomów. Zwiększenie ruchliwości łańcuchów podczas przetwarzania polimeru prowadzi do powstania struktur bardziej uporządkowanych [189-191]. Spowodowało to uzyskanie wyższej zawartości fazy krystalicznej w wyniku zastosowania modyfikatorów. Plastyfikacja spowodowała osłabienie oddziaływań łańcuchów polimerów i sprzyjała rozkładaniu i prostowaniu molekuł a tym samym tworzeniu fazy krystalicznej. W przypadku IBPE i jego oligomerów uzyskano wysoki stopień krystaliczności, co mogło wynikać z obecności związku zarodkującego węgla wapnia, dużej ilości mniejszych molekuł (duży stopień dyspersji) ale również obecności pierścienia aromatycznego w strukturze poliestru.

Małocząsteczkowe związki estrowe (TEC i ADO) zgodnie z teorią objętościową plastyfikacji oddziaływały z polimerem głównie w części amorficznej. Ich obecność spowodowała obniżenie oddziaływań między łańcuchami polimeru co wynikało ze zmian wartości MFR i T_g . W wyniku przeprowadzonych badań można stwierdzić, że pomimo zastosowania mniejszych wartości rozciągu nastąpiła efektywniejsza krystalizacja orientacyjna. Większa ruchliwość części amorficznej spowodowała lepsze rozkładanie, prostowanie i paralelizację makrocząsteczek w obszarach amorficznych, gdzie obecny był modyfikator, przy mniejszym naprężeniu rozciągania [187] [189- 191]. Modyfikacje PLA przeprowadzone przez innych badaczy małocząsteczkowymi związkami estrowymi dotyczyły form, takich jak: folie, wypraski czy wytłoczone elementy, gdzie zaobserwowano również wzrost stopnia krystaliczności ale jednocześnie wzrost wydłużenia czy modułu Younga [13], [15-16]. Dotychczas nie zbadano wpływu tych związków na włókna i proces ich formowania. Jest to bardzo specyficzny materiał, dla którego proces rozciągania i zachodząca podczas niego krystalizacja wtórna jest bardzo ważna. Standardowo im wyższa krotność rozciągu tym wyższy stopień krystaliczności. Dodatkowo zastosowana stabilizacja na płytach i galetach również sprzyjała wzrostowi tego parametru i pozwala na prowadzenie rozciągania w wyższych krotnościach bez grzania [109], [187]. W tej pracy zastosowane modyfikatory TEC i ADO sprzyjały krystalizacji pierwotnej, dlatego też możliwe było rozciąganie modyfikowanych włókien z niższą krotnością niż włókna bazowe z PLA.

Nieemożliwe było zastosowanie wyższych krotności rozciągów dla modyfikowanych włókien ponieważ ulegały one zerwaniu. Świadczy to o tym, że już na etapie przędzenia nastąpiła intensywna krystalizacja pierwotna.

2.3.2. Analiza chromatograficzna

Włókna poddano analizie chromatograficznej, w celu określenia stopnia degradacji podczas procesu przetwórczego (**Tabela 16**). Analiza była ważna, ponieważ podczas procesu formowania powszechna jest degradacja polimeru. Zarówno temperatura, czas procesu oraz siły działające w ekstuderze, wywołane ciśnieniem mogą degradować makromolekuły. W trakcie procesów przetwórczych ważnym działaniem jest optymalizacja warunków, tak aby uzyskać pożądane właściwości materiału. Proces przędzenia spowodował nieznaczną zmianę wartości średniej masy molowej włókien w odniesieniu do bioregranulatów. Różnica w wartości średniej masy molowej modyfikowanych włókien PLA była niewielka. Metoda GPC/SEC dopuszcza do 5% różnicy w równoległych wynikach, można więc stwierdzić że proces przędzenia był prowadzony w optymalnych warunkach. Procent degradacji powyżej 9% jest powszechnym zjawiskiem podczas formowania stopowego, odnotowano nawet degradację na poziomie 40-69% [157]. Dzięki modyfikacji ograniczono degradację, ponieważ proces technologiczny był prowadzony w niższych temperaturach. Było to możliwe dzięki efektowi plastyfikacji. Nie zaobserwowano również aby krotność rozciągu wpłynęła na parametry molekularne. Dla włókien polilaktydowych z IBPE i oligoIBPE nastąpiła zmiana wartości indeksu dyspersji w stosunku do bioregranulatów. W wyniku przędzenia włókna zostały pozbawione niskich frakcji obecnych w bioregranulacie. Dla pozostałych modyfikacji wartość dyspersji utrzymała się na tym samym poziomie.

Tabela 16. Parametry molekularne modyfikowanych włókien

Próbka			GPC/SEC				
			M_n , g/mol	M_w , g/mol	M_w/M_n	różnica M_w do granulatu, %	
włókna bazowe PLA Rc-3,35			38 000	78 700	2,07	4,9	
Modyfikowane włókna							
modyfikator	C_p , %wag	Rc	M_n , g/mol	M_w , g/mol	M_w/M_n	różnica M_w , %	
						do regranulatu	do włókna bazowego PLA
TEC	5	2,80	35 100	76 600	2,2	1,1	2,7
		3,28	35 700	76 500	2,1	1,3	2,8
	7	2,80	36 000	76 400	2,1	0,9	2,9
		3,28	36 500	74 500	2,0	3,4	5,3
ADO	5	2,80	36 200	76 600	2,1	0,7	2,6
		3,28	37 700	77 500	2,1	-0,4	1,5
	7	2,80	37 200	74 700	2,0	3,7	5,1
		3,28	37 200	75 900	2,0	2,1	3,5
oligoIBPE	10	2,80	30 600	66 800	2,2	4,5	15,1
		3,28	30 200	67 100	2,2	4,1	14,7
IBPE	5	2,80	22 300	56 200	2,5	4,7	28,6
		3,28	22 600	57 600	2,6	2,3	26,8

2.3.3. Analiza fizyko-mechaniczna

Modyfikowane włókna zostały podane analizie fizyko-mechanicznej w celu wyznaczenia parametrów wytrzymałościowych: masa liniowa, siła zrywająca, wytrzymałość właściwa i wydłużenie (**Tabela 17**).

Tabela 17. Parametry fizyko-mechaniczne modyfikowanych włókien

Włókna			Masa liniowa, dtex	Siła zrywająca nitki, cN	Wytrzymałość właściwa, cN/tex	Wydłużenie przy F_{max} , %
włókno bazowe PLA Rc-3,35			94,8±0,6	140±10	14,8±1,1	50,0±4,6
modyfikowane włókna						
modyfikator	C_p , %wag	Rc	Masa liniowa, dtex	Siła zrywająca nitki, cN	Wytrzymałość właściwa, cN/tex	Wydłużenie przy F_{max} , %
TEC	5	2,80	115,0±1,0	190±6	16,5±1,1	46,6±1,7
		3,28	99,2±1,0	223±11	22,5±1,2	25,6±1,0
	7	2,80	114,0±1,0	196±6	17,2±0,6	39,5±1,5
		3,28	99,0±0,3	205±8	20,7±0,8	27,6±0,8
ADO	5	2,80	112,0±0,1	220±6	19,6±0,5	40,9±7,7
		3,28	98,3±0,6	244±6	24,8±0,6	28,7±0,7
	7	2,80	111,0±0,2	208±7	18,7±0,6	46,2±1,9
		3,28	96,1±1,2	224±6	23,4±0,6	30,2±0,9
oligoIBPE	10	2,80	101±0,5	251±14	21,6±1,2	33,3±0,5
		3,28	87,5±0,4	291±7	28,8±0,7	24,6±0,5
IBPE	5	2,80	116±1,0	251±6	21,6±0,5	34,7±2,1
		3,28	101±0,2	275±8	23,7±0,7	23,8±0,8

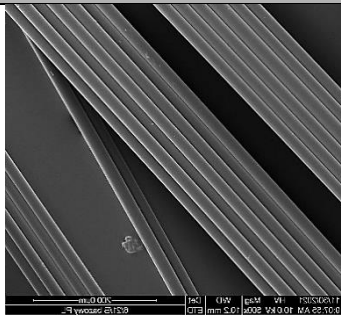
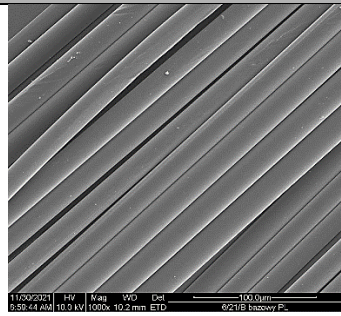
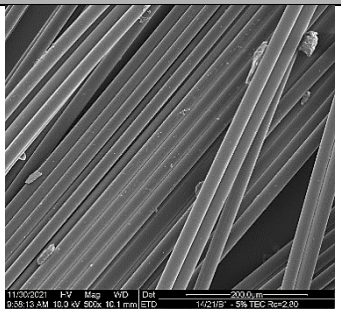
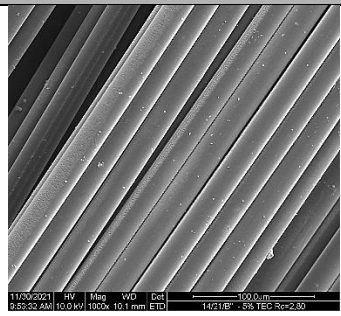
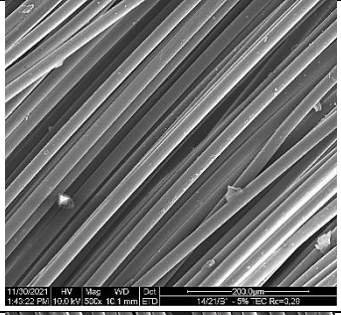
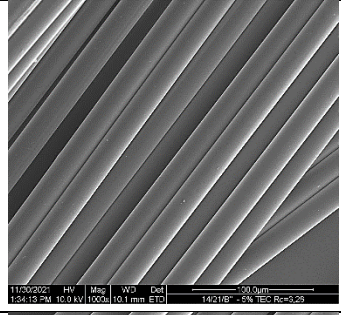
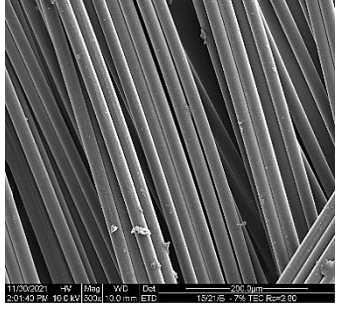
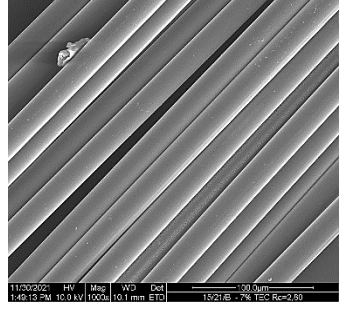
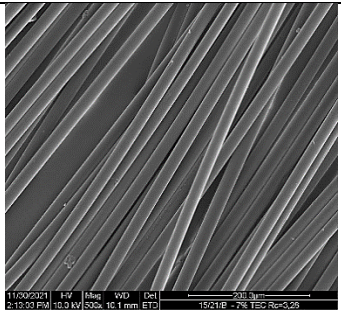
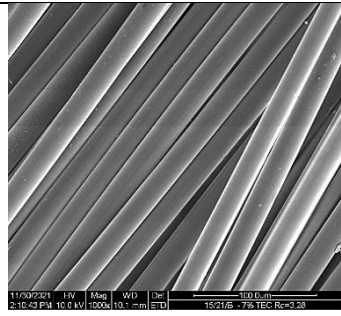
Modyfikowane włókna wykazały równomierną strukturę, o czym świadczą niskie wartości niepewności pomiarów metrologicznych. Zastosowane modyfikatory umożliwiły przeprowadzenie procesu rozciągania z mniejszą krotnością niż włókna z bazowego PLA. Włókna modyfikowane TEC i ADO wykazały wyższą wartość wytrzymałości właściwej, niż włókna bazowe pomimo zastosowania niższych wartości rozciągu. Dla modyfikowanych włókien wartość stopnia krystaliczności była podobna lub wyższa niż dla bazowych włókien.

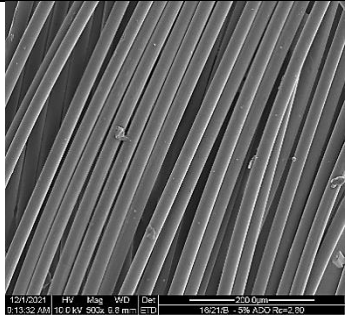
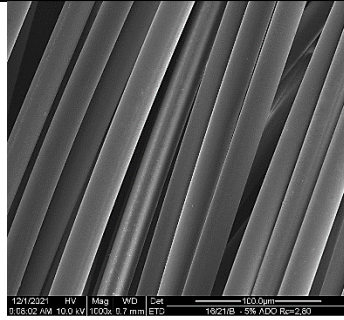
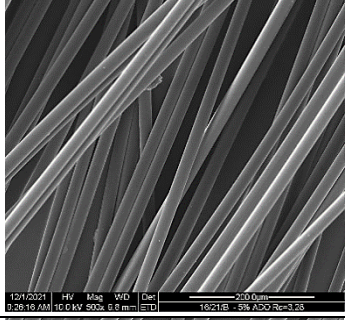
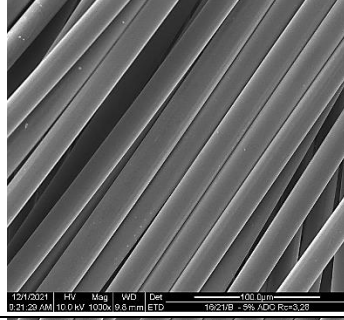
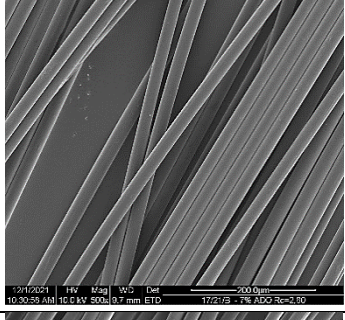
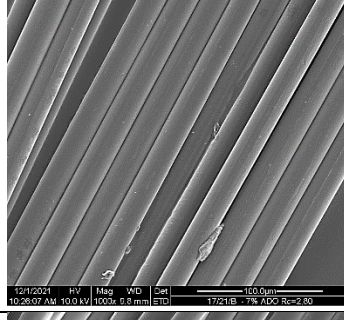
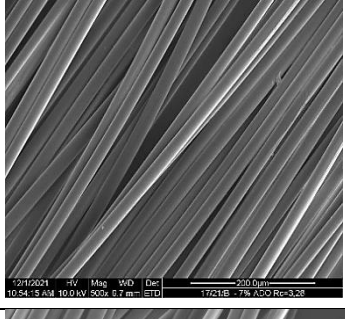
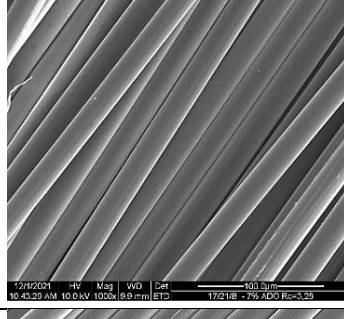
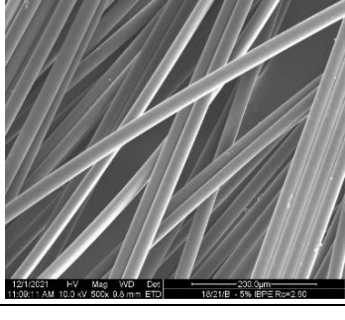
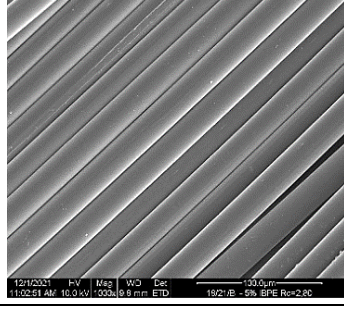
Dla włókien modyfikowanych IBPE i oligoIBPE uzyskano wyższe wartości wytrzymałości właściwej niż dla bazowego włókna przy zastosowaniu mniejszego naprężenia rozciągania. Obserwacja ta prowadzi do wniosku, że w modyfikowanych włóknach TEC i ADO nastąpiło zmniejszenie oddziaływań łańcuchów polimerowych co sprzyjało tworzeniu się fazy krystalicznej. Natomiast w przypadku zastosowania poliestrów uzyskano materiał o większym indeksie dyspersji czego efektem była mniejszej lepkości i wyższej wartości MFR. Obecność w strukturze pierścieni aromatycznych, inny rozkład mas molowych oraz wyższa zawartość fazy krystalicznej wpłynęły na wzrost parametrów fizyko-mechanicznych.

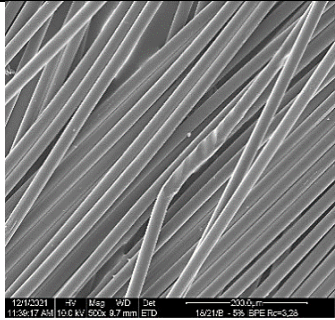
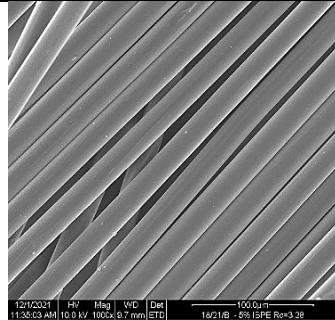
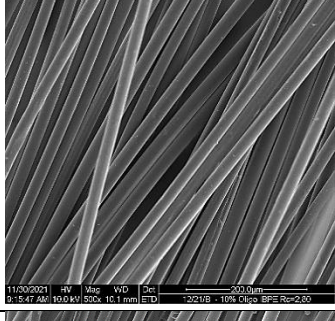
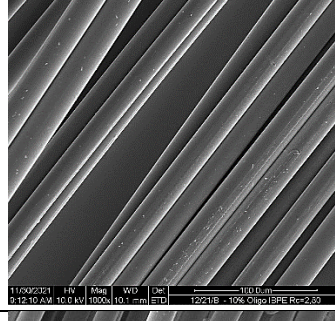
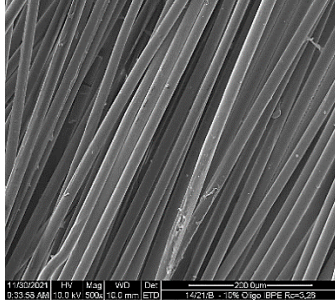
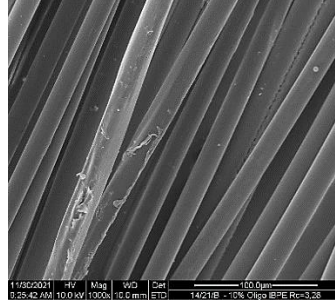
2.3.4. Analiza mikroskopowa

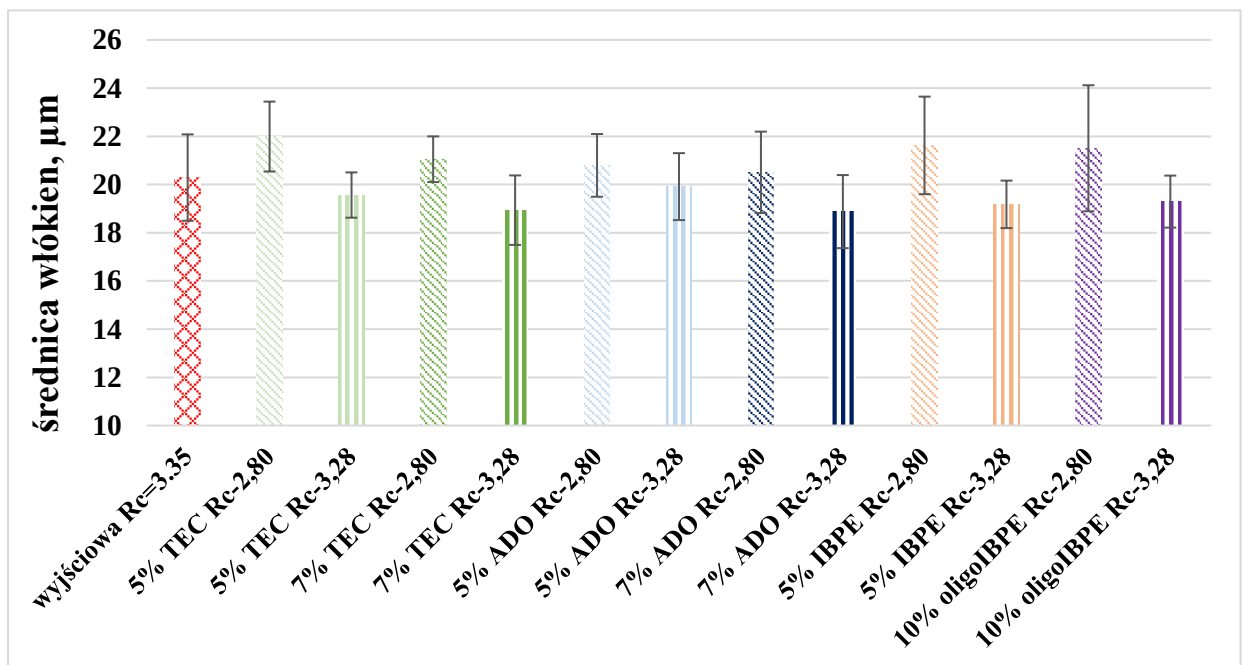
Modyfikowane włókna zostały poddane ocenie morfologicznej za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Na podstawie zdjęć SEM można stwierdzić prawidłową morfologię powierzchni modyfikowanych włókien (**Tabela 18**). Nie zaobserwowano aby struktura włókien w wyniku modyfikacji została zaburzona. Powierzchnia włókien była gładka i jednorodna, nie zaobserwowano pęknięć czy ubytków. Świadczy to o optymalnych warunkach procesu przędzenia. Średnia wartość średnicy elementarnych modyfikowanych włókien o Rc-3,28 była na zbliżonym poziomie co włókna bazowe o Rc-3,35. Natomiast modyfikowane włókna o rozciągu Rc-2,80 wykazały nieznacznie wyższą wartość (**Rysunek 41; Tabela 19**). Wartości względnych odchyłeń standardowych (RSD) dla modyfikowanych prób były na poziomie materiału bazowego.

Tabela 18. Zdjęcia SEM modyfikowanych włókien

modyfikator	C _p , %wag,	Rc	pow. 500x	pow. 1 000x
włókna bazowe	-	3,35		
Modyfikowane włókna				
TEC	5	2,80		
		3,28		
	7	2,80		
		3,28		

ADO	5	2,80		
		3,28		
	7	2,80		
		3,28		
IBPE	5	2,80		

		3,28		
oligo IBPE	10	2,80		
		3,28		



Rysunek 41. Średnica włókien elementarnych

Tabela 19. Wartości statystyczne średnicy elementarnych włókien

Włókna			n	$\bar{x}$	Me	min	max	SD	RSD, %
włókna bazowe PLA Rc-3,35			13	20,29	20,22	17,56	23,36	1,79	8,83
modyfikator	C _p , %wag	Rc	n	$\bar{x}$	Me	min	max	SD	RSD, %
TEC	5	2,80	15	21,99	22,52	19,22	23,75	1,45	6,60
		3,28	15	19,56	19,60	18,03	21,22	0,94	4,81
	7	2,80	15	21,05	21,22	19,24	22,13	0,95	4,51
		3,28	15	18,94	19,29	16,32	22,19	1,44	7,61
ADO	5	2,80	15	20,79	20,61	18,67	22,94	1,30	6,26
		3,28	15	19,91	19,70	17,73	22,98	1,39	6,97
	7	2,80	15	20,50	20,25	17,75	23,50	1,69	8,24
		3,28	15	18,88	18,18	16,51	21,32	1,52	8,03
oligoIBPE	10	2,80	15	21,50	21,29	18,39	26,34	2,61	12,16
		3,28	10	19,29	19,71	17,33	20,53	1,08	5,59
IBPE	5	2,80	15	21,62	22,13	17,73	24,83	2,02	9,36
		3,28	15	19,18	19,10	17,50	21,96	0,98	5,13

Przeprowadzono analizę statystyczną za pomocą programu Staistica 13 w celu sprawdzenie czy rozkład średnicy elementarnych włókien jest normalny. Zastosowano test Shapiro-Wilka. Jest to preferowany test na normalność rozkładu ze względu na jego moc w porównaniu z innymi alternatywnymi testami. Test ten bazuje na spostrzeżeniu, iż analizując dopasowanie próbnego zbioru danych do rozkładu normalnego jest podobne do zadania liniowej regresji - linia diagonalna jest linią idealnego dopasowania, zaś wszystkie odchylenia od niej są podobne do residuów w zadaniu regresji. Analizując skalę tych odchylen można określić jakość dopasowania (Tabela 20).

Analiza miała na celu na poziomie istotności $\alpha = 0,05$ zweryfikować hipotezę, że średnica włókien jest zmienną losową o rozkładzie normalnym.

Hipotezy statyczne

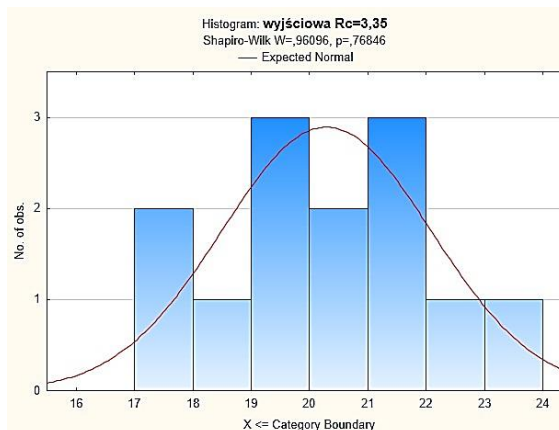
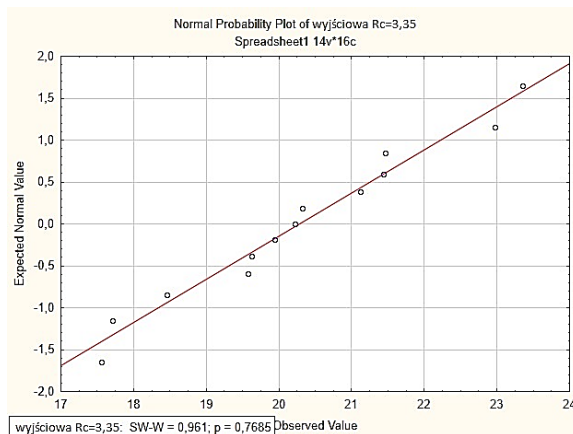
H_0 : średnica włókien ma rozkład normalny

H_1 : średnica włókien nie ma rozkładu normalnego

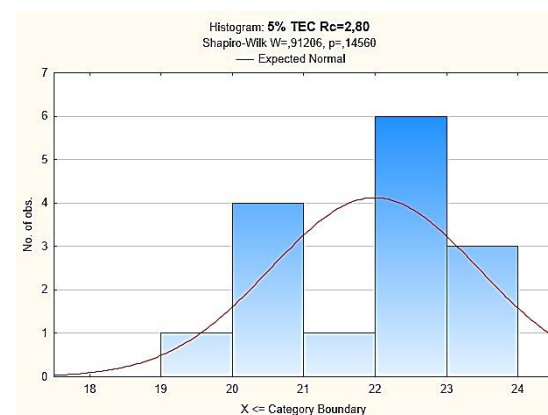
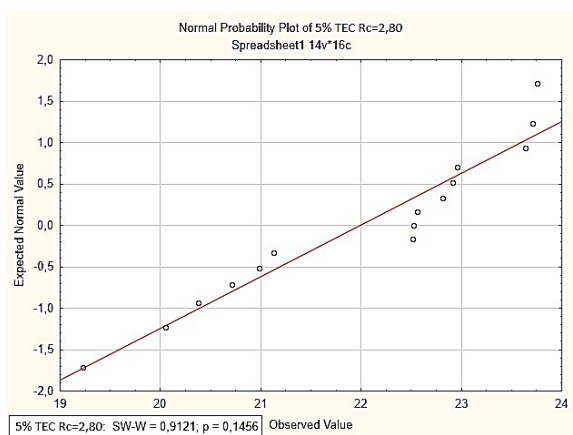
Tabela 20. Wartości statystyczne testu Shapiro-Wilka

Włókna			n	W	p
włókna bazowe PLA Rc=3,35			13	0,960963	0,768465
modyfikator	C _p , %wag	Rc	n	W	p
TEC	5	2,80	15	0,912055	0,145601
		3,28	15	0,966635	0,805489
	7	2,80	15	0,899951	0,095010
		3,28	15	0,931185	0,284218
ADO	5	2,80	15	0,961488	0,718238
		3,28	15	0,935655	0,330866
	7	2,80	15	0,943926	0,434313
		3,28	15	0,920528	0,196239
oligoIBPE	10	2,80	15	0,912997	0,150522
		3,28	10	0,907468	0,264046
IBPE	5	2,80	15	0,972633	0,894951
		3,28	15	0,875652	0,040882

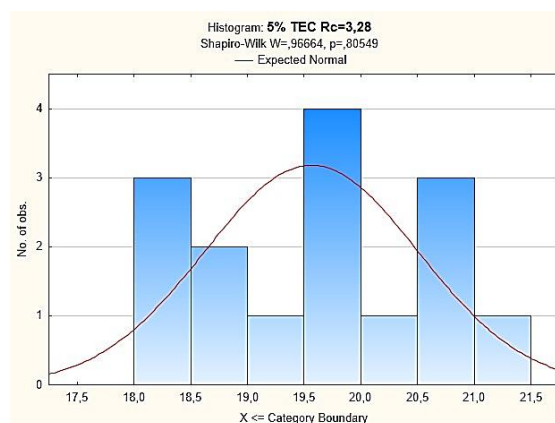
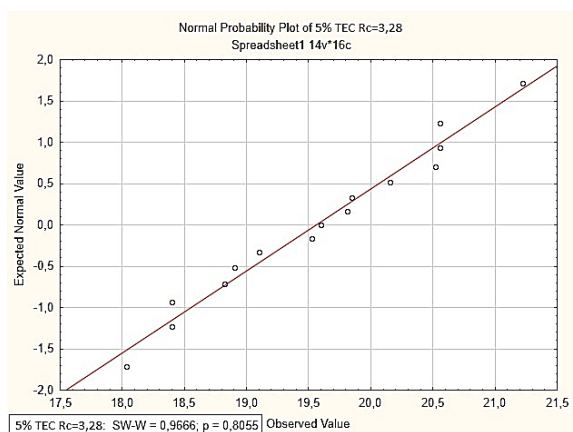
Tylko dla próby PLA z 5%wag. IBPE o Rc-3,28 nie została potwierdzona hipoteza zerowa (**Tabela 20**). Dla pozostałych prób średnica włókien jest zmienną losową o rozkładzie normalnym, ponieważ wartość p jest większa od $\alpha = 0,05$. Wykresy graficzne normalności i histogramy rozkładu przedstawiono na poniższych rysunkach (**Rysunki 42- 54**).



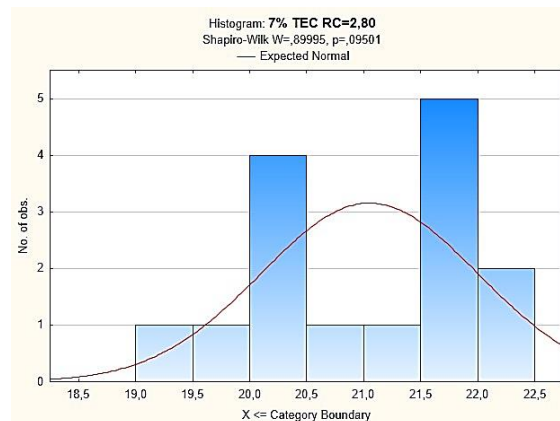
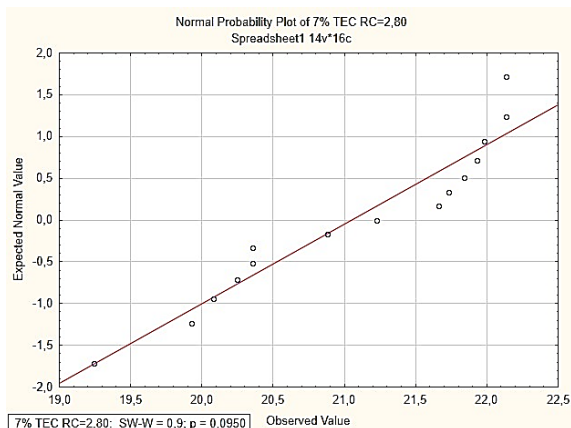
Rysunek 42. Wykres normalności i histogram rozkładu dla bazowego włókna PLA



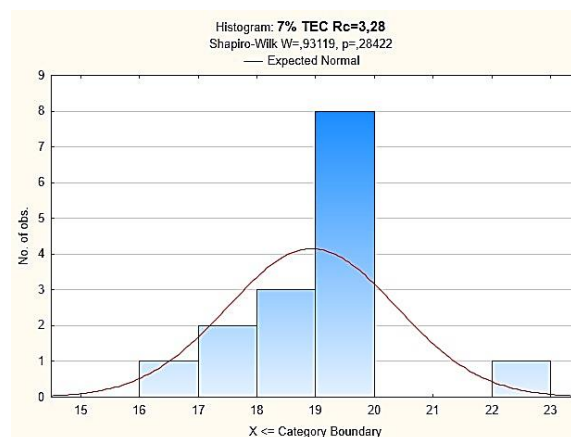
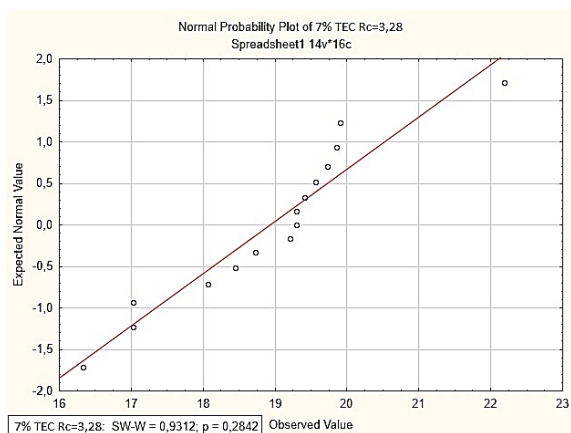
Rysunek 43. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 5% wag. TEC Rc-2,80



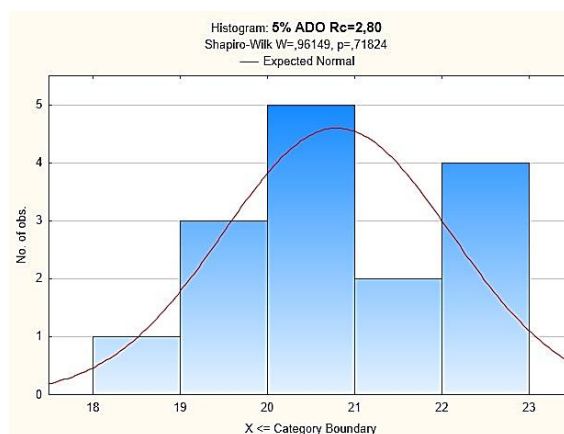
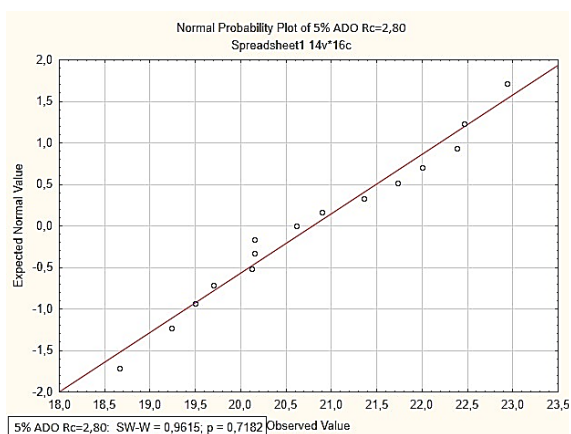
Rysunek 44. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 5% wag. TEC Rc-3,28



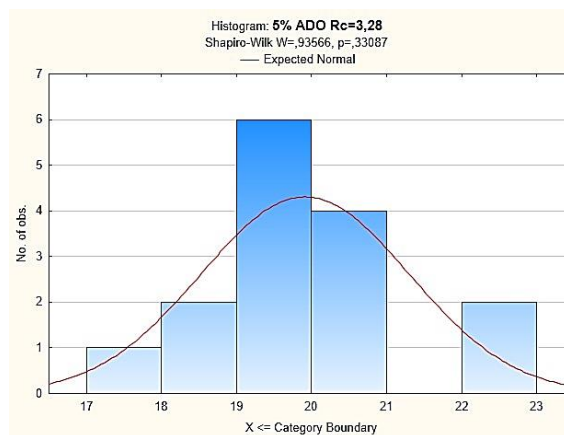
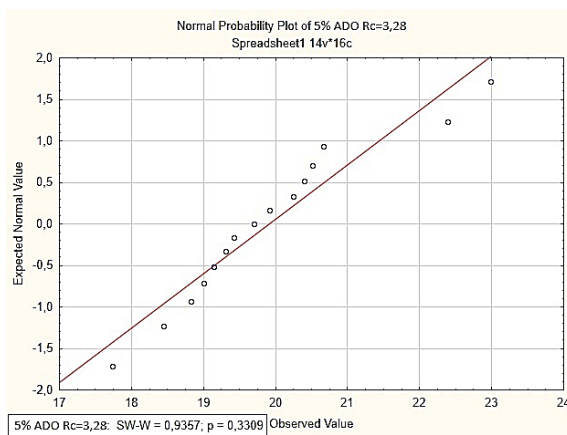
Rysunek 45. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 7% wag. TEC Rc-2,80



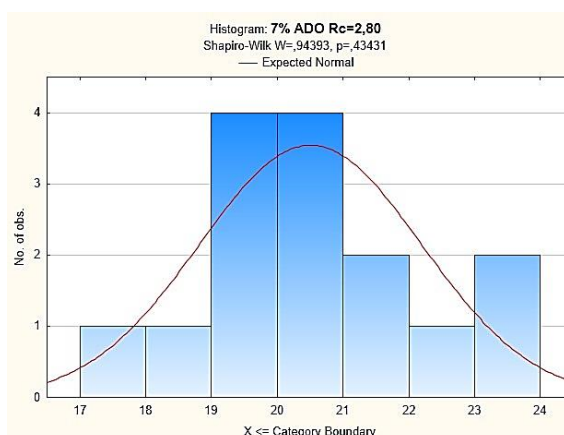
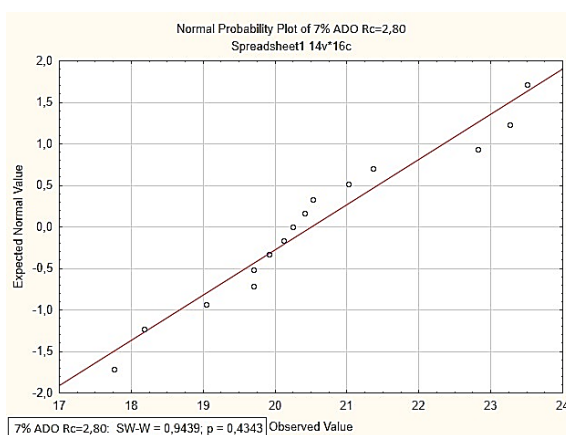
Rysunek 46. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 7% wag. TEC Rc-3,28



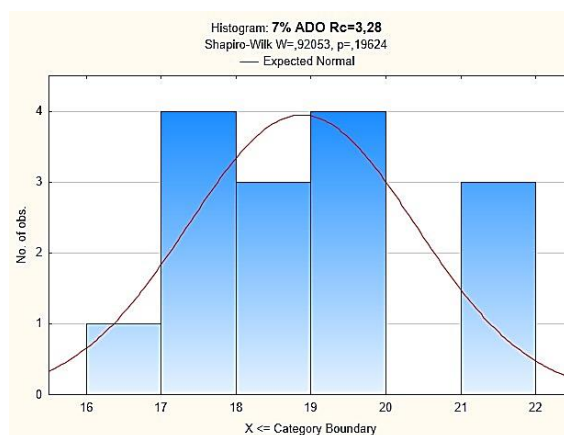
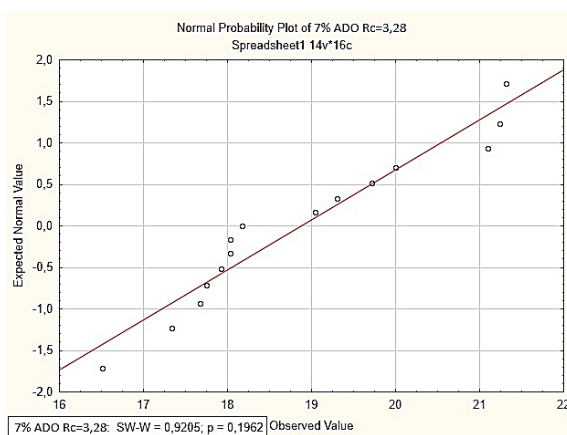
Rysunek 47. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 5% wag. ADO Rc-2,80



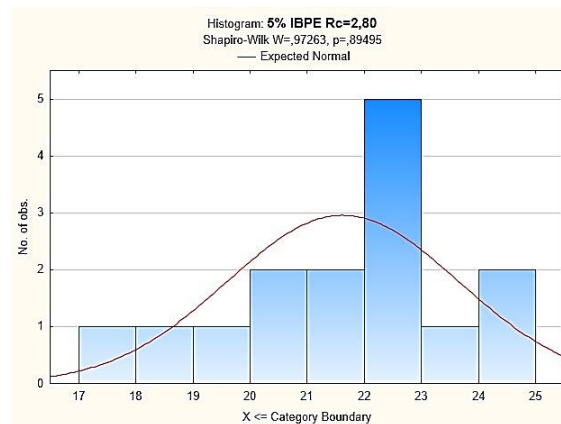
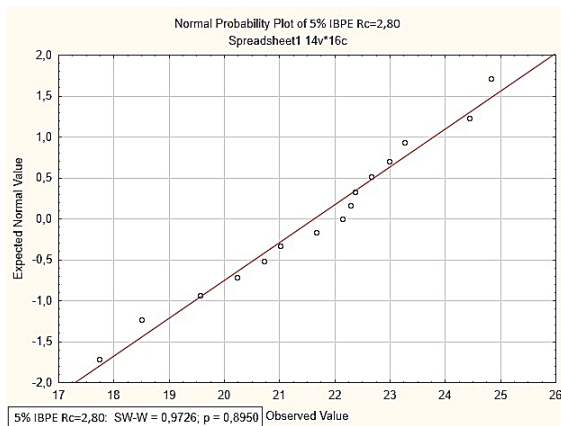
Rysunek 48. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 5% wag. ADO Rc-3,28



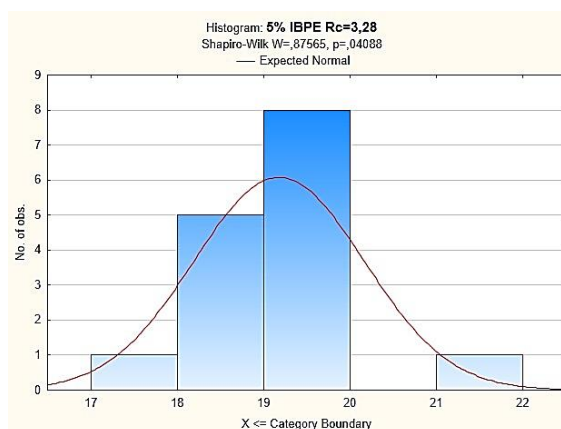
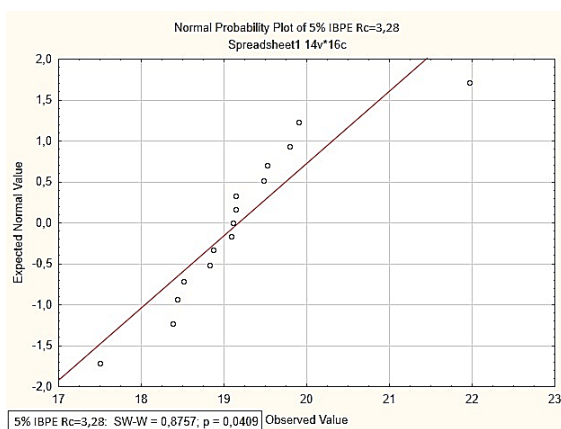
Rysunek 49. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 7% wag. ADO Rc-2,80



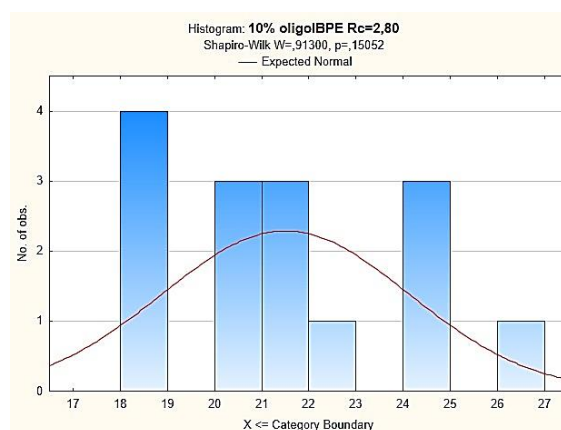
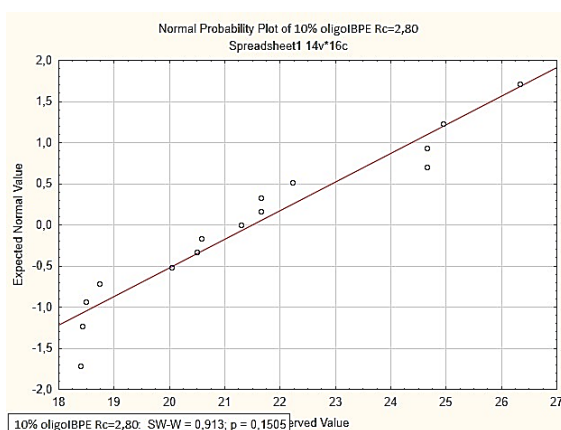
Rysunek 50. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 7% wag. ADO Rc-3,28



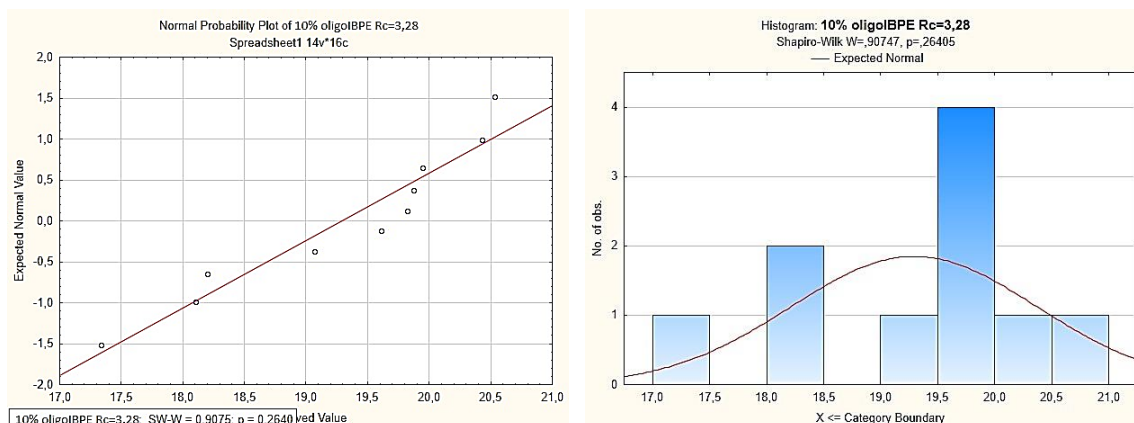
Rysunek 51. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 5% wag. IBPE Rc-2,80



Rysunek 52. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 5% wag. IBPE Rc-3,28



Rysunek 53. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 10% wag. oligoIBPE Rc-2,80



Rysunek 54. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 10% wag. oligoIBPE Rc-3,28

Histogram elementarnych włókien PLA miał charakter multimodalny. Dla modyfikowanych prób TEC nastąpiła zmiana w kierunku bimodalności lub lewoskośności. Dla modyfikacji ADO nastąpiła symetryzacja danych. Dla próby PLA-IBPE uzyskano lewoskośny charakter histogramu natomiast dla PLA-oligoIBPE multimodalny. Zastosowane modyfikatory pozwoliły na uzyskanie symetrycznych histogramów rozkładu średnicy elementarnych włókien.

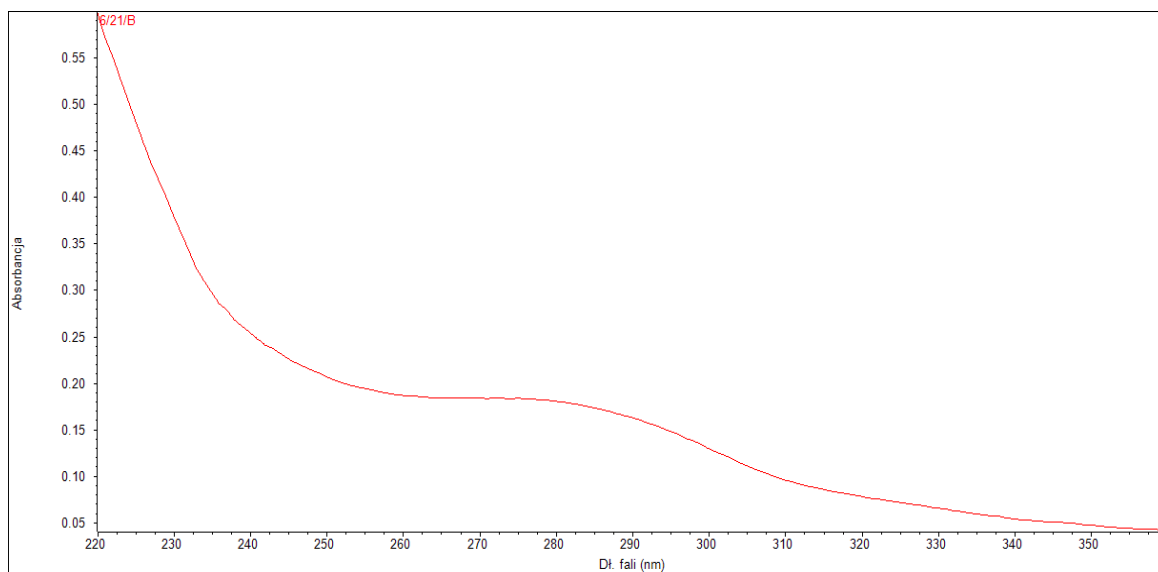
2.3.5. Analiza fizyko-chemiczna

Opracowane włókna zostały poddane badanom fizyko-chemicznym w celu oceny czystości chemicznej. Zastosowana metodyka jest wykorzystywana do badań materiałów mogących mieć zastosowanie w branży medycznej/ farmaceutycznej. Opracowane włókna poddano ekstrakcji symulującej użycie jako materiały do celów medycznych zgodnie z dokumentami normatywnymi wykorzystując jako ekstrahent wodę do wstrzykiwań Firmy Fresenius (PL). Ekstrakcję symulującą użycie przeprowadzono w kolbach Erlenmayera w temperaturze 37 ± 1 °C w czasie 72 ± 2 h w termostatowej łaźni wodnej z wytrząsaniem SW 23 firmy Julabo (Niemcy) (parametry wytrząsania - 150 r.p.m.). Następnie ekstrakt wodny poddano analizom fizyko-chemicznym (**Tabela 21**). Wszystkie uzyskane ekstrakty były bezbarwne, z modyfikowanych włókien wykazały słaby ale wyczuwalny zapach.

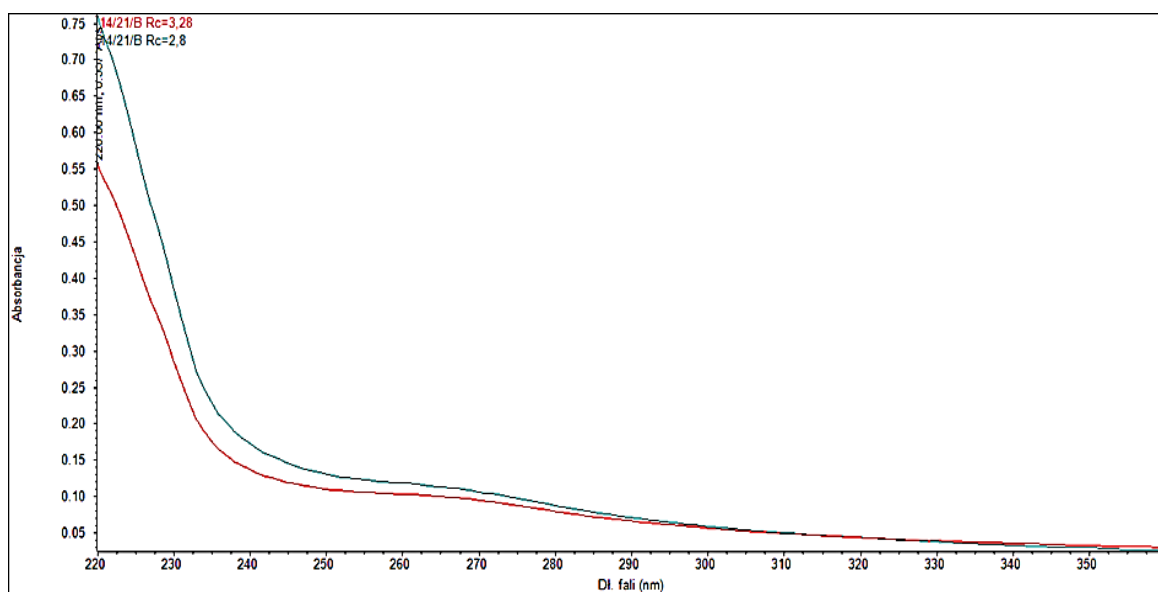
Tabela 21. Parametry ekstraktu wodnego z włókien

Włókna			pH	Środki pianotw., h piany, cm	A $\lambda_{220\text{nm}}$	Cd	Cr całkowity	Pb	Zn	Hg
			mg/dm ³ ekstraktu							
włókno bazowe PLA Rc=3,35			7,0	3,5	0,598	<0,01	<0,05	<0,075	0,28	<0,0005
Mody.	C _p , %wag	Rc	modyfikowane włókna							
TEC	5	2,80	4,5	4,0	0,762	-	-	-	-	-
		3,28	4,7	4,0	0,557	-	-	-	-	-
	7	2,80	4,2	4,0	0,619	<0,01	<0,05	<0,075	0,15	<0,0005
		3,28	4,2	4,0	0,551	-	-	-	-	-
ADO	5	2,80	4,3	1,0	0,432	-	-	-	-	-
		3,28	4,0	1,0	0,276	-	-	-	-	-
	7	2,80	4,0	1,0	0,792	<0,01	<0,05	<0,075	0,20	<0,0005
		3,28	4,0	1,0	0,510	-	-	-	-	-
oligo IBPE	10	2,80	5,5	6,0	0,885	<0,01	<0,05	<0,075	0,21	<0,0005
		3,28	4,8	4,0	0,541	-	-	-	-	-
IBPE	5	2,80	5,7	3,0	0,581	<0,01	<0,05	<0,075	1,75	<0,0005
		3,28	5,7	3,0	0,412	-	-	-	-	-

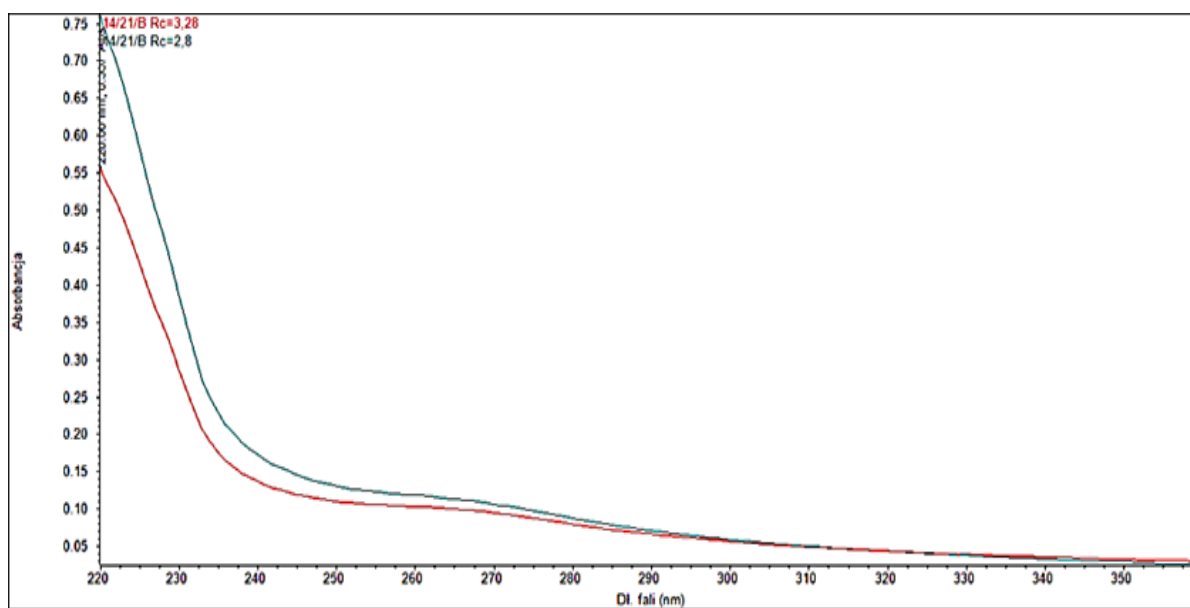
Dla wszystkich ekstraktów wodnych z modyfikowanych włókien o mniejszej krotności rozciągu ($R_c - 2,80$) oznaczono wyższą wartość absorbancji przy długości fali 220 nm (**Rysunki 55- 61**). Włókna o mniejszym rozciągu wykazały niższy stopień krystaliczności co ułatwiło uwalnianie modyfikatora, jak i degradację polimeru. Modyfikator przede wszystkim występował w części amorficznej, która jest bardziej podatna na penetrację wody. Ekstrakt z bazowego włókna PLA również wykazał absorbancję przy długości fali 220 nm o wartości 0,598 co mogło wynikać z zastosowanej preparacji włókienniczej, która zastała wyekstrahowana. Wzrost absorbancji również mógł być spowodowany niewielką degradacją polimeru w wyniku hydrolizy wiązań estrowych. We wcześniej prowadzonych badaniach wykazano, że preparacja włókiennicza znacząco wpływa na parametry ekstraktu wodnego [110]. Ekstrakty z modyfikowanych włókien wykazały zbliżone wartości absorbancji. Na wszystkie włókna nanoszono takie samo stężenie preparacji włókienniczej przy prowadzeniu procesu z taką samą szybkością. Dlatego też, bardziej prawdopodobne było że, absorbancji wynika z wyekstrahowania z włókien preparacji włókienniczej, a wyższe wartości dla modyfikowanych włókien wynikają z uwalniania modyfikatora. Zaobserwowano, że dla modyfikowanych prób uzyskano niższe wartości pH co potwierdza wpływ modyfikatorów na parametry ekstraktów wodnych. Dla wybranych ekstraktów wykonano atomową spektrometrię absorpcyjną (AAS) w celu oznaczania stężenia metali ciężkich. Wartości stężenia metali: Cd, Cr, Pb, Hg wyznaczono poniżej granicy oznaczalności metody, natomiast stwierdzono obecność cynku we wszystkich badanych próbach. W ekstrakcie z bazowego włókna PLA również wykryto obecność Zn w ilości 0,28 mg/dm³. W procesie polimeryzacji laktydu stosuje się katalizatory, takie jak: kompleksy aluminium, cynku, cyny i lantanowców. Związki cyny, a w szczególności kaprylan cyny jest przeważnie stosowany w procesie polimeryzacji stopowej ze względu na dobrą rozpuszczalność w ciekłym laktydzie, wysoką aktywność katalityczną i niski stopień racemizacji polimeru [192]. Jedynie w przypadku IBPE wartość jest wyższa. Do syntezy wykorzystano produkt uboczny z produkcji Uniestrol, który może być potencjalnie donorem cynku. Cynk bierze udział w procesie gojenia ran i warunkuje działanie przeciwnadciśnieniowe. Obecność cynku i jego stopniowe uwalnianie może sprzyjać zastosowaniu w sektorze medycznym. Wszystkie ekstrakty wodne z modyfikowanych włókien wykazały niższą wartość pH niż włókna z bazowego PLA, co wynikało z uwalniania modyfikatora i szybszej degradacji. Zastosowanie modyfikatorów TEC i oligoIBPE warunkowało zwiększenie zwiększone pienie się ekstraktu w odniesieniu do włókien bazowych, natomiast ADO hamowało. Dla IBPE uzyskano podobne wartości wysokości piany co włókna bazowe. Jest to spowodowane obecnością preparacji włókienniczej.



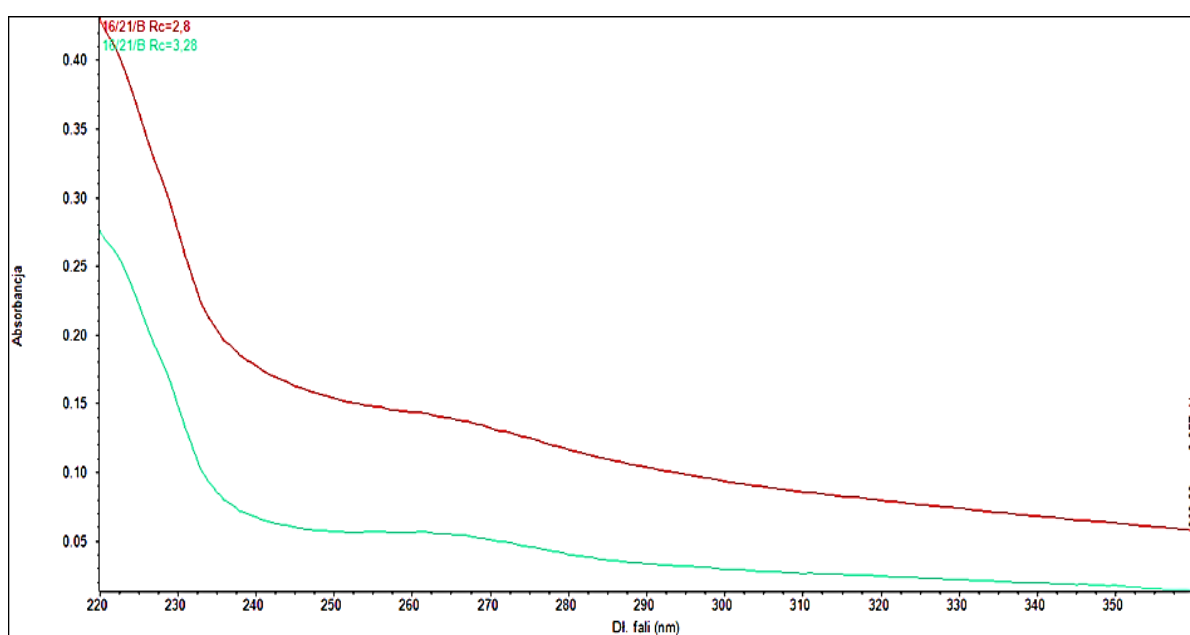
Rysunek 55. Widmo UV-VIS w zakresie 220- 360 nm dla ekstraktu z włókna bazowego PLA Rc-3,35



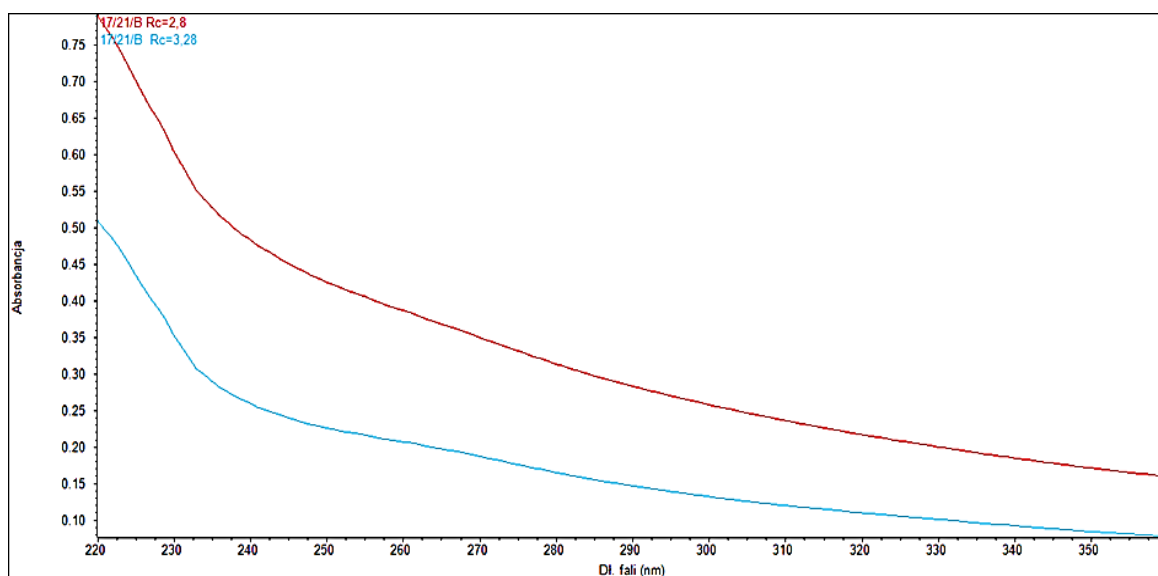
Rysunek 56. Widma UV-VIS w zakresie 220- 360 nm dla ekstraktu z włókna modyfikowanego 5% wag. TEC (czerwona dla Rc-3,28, niebieska dla Rc-2,80)



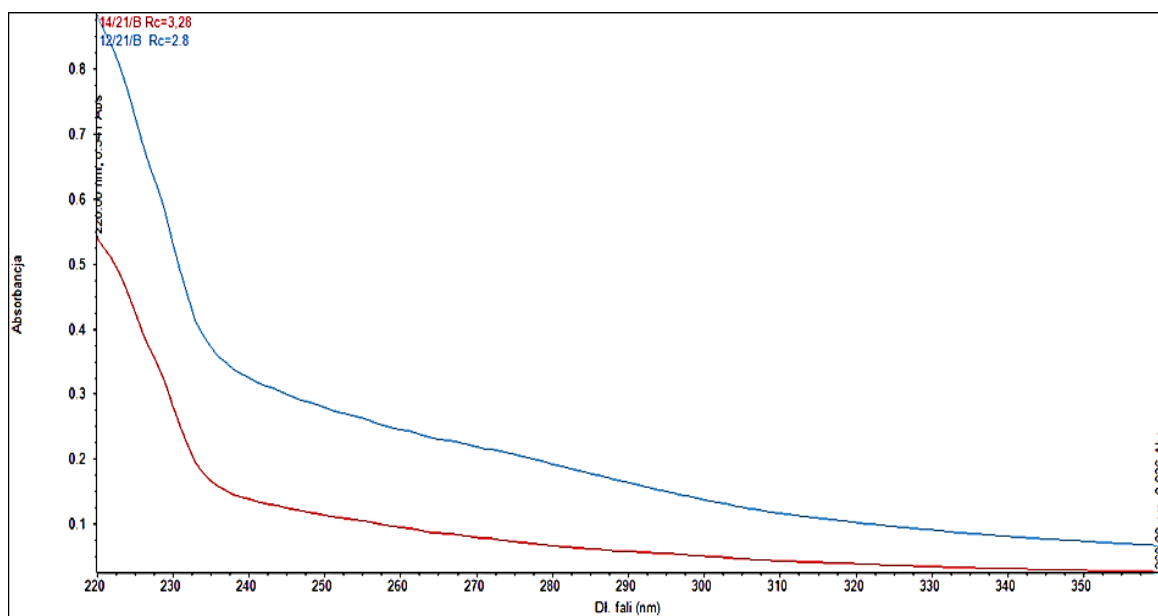
Rysunek 57. Widma UV-VIS w zakresie 220- 360 nm dla ekstraktu z włókna modyfikowanego 7% wag. TEC (czerwona dla $R_c=3,28$, niebieska dla $R_c=2,80$)



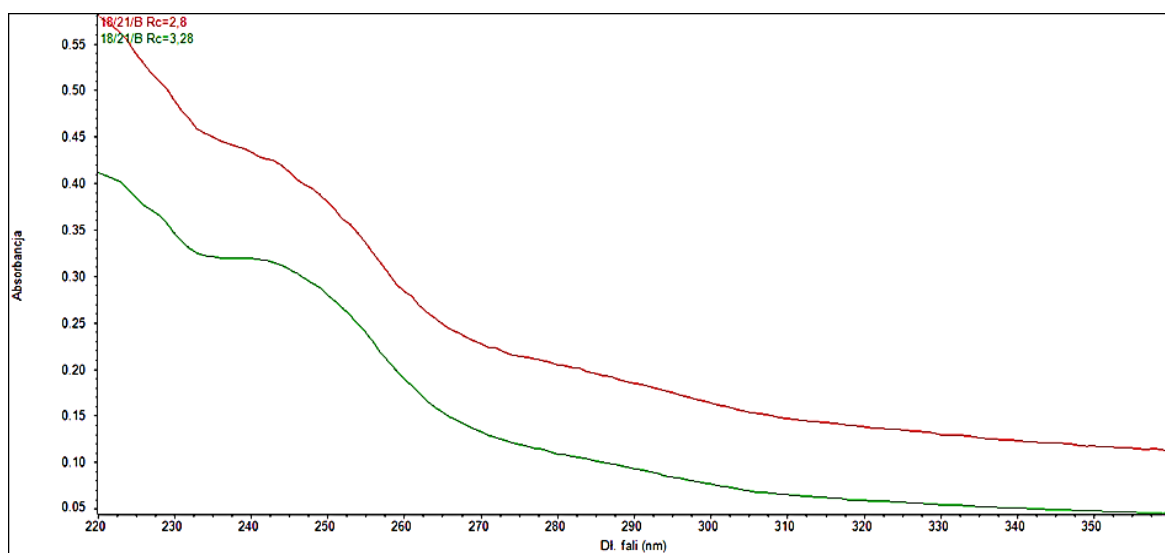
Rysunek 58. Widma UV-VIS w zakresie 220- 360 nm dla ekstraktu z włókna modyfikowanego 5% wag. ADO (zielona dla $R_c=3,28$, czerwona dla $R_c=2,80$)



Rysunek 59. Widmo UV-VIS w zakresie 220- 360 nm dla ekstraktu z włókna modyfikowanego 7% wag. ADO (niebieska dla Rc-3,80, czerwona dla Rc-2,80)



Rysunek 60. Widma UV-VIS w zakresie 220- 360 nm dla ekstraktu z włókna modyfikowanego 10% wag. oligoIBPE (czerwona dla Rc-3,80, niebieska dla Rc-2,80)

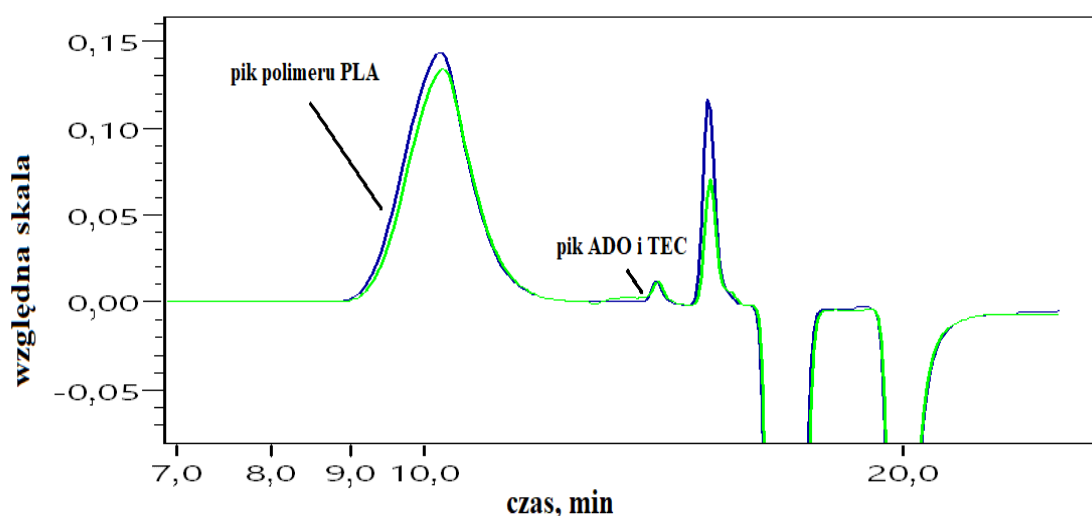


Rysunek 61. Widma UV-VIS w zakresie 220- 360 nm dla ekstraktu z włókna modyfikowanego 5% wag. IBPE (zielona dla Rc-3,80, czerwona dla Rc-2,80)

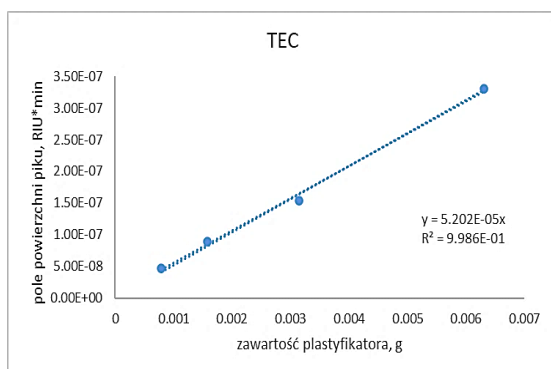
2.3.6. Oznaczenia zawartości małowcząsteczkowych plastyfikatorów

W ramach pracy badawczej opracowano metodykę oznaczania zawartości dwóch modyfikatorów małowcząsteczkowych: cytrynianu trietylu (TEC) i adypinianu bis (2-etyloheksylu) (ADO) wykorzystując technikę chromatografii żelowej (**Rysunek 62**). W trakcie analizy modyfikator ulegał rozdzielaniu w układzie kolumn chromatograficznych. Analiza ta potwierdziła, że zastosowane modyfikatory nie utworzyły z polimerem połączenia chemicznego a jedynie nastąpiło oddziaływanie fizyczne. Potwierdziło to że, modyfikatory należą do grupy plastyfikatorów zewnętrznych [77-78]. Przygotowano roztwory polimeru o określonym stężeniu modyfikatora, tak aby wykreślić krzywą zawartości TEC i ADO w odniesieniu do powierzchni pików modyfikatora oraz jego wysokości, krzywe wzorcowe zaprezentowano na **Rysunkach 63-64**, oraz przykładowy chromatogram na **Rysunku 62**.

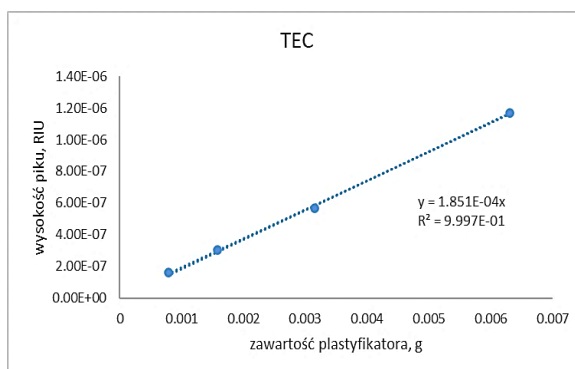
Chromatogram



Rysunek 62. Przykładowy chromatogram GPC/SEC uzyskany dla włókien PLA z 5% wag. ADO i TEC

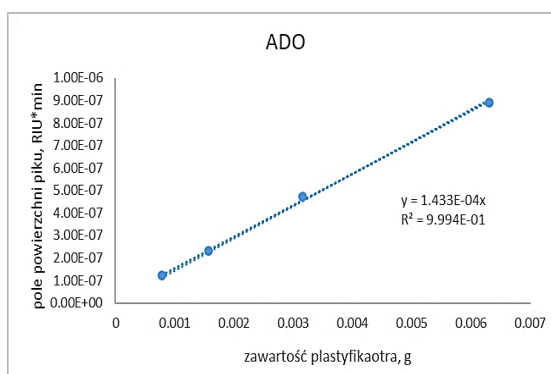


A

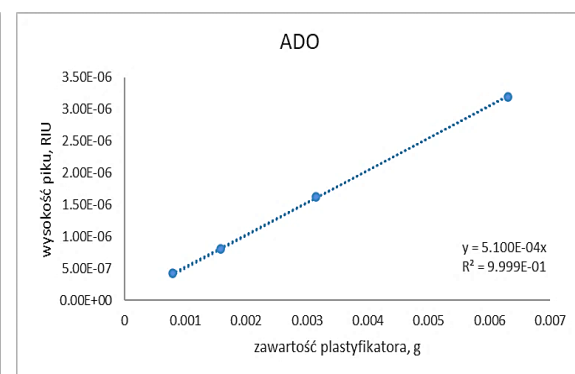


B

Rysunek 63. Krzywe wzorcowe dla TEC (A dla pola powierzchni pików; B dla wysokości pików)



A



B

Rysunek 64. Krzywe wzorcowe dla ADO (A dla pola powierzchni pików; B dla wysokości pików)

Dla wszystkich krzywych wzorcowych uzyskano liniowość funkcji o bardzo wysokim współczynniku determinacji R^2 (**Rysunek 63- 64**). Wykorzystując krzywe wzorcowej i równanie funkcji linowej obliczono zawartość plastyfikatora w bioregranulatach i modyfikowanych włóknach z uwzględnieniem masy próbki (**Tabela 22**). Do analizy wykorzystano powierzchnię pod pikiem (S) oraz wysokość pików (H) odpowiadającego modyfikatorowi, w celu wyboru najlepszego sposobu przeliczania wartości rzeczywistego stężenia dla modyfikatora (C_p). Obliczone stężenie porównano z stężeniem teoretycznym (C_{pt}) czyli wprowadzonym do polimeru.

Tabela 22. Zawartość modyfikatora w badanych próbach

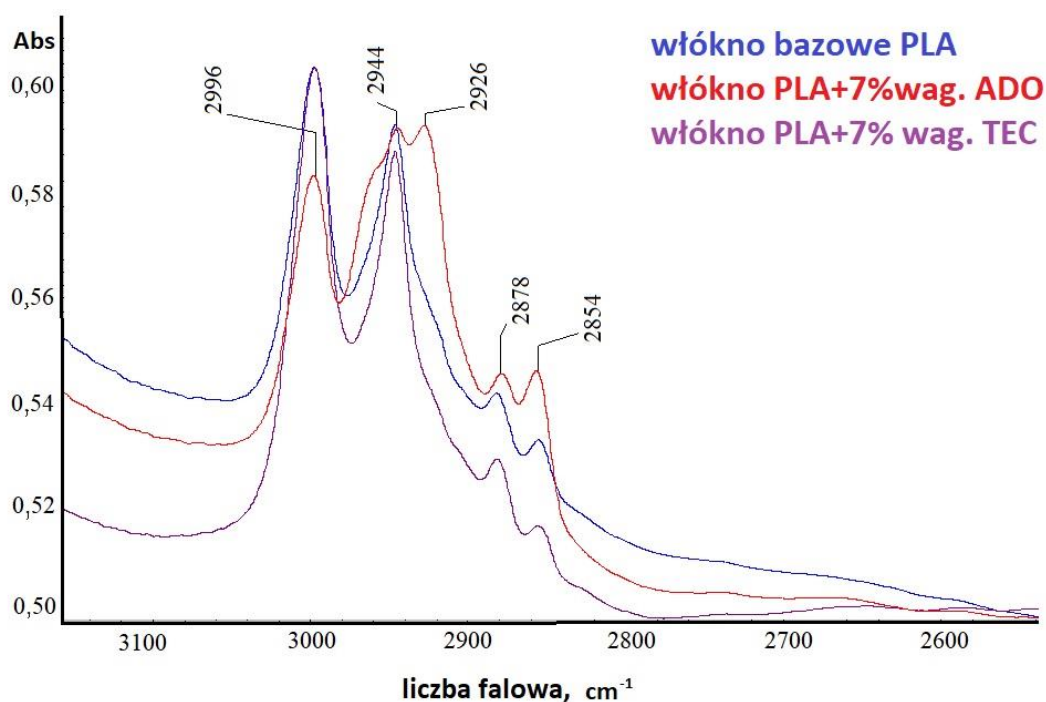
próba	C _{pt} , %wag	S, RIU*min	H, RIU	masa próbki, g	zawartość mod., z krzywej wzorcowej S, g	zawartość mod. z krzywej wzorcowej H, g	C _p S, %wag	C _p H, %wag
TEC								
regranulat	5	$5,19 \cdot 10^{-8}$	$2,13 \cdot 10^{-7}$	0,0232	$9,98 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	4,3	5,0
włókno Rc-2,80	5	$5,25 \cdot 10^{-8}$	$1,77 \cdot 10^{-7}$	0,0235	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$9,56 \cdot 10^{-4}$	4,3	4,1
włókno Rc-3,28	5	$4,98 \cdot 10^{-8}$	$1,86 \cdot 10^{-7}$	0,0233	$9,57 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	4,1	4,3
regranulat	7	$6,80 \cdot 10^{-8}$	$1,86 \cdot 10^{-7}$	0,0203	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	6,4	5,0
włókno Rc-2,80	7	$7,89 \cdot 10^{-8}$	$2,39 \cdot 10^{-7}$	0,0230	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$	6,6	5,6
włókno Rc-3,28	7	$6,87 \cdot 10^{-8}$	$2,57 \cdot 10^{-7}$	0,0205	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	6,4	6,8
regranulat	12	$1,38 \cdot 10^{-7}$	$4,92 \cdot 10^{-7}$	0,0223	$2,66 \cdot 10^{-3}$	$2,66 \cdot 10^{-3}$	11,9	11,9
regranulat	14	$1,28 \cdot 10^{-7}$	$4,62 \cdot 10^{-7}$	0,0202	$2,46 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	12,2	12,4
ADO								
regranulat,	5	$1,88 \cdot 10^{-7}$	$7,47 \cdot 10^{-7}$	0,0237	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$	5,5	6,2
włókno Rc-2,80	5	$1,43 \cdot 10^{-7}$	$6,08 \cdot 10^{-7}$	0,0225	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	4,4	5,3
włókno Rc-3,28	5	$1,53 \cdot 10^{-7}$	$6,02 \cdot 10^{-7}$	0,0228	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	4,7	5,2
regranulat	7	$2,42 \cdot 10^{-7}$	$9,60 \cdot 10^{-7}$	0,0236	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^{-3}$	7,1	8,0
włókno Rc-2,80	7	$2,37 \cdot 10^{-7}$	$8,84 \cdot 10^{-7}$	0,0234	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$	7,1	7,4
włókno Rc-3,28	7	$2,26 \cdot 10^{-7}$	$8,01 \cdot 10^{-7}$	0,0223	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$	7,1	7,0
regranulat	12	$4,50 \cdot 10^{-7}$	$1,76 \cdot 10^{-7}$	0,0243	$3,14 \cdot 10^{-3}$	$3,44 \cdot 10^{-3}$	12,9	14,2
regranulat	14	$4,04 \cdot 10^{-7}$	$1,79 \cdot 10^{-7}$	0,0200	$2,82 \cdot 10^{-3}$	$3,50 \cdot 10^{-3}$	14,1	17,5

Korzystniejszym parametrem do obliczeń jest zastosowanie pola powierzchni piku modyfikatora, ponieważ wartość ta jest mniej wrażliwa na ustawienie linii bazowej koniecznej do przeprowadzenia analizy chromatogramu. Zawartości procentowa TEC w regranulacie oraz we włóknach oznaczona została na poziomie teoretycznego stężenia wprowadzonego do polimeru dla zawartości 5% i 7% wag., natomiast dla regranulatu 14% wag. uzyskano w badanych próbach niższe zawartości. Zawartość ADO wyznaczono na podobnym poziomie jak w przypadku teoretycznego stężenia zarówno w regranulacie jak i we włóknach. Opracowana metoda potwierdza, że teoretyczne ilości modyfikatorów wprowadzane w procesie wytłaczania nie uległy zmianom podczas procesów przetwórczych np.: suszenie, przędzenie, rozciąganie.

2.3.7. Analiza struktury włókien z adypinianem bis (2-etyloheksyłu)

Dla modyfikowanych włókien adypinianem bis (2-etyloheksyłu) oznaczono podwójny pik topnienia w analizie DSC. Zjawisko wystąpiło również we wszystkich modyfikowanych regranulatach, ale po procesie przędzenia nie zaobserwowano już efektu podwójnego piku T_m . W tym celu zastosowano technikę DSC, FTIR i WAXD do wyjaśnienia tego zjawiska. Dla włókien PLA z 7% wag. cytrynianem trietylu (TEC) i adypinianem bis (2-etyloheksyłu) (ADO) (Rc-3,28) przeprowadzono analizy strukturalne przy użyciu techniki FTIR-ATR (**Rysunki 65-68**).

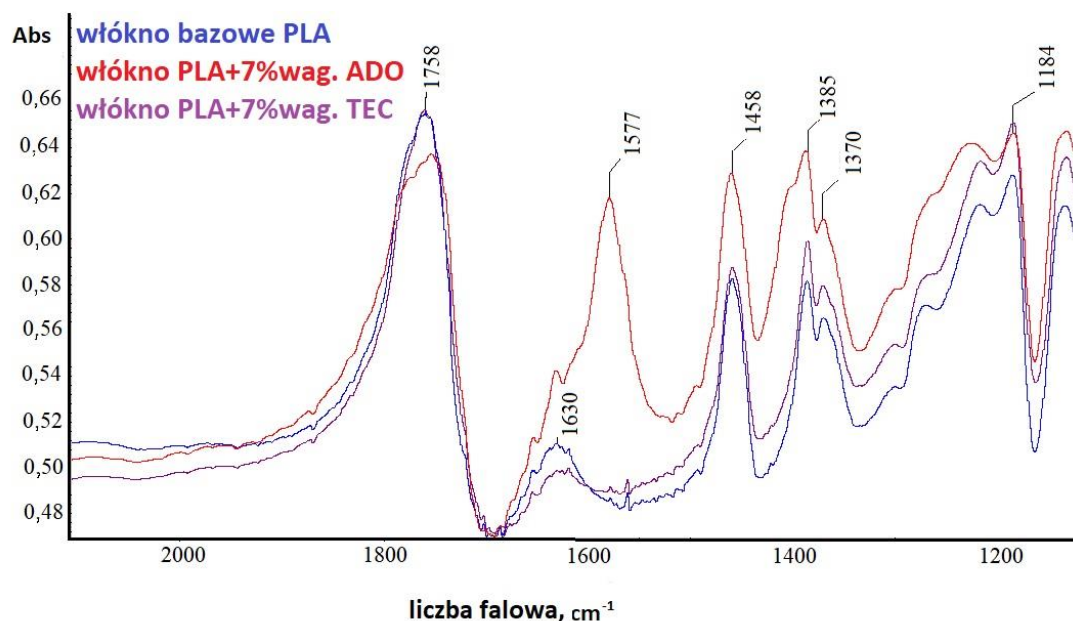
Różnicę w wysokim zakresie liczb falowych 3100- 2600 cm^{-1} , charakterystycznych dla drgań rozciągających C-H, zaobserwowano tylko dla ADO (**Rysunek 65**). Modyfikacja ADO spowodowała zakłócenia pasm $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ (symetryczne rozciąganie C-H w grupie metylowej- vsCH_3) [182]. W przypadku TEC zjawisko to nie zostało zaobserwowane [86].



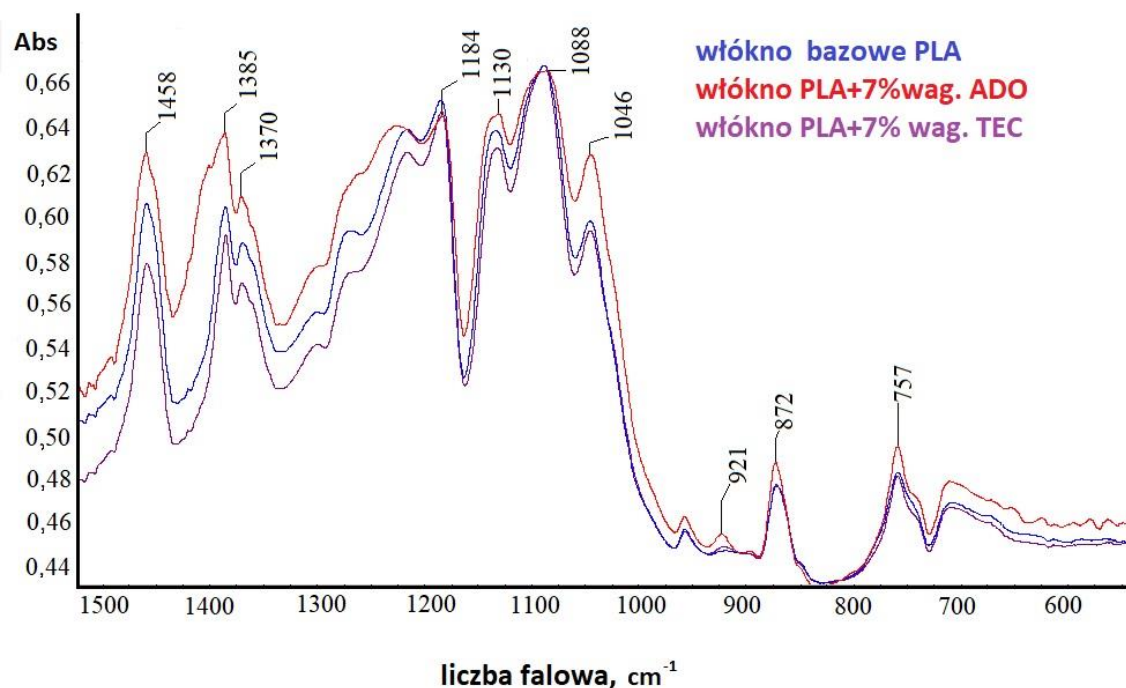
Rysunek 65. Widma FTIR-ATR w zakresie 3100- 2600 cm^{-1}

Widmo FTIR-ATR bazowego włókna PLA wykazało niską intensywność pasma przy 920 cm^{-1} natomiast po modyfikacji zaobserwowano wyższą intensywność, może być to związane ze sprzężeniem rozciągania szkieletu C-C z trybem kołysania CH_3 i wrażliwością na konformację łańcucha α lub α' kryształów PLA (**Rysunek 67**) [46], [193-194].

Dla włókien modyfikowanych ADO zaobserwowano większą intensywność pasma regionu amorficznego i krystalicznego (872 cm^{-1} - faza amorficzna i 757 cm^{-1} - faza krystaliczna) [14], [87]. Badania DSC potwierdziły wyższy stopień krystaliczności włókien z ADO. Również dla tej modyfikacji zaobserwowano dwa pasma przy 1630 cm^{-1} i 1570 cm^{-1} , charakterystyczne dla grupy karboksylanowej ($-\text{COO}-$), powstającej w wyniku hydrolizy grupy estrowej (**Rysunek 66**) [195-196]. Analiza GPC/SEC potwierdziła nieznaczny proces degradacji polimeru.

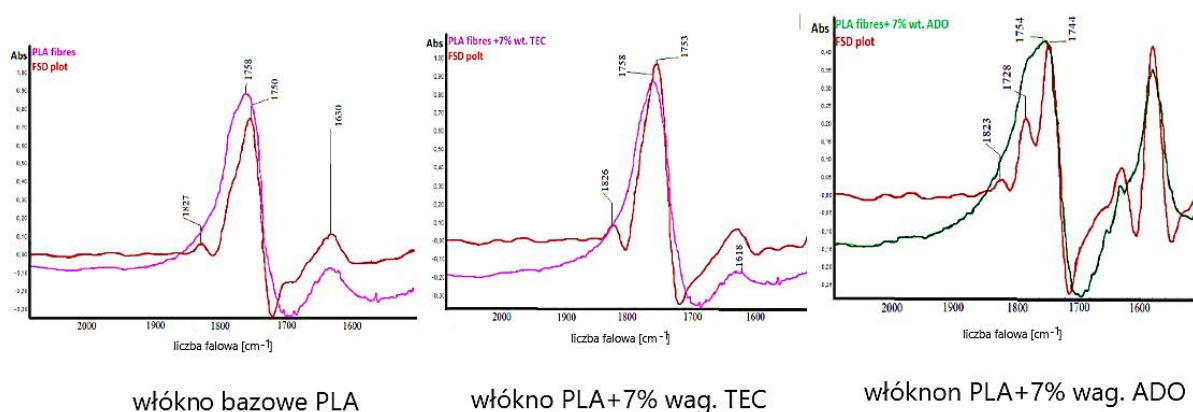


Rysunek 66. Widma FTIR-ATR w zakresie $2000-1200\text{ cm}^{-1}$



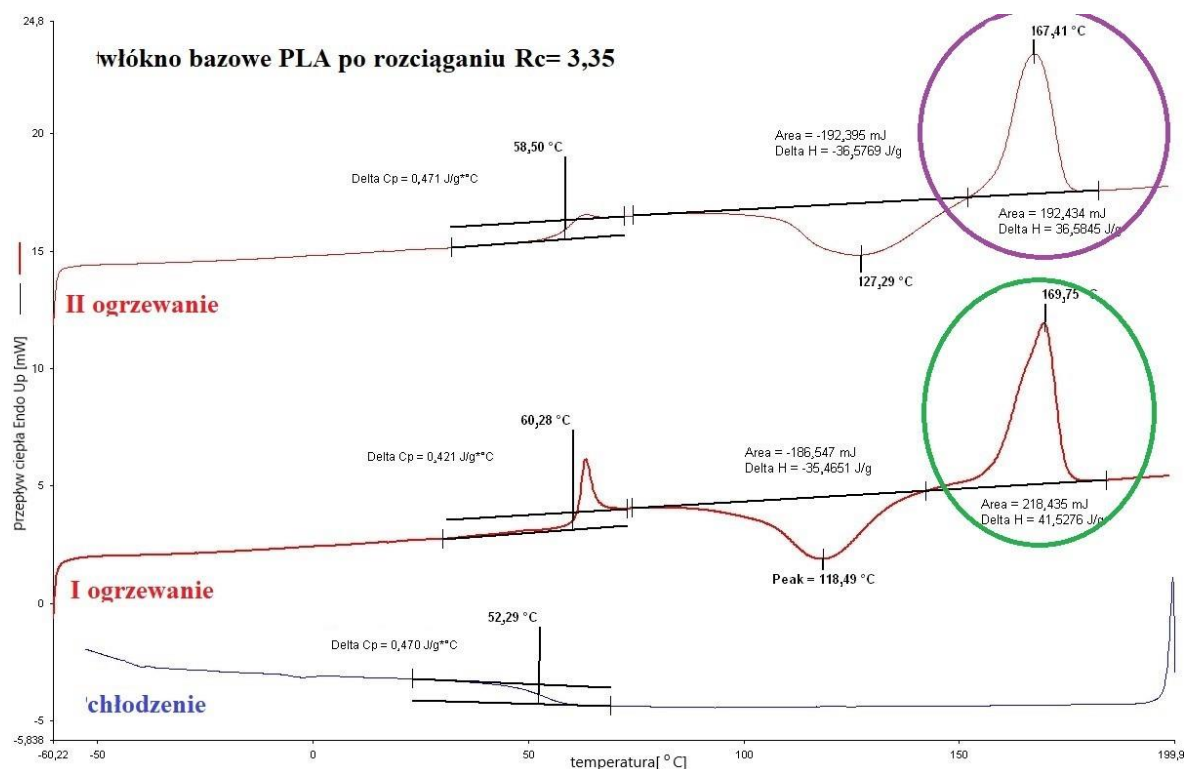
Rysunek 67. Widma FTIR-ATR w zakresie $1500-600\text{ cm}^{-1}$

Przeprowadzono proces dekonwolucji Fouriera pasma grupy karbonylowej (**Rysunek 68**). Wyniki zoptymalizowano, utrzymując szerokość pasma na poziomie 117,0 i wzmacnienie równe 2,0 dla wszystkich próbek. Szerokość pasma jest oszacowaniem szerokości nakładających się pasm. Wzmocnienie jest miarą stopnia, w jakim cechy są ujawniane. Określa "siłę" mocy rozdzielczej zastosowanej do danych. Tylko w przypadku modyfikacji z ADO zaobserwowano różnicę na wykresie dekonwolucji pasma (wykres FSD-czerwony). Podobne wyniki uzyskano za pomocą techniki FTIR-ATR w innych badaniach pasmo grupy karbonylowej, również zostało zdeformowane [86]. Pasma to dla włókien modyfikowanych ADO jest bardziej złożone, co może wskazywać na oddziaływanie grupy karbonylowej polimeru z plastyfikatorem. Obszar spektralny $1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ jest wrażliwy na konformację łańcucha i może być wykorzystany do rozróżnienia formy krystalicznej lub kryształów PLA.

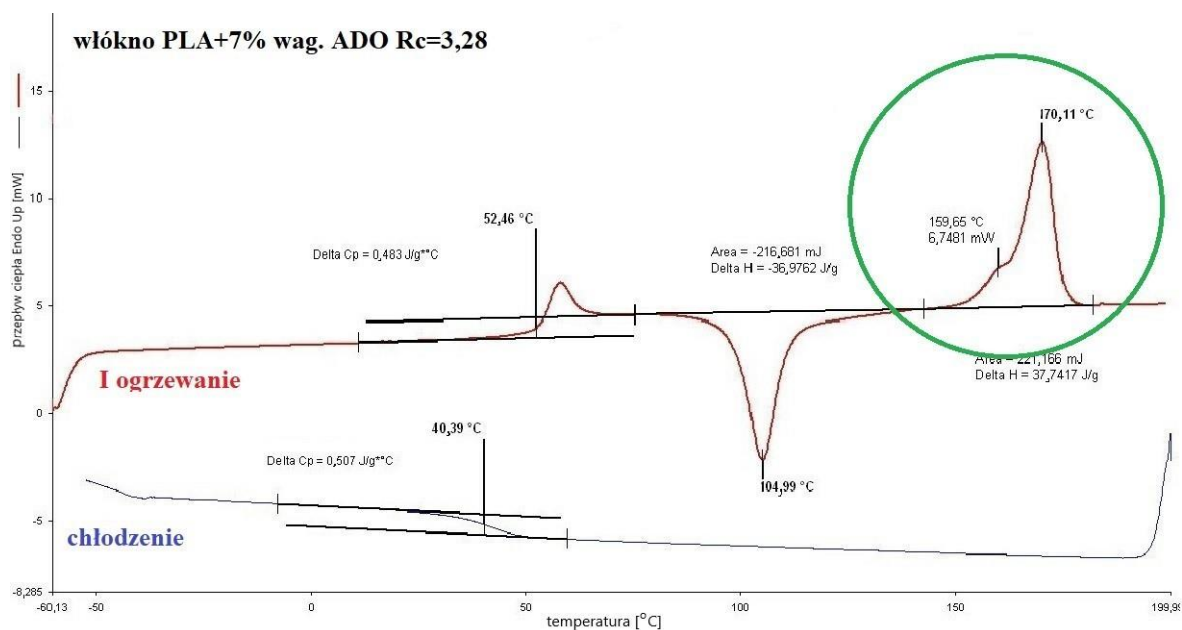


Rysunek 68. Dekonwolucja pasma 1730 cm^{-1} grupy estrowej

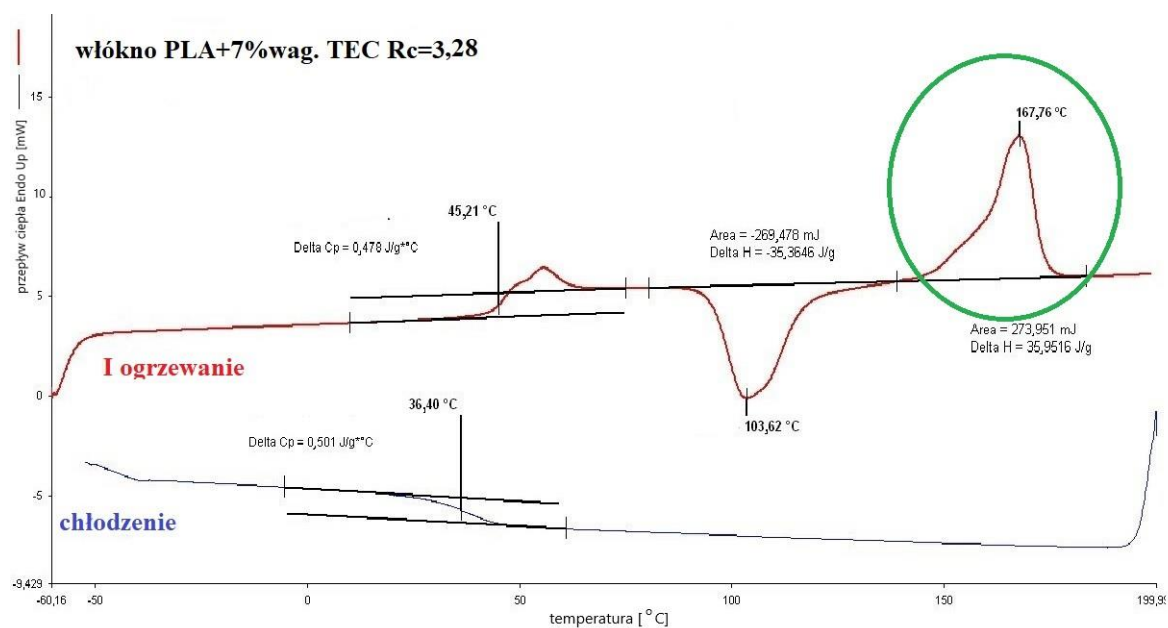
Termogramy DSC włókien przedstawiono na **Rysunkach 69- 72**. Badania termiczne wskazały również zmiany w strukturze włókien tylko modyfikowanych adypinianem bis (2-etyloheksylu) po poprzez obecność podwójnego pik topnienia (**Tabela 15; Rysunek 70**). W granulatacie i włóknie z bazowego PLA zjawisko to nie występowało (**Tabele 10, 15; Rysunek 69**). Dla pozostałych modyfikacji zaobserwowano je we wszystkich modyfikowanych w bioregranulatach (**Tabela 10**), natomiast tylko dla włókien z ADO utrzymało się (**Tabela 15**). Nie zaobserwowano tego efektu dla włókien surowych z TEC przed rozciąganiem (**Rysunek 72**). W procesie przędzenia gdzie następuje orientacja pierwotna, efekt podwójnego pik topnienia zanika. Naukowcy już obserwowali takie zjawisko, i wyjaśniali je np. przejściem fazowym między metastabilną formą krystaliczną α' a stabilną formą krystaliczną α [45], [197- 198]. Według innych prac podwójne piki były najprawdopodobniej związane z niewielką frakcją cieńszych i/lub mniej doskonałych kryształów [64], [65].



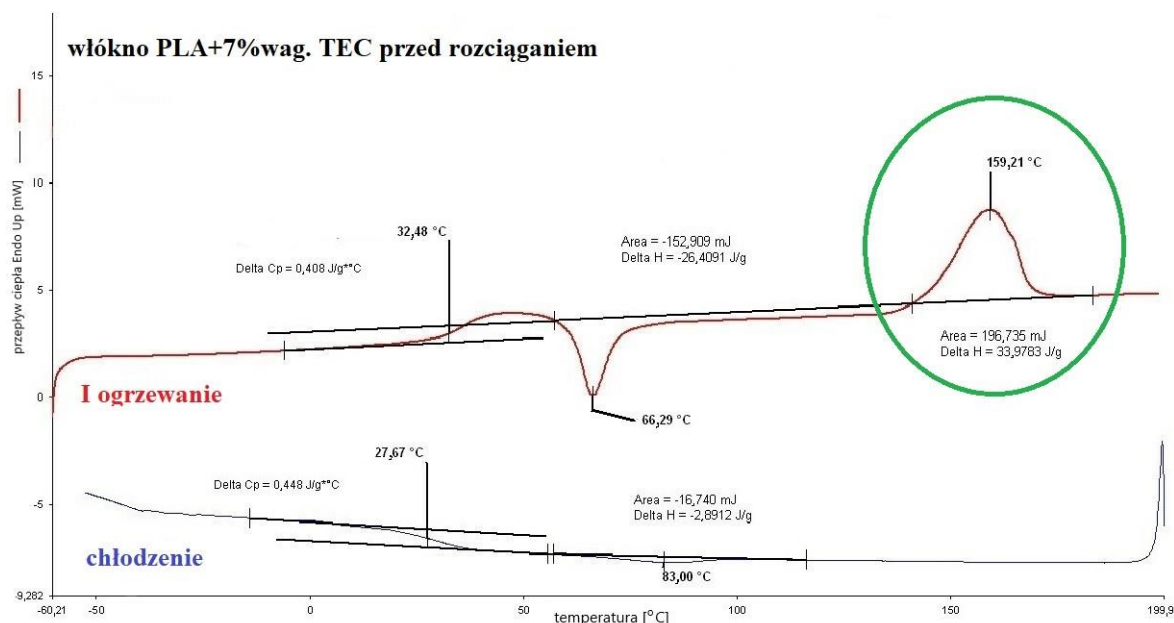
Rysunek 69. Krzywe DSC dla włókna bazowego PLA po rozciągnięciu przy Rc=3,35



Rysunek 70. Krzywe DSC dla włókna modyfikowanego 7% wag. ADO po rozciąganiu przy Rc=3,28



Rysunek 71. Krzywe DSC dla włókna modyfikowanego 7% wag. TEC po rozciąganiu przy Rc=3,28



Rysunek 72. Krzywe DSC dla włókna modyfikowanego 7% wag. TEC przed rozciąganiem

Dla bazowych i modyfikowanych włókien PLA przeprowadzono analizę WAXD (**Rysunek 73**). Celem badania było ustalenie, czy podwójny pik topnienia jest spowodowany różnymi fazami krystalicznymi czy cieńszymi i/lub mniej doskonałymi kryształami, zgodnie z dwiema wcześniejszymi tezami przedstawionymi przez innych badaczy [45], [64-65], [197-198]. Analiza nie wykazała różnic w fazach krystalicznych dla włókien bazowych i zmodyfikowanych. W przypadku zmodyfikowanych włókien temperatura procesu przedzenia została znacznie obniżona. Zgodnie z teorią Avaramiego, krystalizacja jest wypadkową dwóch procesów zachodzących jednocześnie, nukleacji - tworzenia się jąder kryształów i agregacji, która jest procesem wzrostu kryształów. Oba procesy są zależne od temperatury, ale ich intensywność w tej samej temperaturze jest różna (**Rysunek 74**) [187]. Ponieważ modyfikacja przesunęła krzywą krystalizacji w kierunku zarodkowania, spowodowało to powstanie drobnoziarnistej struktury, a kryształy były cieńsze i/lub mniej doskonałe. Efektem tego przesunięcia krystalizacji w kierunku intensywnej nukleacji był podwójny pik topnienia i zmiany widoczne na FTIR- ATR w obszarze 1700- 1800 cm^{-1} oraz na wykresach dekonwolucji Fouriera pasma grupy karbonyłowej (**Rysunek 66**).

Na **Rysunku 73a** przedstawiono profile WAXD otrzymanych włókien. Na dyfraktogramach bazowych i zmodyfikowanych włókien PLA wyraźnie widoczne są trzy dominujące piki dyfrakcyjne zlokalizowane przy 2θ 16,5°, 18,8° i 28,8°, odpowiadające płaszczyznom sieciowym (110)/(200), (203) i (216) form α' PLA. Dodatkowo dla włókien zawierających 7% wag. ADO i TEC widoczny był nieznaczny pik zlokalizowany wokół 2θ 22,3° odpowiadający (015) płaszczyznom sieci krystalicznej polilaktydu. Na podstawie przedstawionych profili dyfrakcyjnych WAXD można stwierdzić, że zgodnie z badaniami DSC, dodatki ADO i TEC promują krystalizację PLA podczas procesu formowania włókien.

Bardziej szczegółową analizę strukturalną włókien PLA uzyskano poprzez dekonwolucję profili dyfrakcji rentgenowskiej na amorficzne halo i piki krystaliczne. Do tej analizy dane eksperymentalne zostały dopasowane przez złożenie funkcji Gaussa i Lorentza obliczonych przy użyciu oprogramowania WAXSFIT opartego na metodzie Hindeleha i Johnsona [47], [199]. Kształty amorficznego halo oraz pików mezomorficznych i krystalicznych zostały wybrane zgodnie z modelem zaproponowanym przez Stocleta i wsp. [200]. Przykład dekonwolucji wzoru dyfrakcyjnego uzyskanego dla podstawowych włókien PLA przedstawiono na **rysunku 73a**. Zawartość fazy krystalicznej i mezomorficznej w badanych materiałach obliczono zgodnie z następującym równaniem:

$$\chi_0 = \frac{A_C + A_M}{A_A + A_C + A_M} \cdot 100\%$$

Równanie 4. Wzór do obliczania fazy krystalicznej i mezomorficznej

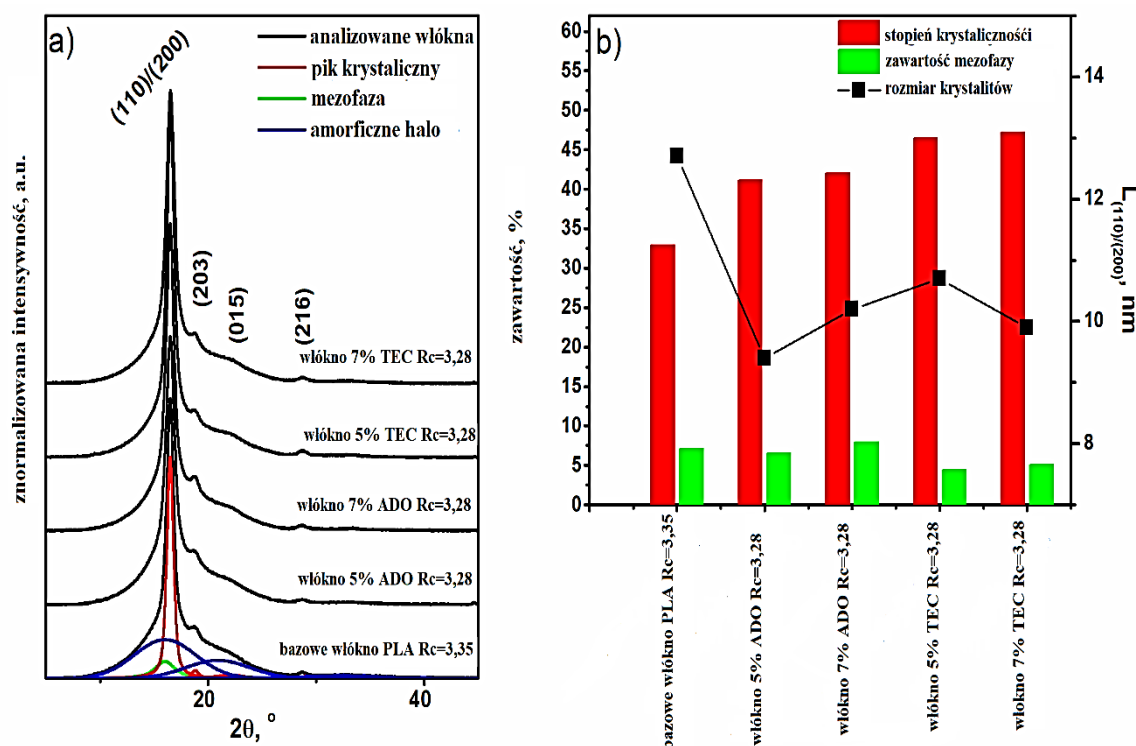
gdzie A_A , A_C i A_M są całkowitymi intensywnościami amorficznego halo i pików pochodzących odpowiednio z fazy krystalicznej i mezo-fazy.

Dodatkowo, rozmiar krystalitów prostopadłych do płaszczyzn sieci (110)/(200) obliczono mierząc FWHM najbardziej widocznego piku dyfrakcyjnego przy użyciu wzoru Scherrera:

$$L_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}$$

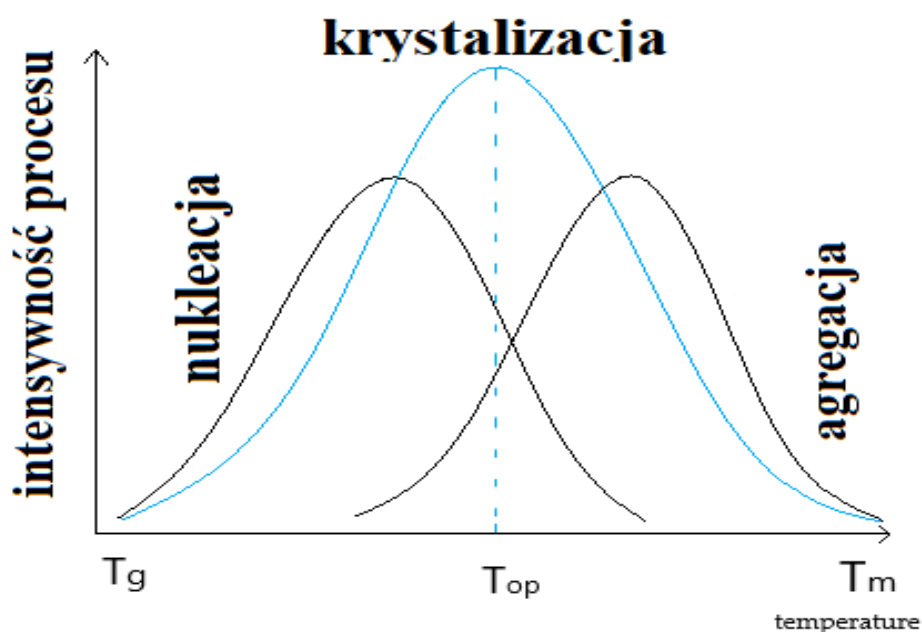
Równanie 5. Wzór do obliczenia rozmiaru krystalitów prostopadłych

gdzie $L(hkl)$ - średni rozmiar krystalitów prostopadłych do płaszczyzn sieci (hkl), θ - kąt Bragga dla płaszczyzn (hkl), λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego (dla $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 0,154$ nm), B - FWHM piku dyfrakcyjnego dla płaszczyzn (hkl), K - stała Scherrera, która dla polimeru jest równa 1.



Rysunek 73. Profile dyfrakcji rentgenowskiej badanych włókien z dekonwolucją bazowych włókien PLA (a) oraz zawartość kryształów i mezofaz w funkcji składu materiałów (b)

Na **rysunku 73b** przedstawiono zmiany struktury krystalicznej. Dodatek ADO i TEC nieznacznie zwiększył krystaliczność otrzymanych włókien. Zaobserwowano również mezofazę, co jest typowe dla form α' uporządkowanej struktury PLA. Obecność mezofazy wpłynęła korzystnie na wytrzymałość włókien oraz wydłużenie przy zerwaniu i nie zaobserwowano efektu kruchości, co jest oczywiste dla włókien o strukturze krystalicznej α formy PLA [201]. Dodatkowo zaobserwowano wpływ zawartości ADO lub TEC na wzrost zawartości mezofazy, co potwierdziło hipotezę o inkorporacji dodatku do struktury włókien nie tylko w obszarach amorficznych, ale również mezomorficznych. Ponadto przeprowadzono analizę zmian wielkości kryształitów w funkcji zawartości dodatków. Przedstawione na **rysunku 73b** wyniki sugerują inny mechanizm krystalizacji w przypadku zorientowanych włókien PLA z dodatkiem ADO lub TEC niż włókien bazowych. Włączenie dodatków molekularnych zapewniło zarodkowanie i tworzenie drobnoziarnistych struktur, natomiast w przypadku włókien bazowych dominował proces agregacji (**Rysunek 74**). Technika WAXD pozwalała na uzyskanie uśrednionych informacji strukturalnych, podczas gdy termogramy DSC zawierające dwie temperatury topnienia świadczyły o istnieniu dwóch różnych rozmiarów kryształitów formy α' PLA. Różny mechanizm krystalizacji i różny rozmiar obszarów linii krystalicznej wyjaśnił właściwości mechaniczne, w tym przypadku spadek wydłużenia przy wzroście wytrzymałości na rozciąganie. Analiza WAXD była zatem jednym z kluczowych elementów interpretacji wyników badań mechanicznych włókien.



Rysunek 74. Krzywa krystalizacji polimerów

Wnioski:

- Zostały opracowane optymalne warunki procesu przędzenia ze stopu włókien z modyfikowanych bioregranulatów poli(kwasu mlekowego). Zastosowanie modyfikatorów znacząco obniżyło warunki temperaturowe przędzenia o ok. 40°C. Było to spowodowane obniżeniem oddziaływań w łańcuchu polimerowym przez modyfikatory działające jak plastyfikatory, co potwierdziła wyższa wartość MFR i niższa wartość temperatury zeszklenia.
- Modyfikowane włókna były rozciągane z mniejszą krotnością, ponieważ podczas przędzenia zachodziła szybsza krystalizacja pierwotna. Wyniki badań wskazują, że stosując mniejszą wartość rozciągu nastąpiła efektywniejsza krystalizacja orientacyjna. Większa ruchliwość części amorficznej ale również mezomorficznej spowodowała lepsze rozklebianie, prostowanie i paralelizację makrocząsteczek, przy mniejszym naprężeniu rozciągania.
- Wartości temperatury zeszklenia dla włókien modyfikowanych cytrynianem (TEC), oligoIBPE i IBPE oznaczono na podobnym poziomie co wartość tego parametru dla bioregranulatów. Natomiast dla ADO wartość T_g włókien oznaczono na nieznacznie wyższym poziomie, co jest związane z błędem pomiarowym metody. Analiza GPC/SEC potwierdziła, że teoretyczne stężenia wprowadzone do polimeru odpowiadają wartością oznaczonym.
- Dla włókien modyfikowanych ADO zaobserwowano podwójne przejście w stan plastyczny o czym świadczą dwie wartości T_m . W przypadku pozostałych

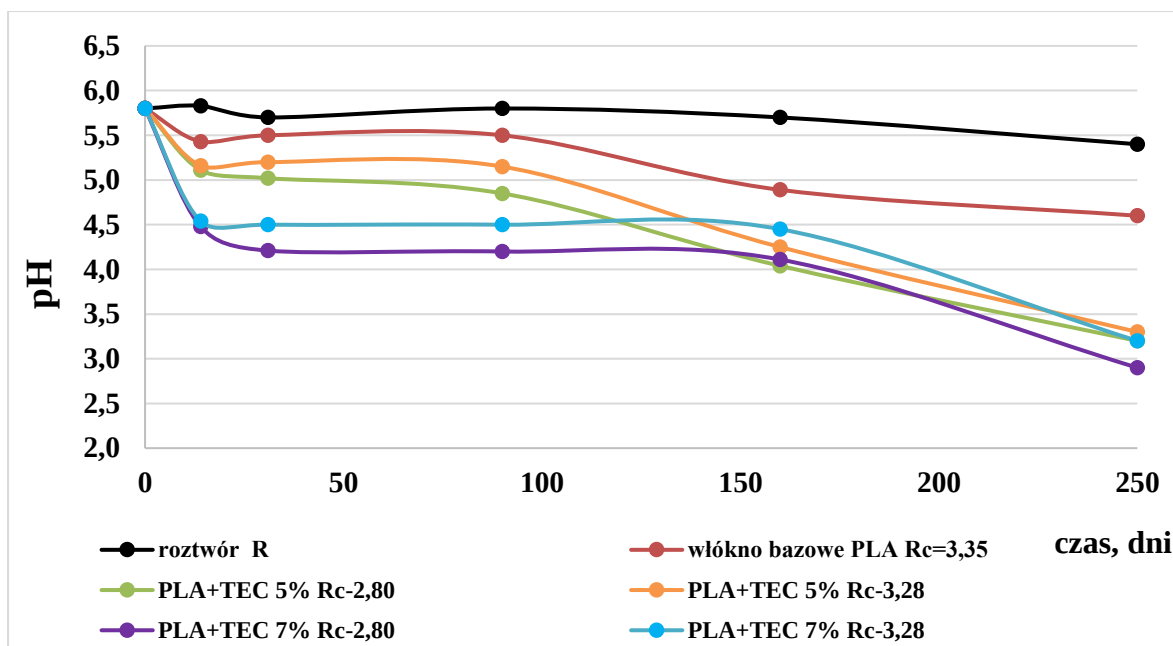
zastosowanych modyfikatorów tylko w bioregranulacie było zauważalne to zjawisko, natomiast we włóknach zanikło. Było to spowodowane drobniejszą strukturą kryształów.

- Proces przędzenia spowodował nieznaczną zmianę wartości średniej masy molowej polimerów w odniesieniu do bioregranulatów z których były wytworzone. Również różnica w wartości średniej masy molowej modyfikowanych polimerów w odniesieniu do bazowego PLA była niewielka. Ta obserwacja prowadzi do wniosku, że modyfikacja ograniczyła degradację, ponieważ uzyskane wartości mieszczą się w dopuszczalnym błędzie metody pomiarowej GPC/SEC wynoszącym 5%. Wynikało to z możliwości zastosowania niższych temperatur podczas przetwarzania modyfikowanych materiałów.
- Dla włókien modyfikowanych IBPE i oligoIBPE nastąpiła zamiana wartości indeksu dyspersji w stosunku do bioregranulatów. Podczas procesu przędzenia, często następuje degradacja termiczna molekuł o bardzo niskich wartościach masy molowej, które występują w polimerze i wpływają na dyspersję.
- Modyfikowane włókna wykazały wyższą wartość wytrzymałości właściwej, niż włókna bazowe pomimo zastosowania niższych wartości krotności rozciąg. Było to spowodowane wyższym stopniem krystaliczności.
- Zawartość modyfikatora TEC i ADO oznaczono na podobnym poziomie co teoretyczne stężenia zarówno w bioregranulatach jak i we włóknach. Opracowana metoda potwierdziła, że teoretyczne ilości modyfikatorów nie uległy zmianom w wyniku procesu plastyfikacji i przędzenia.
- Średnica modyfikowanych elementarnych włókien miała rozkład normalny. Zastosowane modyfikatory pozwoliły na uzyskanie symetrycznych histogramów rozkładu średnicy elementarnych włókien, co świadczy o optymalnych warunkach przetwórczych.
- W wyniku modyfikacji zarówno TEC jak i ADO uzyskano mniejsze rozmiary kryształitów, co było spowodowane przewagą procesu nukleacji wynikającą z przesunięcia temperatury zeszklenia.

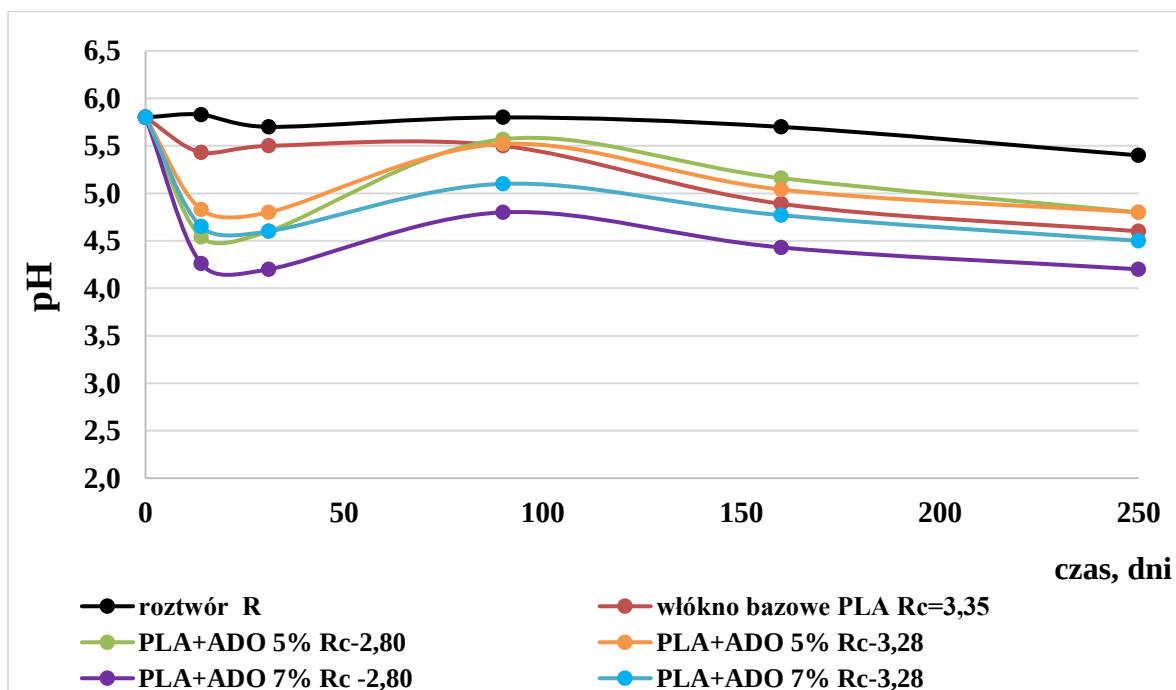
3. Degradacja modyfikowanych włókien

3.1. Hydroliza w warunkach *in vitro*

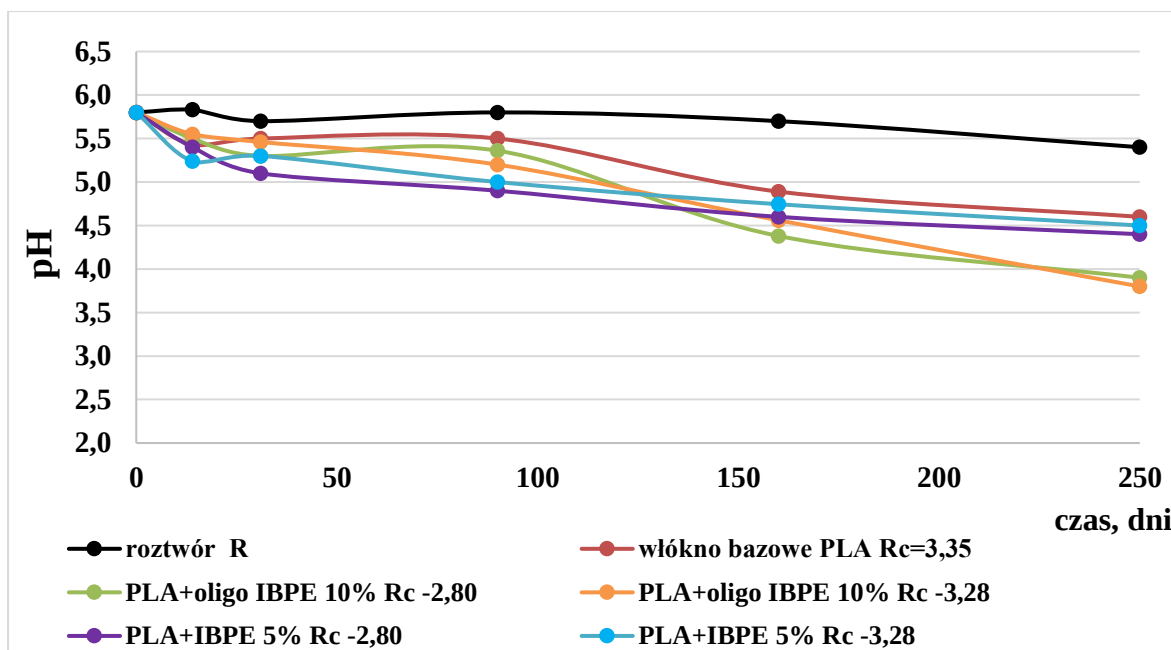
Zaletą biopolimerów jest ich zdolność do degradacji, dlatego ważnym badaniem jest ocena tego procesu szczególnie po modyfikacji. Badanie degradacji *in vitro* wykonano w roztworze Ringera w temperaturze 37 ± 1 °C. Degradację przeprowadzono w komorze symulacji warunków temperaturowych MK53 firmy Binder (Niemcy) w funkcji czasu w kolbach Erlenmeyera w warunkach statycznych. Celem było przygotowanie procesu symulującego potencjalne wykorzystanie opracowanych modyfikowanych włókien w sektorze medycznym do wytwarzania np.: siatek, materiałów szewnych itp. Materiały po procesie zanalizowano wykorzystując technikę GPC/SEC, DSC i FTIR-ATR ale również zmierzono odczyn pH płynu degradacyjnego w trakcie procesu. Wyniki zaprezentowano na **rysunkach 75-77**. Wraz z postępem procesu degradacji włókien zaobserwowano zmiany wartości odczynu płynu Ringera w czasie. Największą zmianę polegającą na obniżeniu odczynu pH zaobserwowano dla włókien modyfikowanych TEC (**Rysunek 75**). Dla włókien modyfikowanych ADO na początku procesu zaobserwowano znaczące obniżenie odczynu pH ekstahenta, natomiast z upływem czasu wartość zmieniała trend (**Rysunek 76**). Dla włókien z kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym wartość pH w każdym etapie czasu była również niższa od niemodyfikowanych włókien (**Rysunek 77**). Powszechne jest, że w czasie degradacji PLA następuje obniżenie wartości pH roztworu degradacyjnego [202]. Jest to zależne od zastosowanego polimeru PLA, jego właściwości, takich jak: masa molowa, stopień krystaliczności, MFR ale również formy i dodatków [203-205], [137]. W czasie hydrolizy, nastąpiła szybka zmiana wartości pH modyfikowanych włókien w odniesieniu do włókna bazowego. Na podstawie tego pomiaru nie można stwierdzić czy degradacja po modyfikacji jest szybsza, ponieważ jest ona składową zarówno degradacji PLA jak i uwalniania modyfikatorów z materiału, które są plastyfikatorami zewnętrznymi związanymi nietrwale z strukturą polimeru oraz zastosowanej preparacji włókienniczej. Modyfikatory po ekstrakcji włókien w wodzie po 72 godzinach zaprezentowane w tabeli (**Tabela 21**), spowodowały znaczące obniżenie wartości pH, co wpłynęło na wartość tego parametru w czasie procesu.



Rysunek 75. Krzywa zmiany wartości pH roztworu Ringiera w czasie hydrolizy dla włókien modyfikowanych TEC



Rysunek 76. Krzywa zmiany wartości pH roztworu Ringiera w czasie hydrolizy dla włókien modyfikowanych ADO



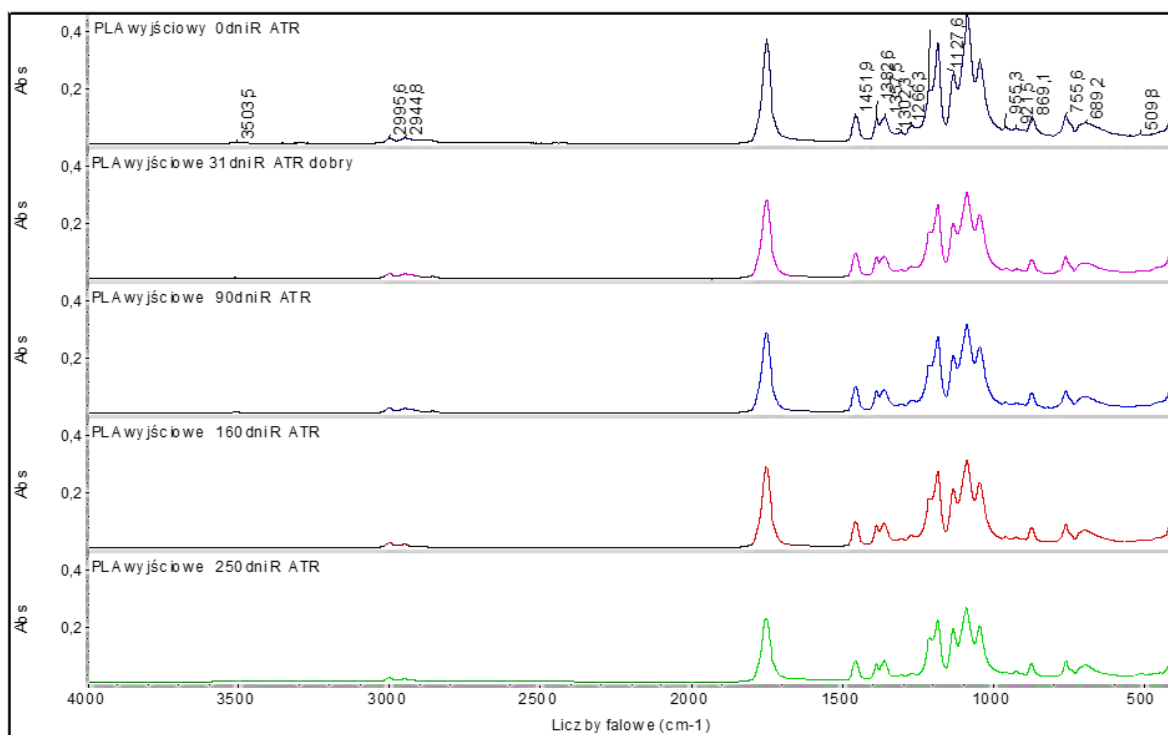
Rysunek 77. Krzywa zmiany wartości pH roztworu Ringera w czasie hydrolizy dla włókien modyfikowanych IBPE i oligo IBPE

Analiza FTIR-ATR wskazała postęp hydrolizy w czasie (**Rysunki 78- 91**) Intensywności charakterystycznych pasm uległy obniżeniu wraz z postępem procesu. Na wcześniejszych widmach FTIR-ATR przedstawiono analizę FTIR-ATR bezpośrednio po wytworzeniu włókien (**Rysunki 65- 67**). Natomiast na powyższych widmach materiałami w czasie 0 były włókna po czasie 250 dni przechowywania w ciemnym i suchym pomieszczeniu. Nastąpiła stabilizacja struktury, ponieważ wcześniej obserwowane pasma grupy karboksylanowej (ok. 1600 cm^{-1}), wynikającej z degradacji zanikły i już nie pojawiły się w procesie hydrolizy. Zaprezentowano wykresy FTIR-ATR dla włókien o krotności rociągu 2,80, ponieważ stopień krystaliczności dla tych modyfikowanych włókien był zbliżony do włókien bazowych. Celem było zbadanie wpływ modyfikatora na degradację, a wyższe stopnie krystaliczności dla włókien o Rc-3,28 spowodowałyby spowolnienie procesu [206]. Zaobserwowano również obniżenie intensywności charakterystycznych pasm dla PLA w czasie procesu, co jest potwierdzeniem postępu procesu hydrolizy (**Tabela 23**) [146]. Analizę wartości absorbancji przeprowadzono dla długości fali $\sim 1747\text{ cm}^{-1}$ odpowiadającej grupom karbonylowym estru oraz $\sim 1451\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające asymetrycznym drganiom zginającym wiązania C-H (δ_{as}). Porównując absorbancję pasm wiązania estrowego po procesie w odniesieniu do czasu 0 zaobserwowano, że modyfikatory znacząco wpłynęły na dynamikę hydrolizy.

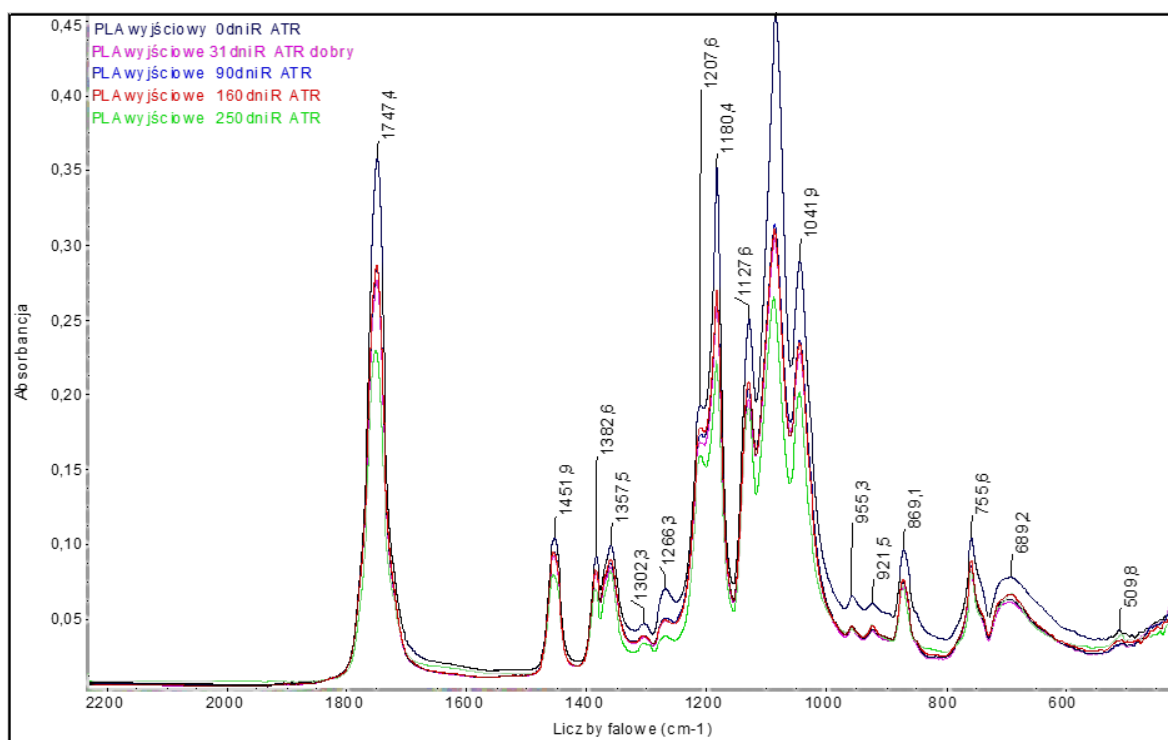
Tabela 23. Intensywność pasm w czasie hydrolizy *in vitro*

Włókna		Absorbancja						% różnica czasu 0 do 250 dni
		Czas, dni Pasma, cm ⁻¹	0	31	90	160	250	
włókno bazowe PLA Rc-3,35		1747	0,357	0,245	0,285	0,285	0,229	35,9
		1451	0,103	0,090	0,094	0,093	0,078	24,3
Mody.	C _p , %wag	pasmo	0	31	90	160	250	
TEC	5 Rc- 2,80	1747	0,281	0,233	0,189	0,168	0,130	53,7
		1451	0,097	0,077	0,066	0,058	0,047	51,5
	7 Rc- 2,80	1747	0,496	0,401	0,236	0,210	0,190	61,7
		1451	0,134	0,125	0,08	0,071	0,066	50,7
ADO	5 Rc- 2,80	1747	0,478	0,338	0,211	0,179	0,177	63,0
		1451	0,124	0,113	0,073	0,069	0,065	47,6
	7 Rc- 2,80	1747	0,259	0,260	0,219	0,170	0,100	61,4
		1451	0,093	0,09	0,081	0,069	0,048	48,4
oligo IBPE	10 Rc-2,80	1747	0,392	0,320	0,223	0,184	0,125	68,1
		1451	0,129	0,094	0,078	0,065	0,049	62,0
IBPE	5 Rc- 2,80	1747	0,383	0,262	0,179	0,145	0,121	68,4
		1451	0,119	0,083	0,062	0,056	0,044	63,0

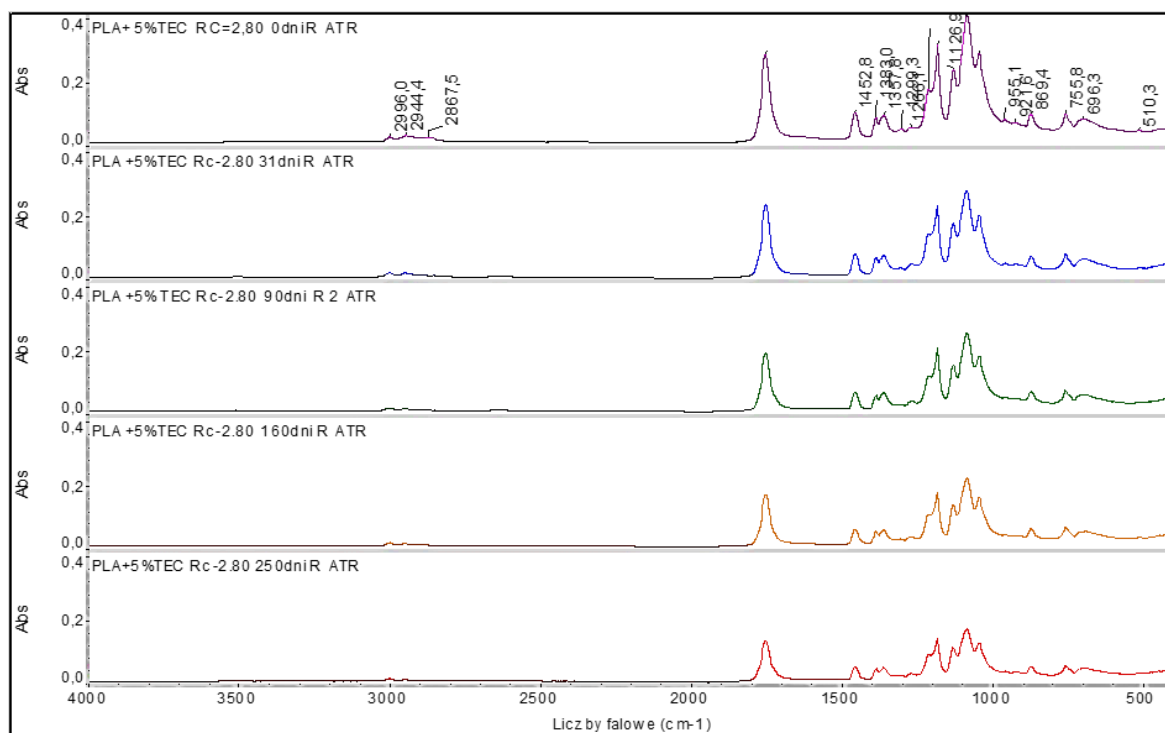
Dla włókien modyfikowanych po 250 dniach hydrolizy w roztworze Ringera, absorbancja pasm dla grup -C=O i C-H znacznie się obniżyła w odniesieniu do włókien bazowych (**Tabela 23**). Dla modyfikacji TEC zaobserwowano niewielką zmianę zależną od stężenia modyfikatora. Intensywność pasma 1747 cm⁻¹ dla 5% wag. modyfikatora zmieniła się o 53,7% a dla 7% wag o 61,0%. Dla ADO nie zaobserwowano zmiany w zależności od stężenia dodatku dla pasma grupy karbonylowej estru. Obniżenie absorbancji wyniosło ponad 60%, natomiast dla wiązania C-H ok. 48%. Badania wskazały szybszą dynamikę procesu modyfikowanych prób w odniesieniu do bazowej próby. Badania nie pozwoliły stwierdzić, który modyfikator bardziej indukował degradację. Badania FTIR-ATR umożliwiły obserwację jakościową.



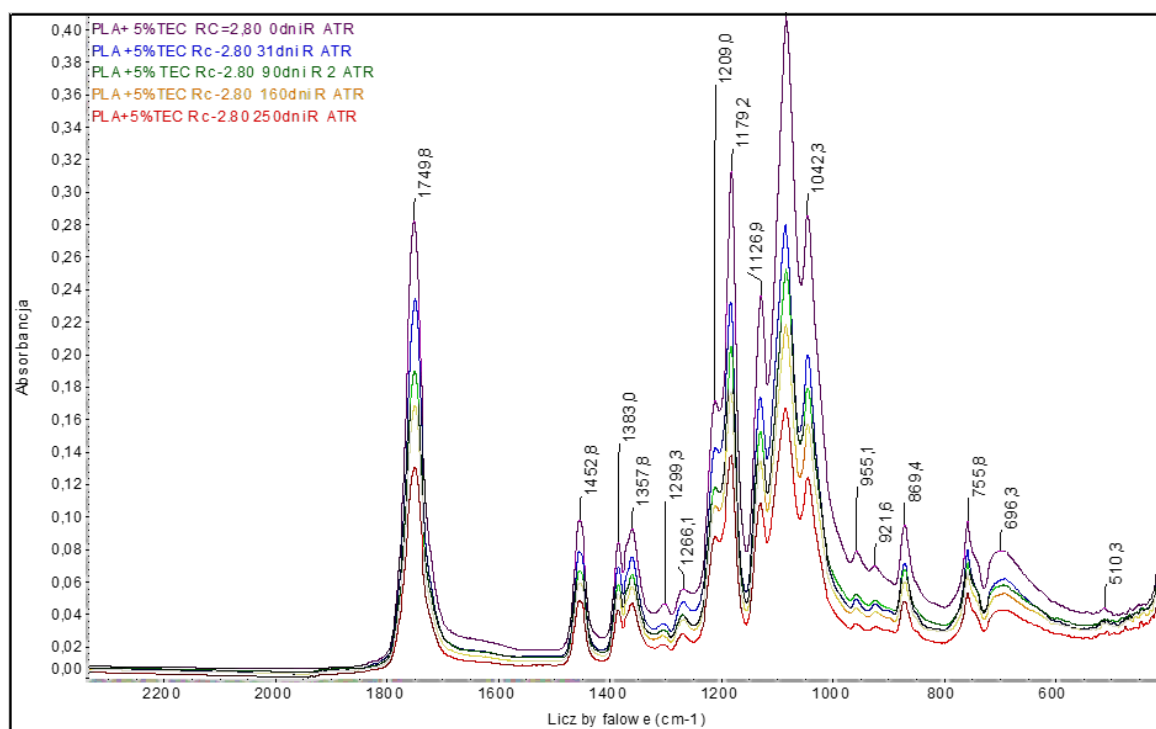
Rysunek 78. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien bazowych PLA w zakresie $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$



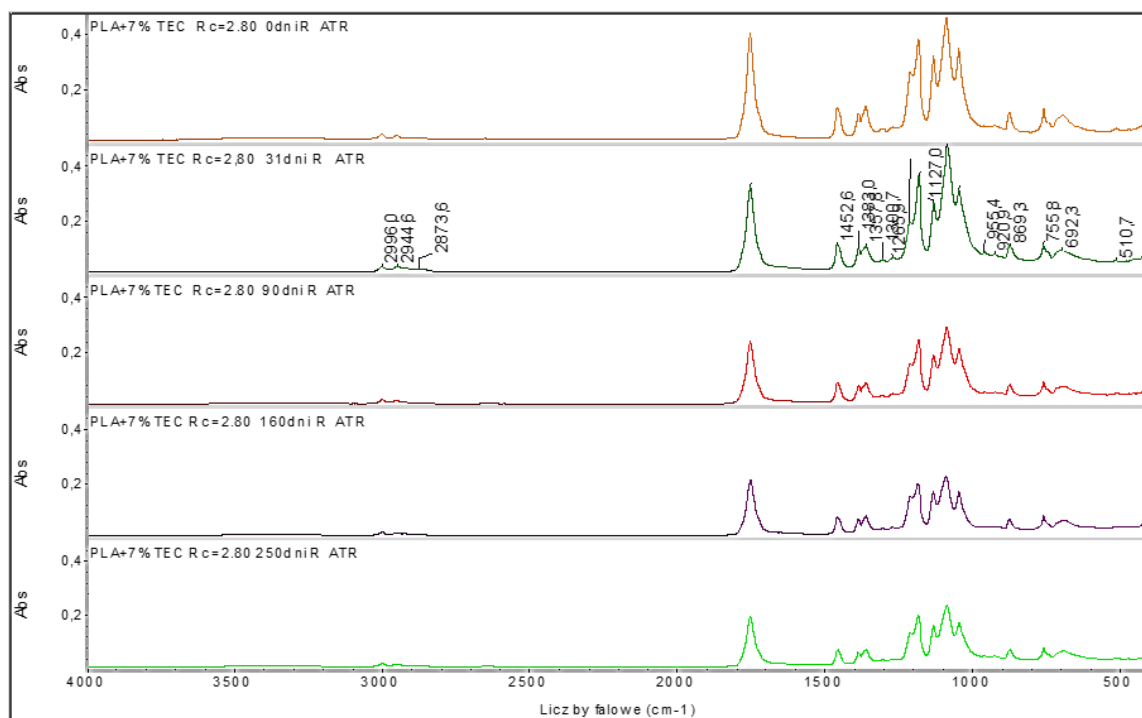
Rysunek 79. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien bazowych w zakresie $2200\text{--}500\text{ cm}^{-1}$



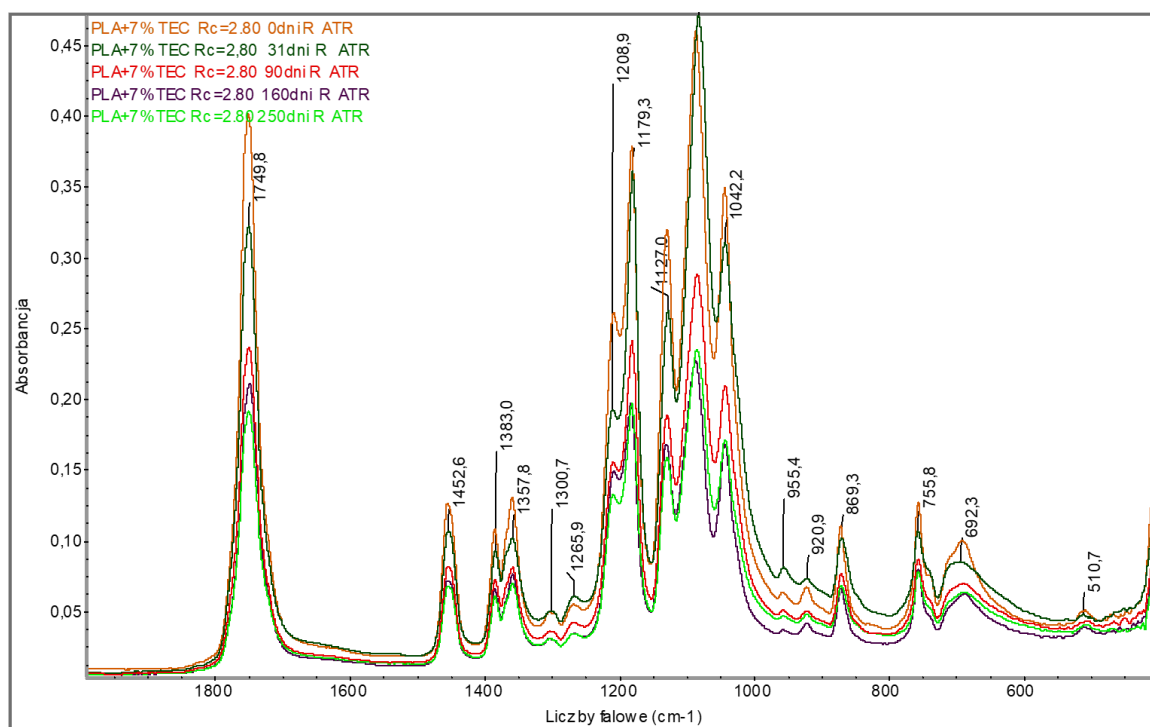
Rysunek 80. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm^{-1}



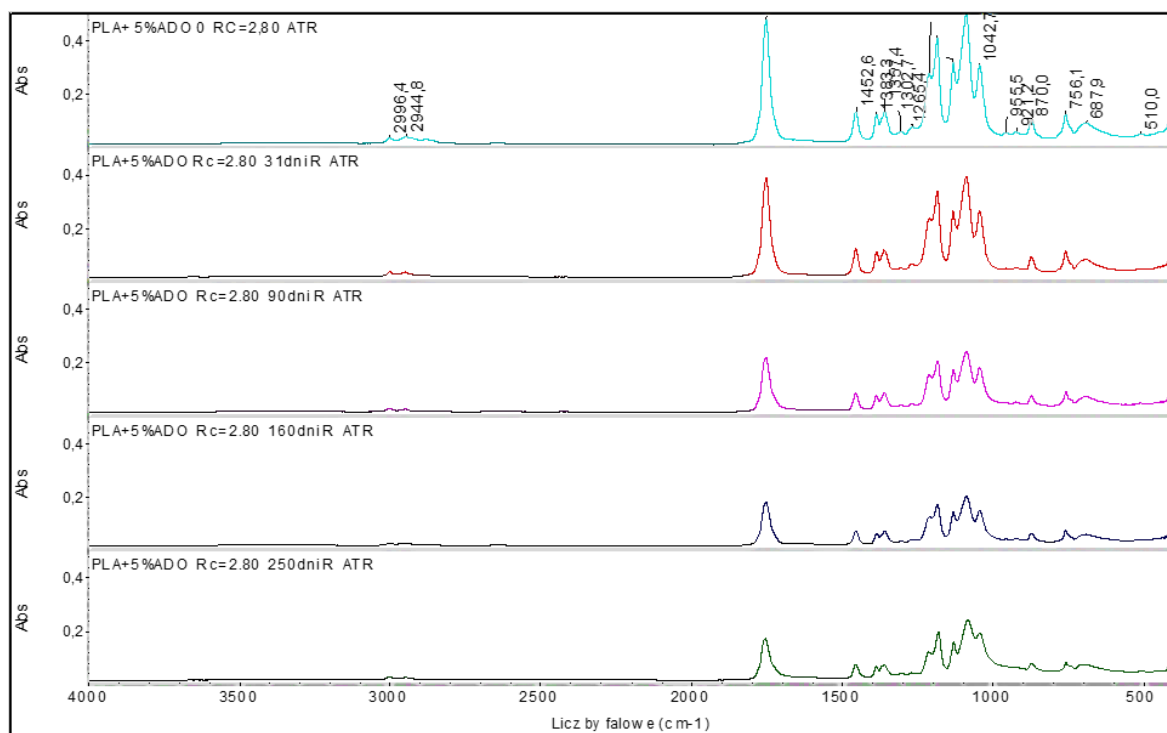
Rysunek 81. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 2200- 500 cm^{-1}



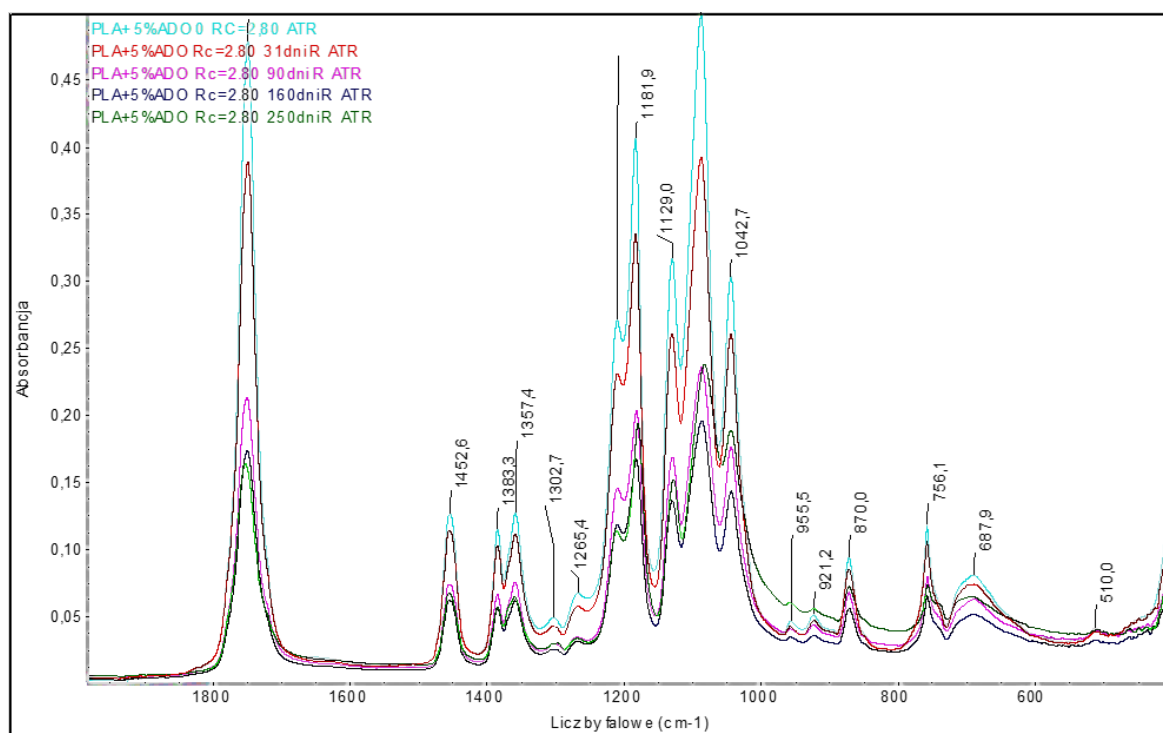
Rysunek 82. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm^{-1}



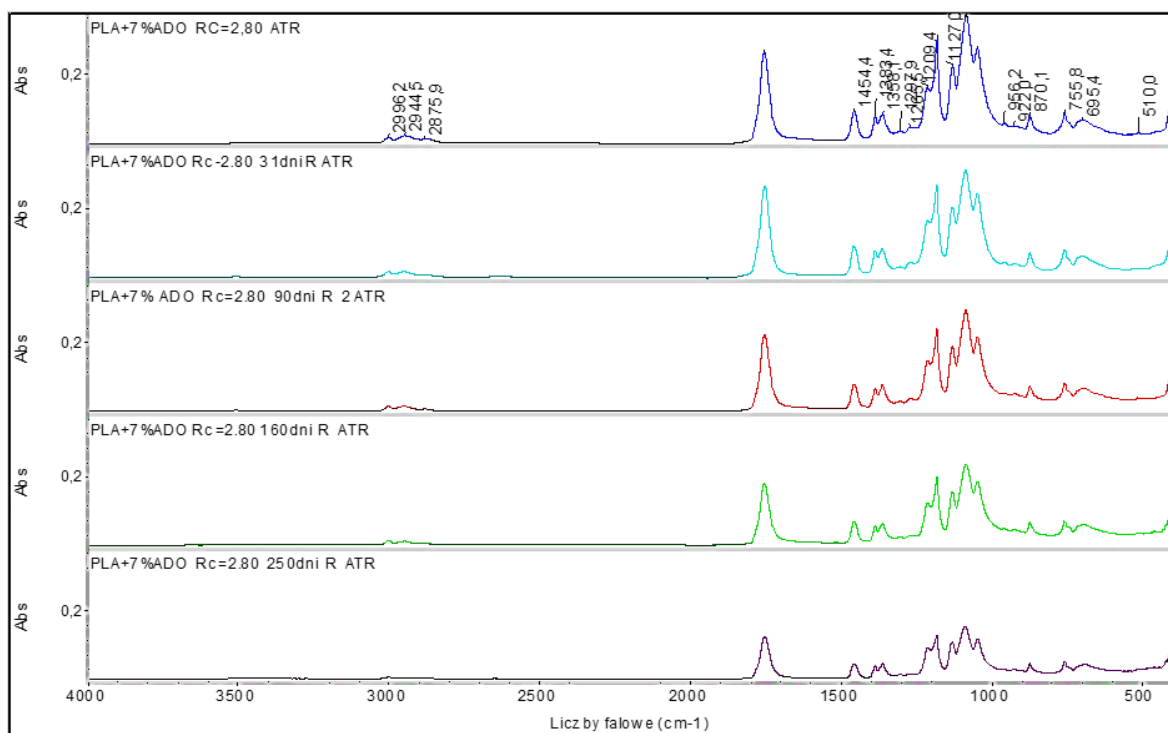
Rysunek 83. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 2200- 500 cm^{-1}



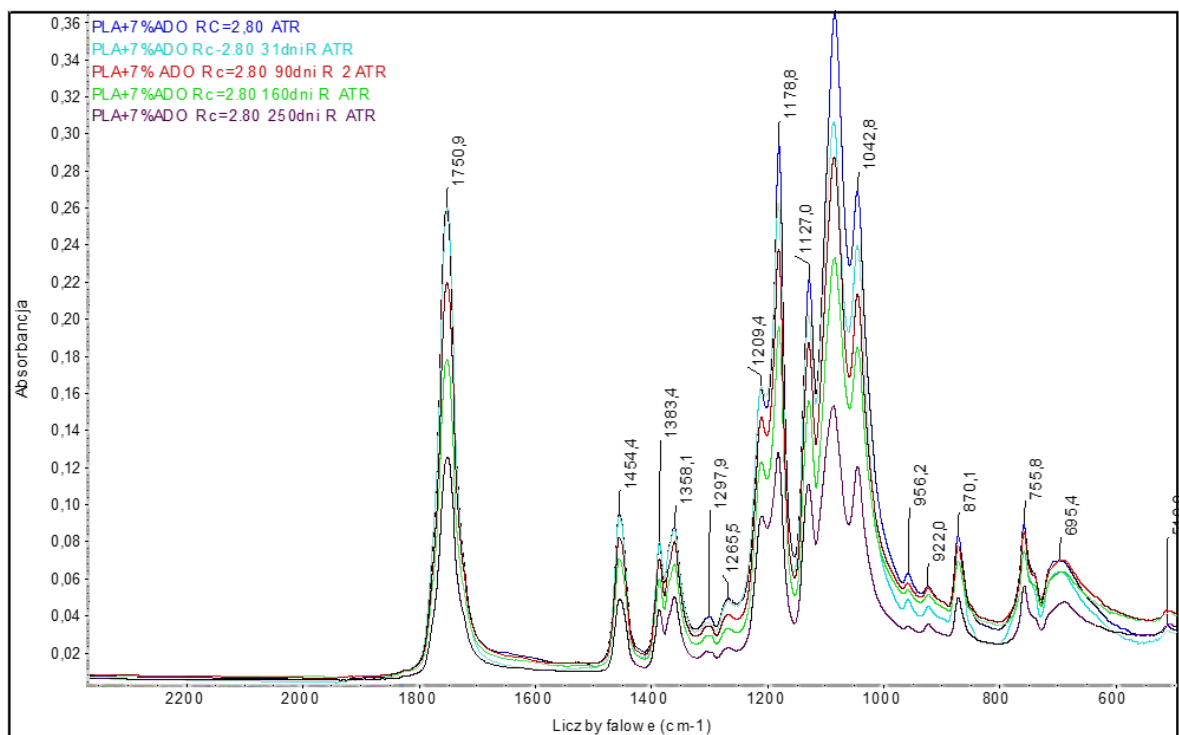
Rysunek 84. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm^{-1}



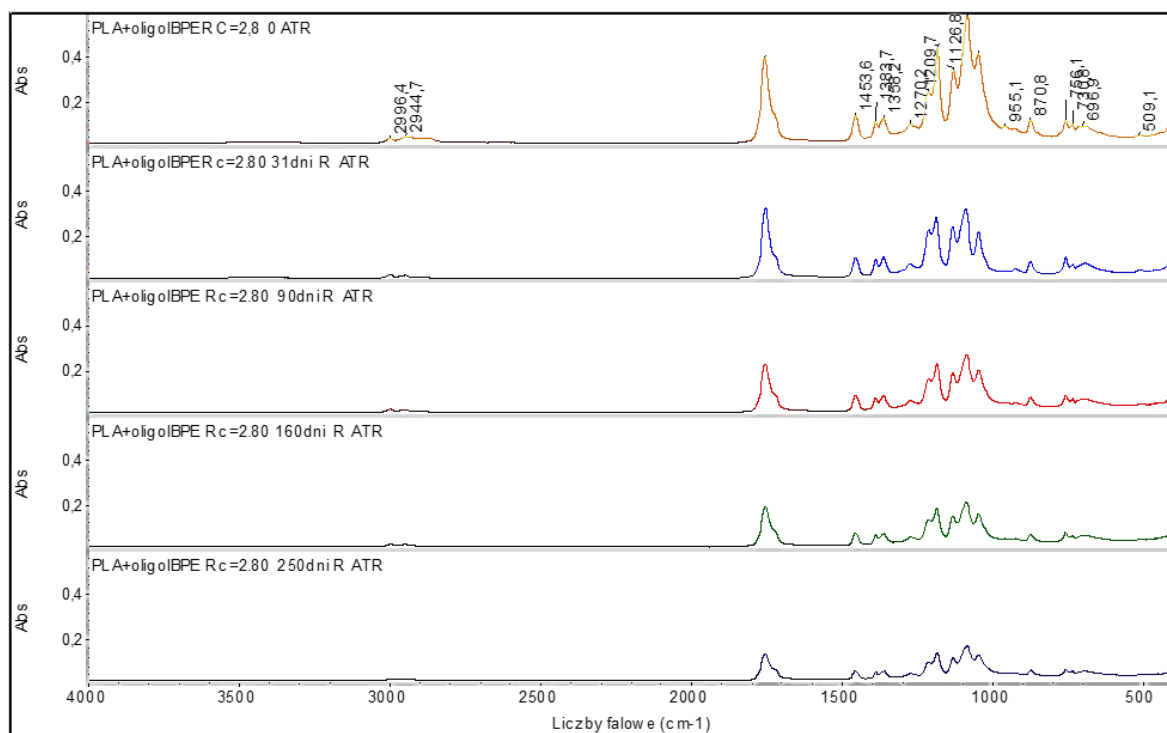
Rysunek 85. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 2200- 500 cm^{-1}



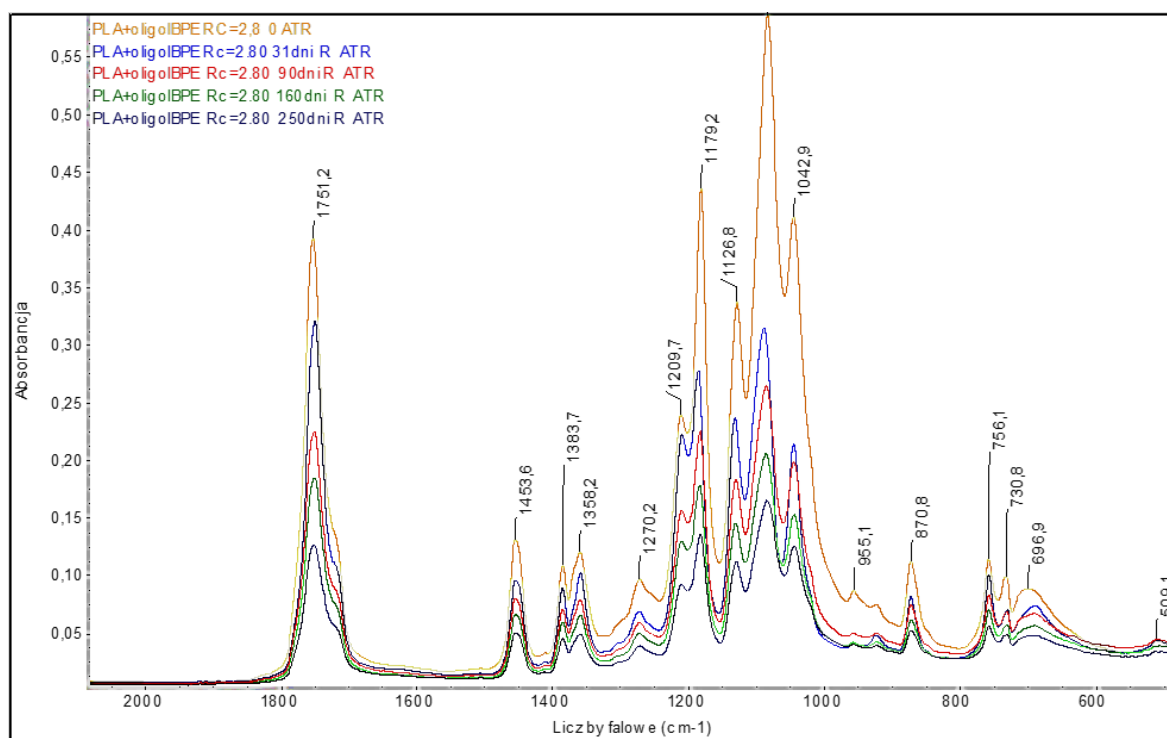
Rysunek 86. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm^{-1}



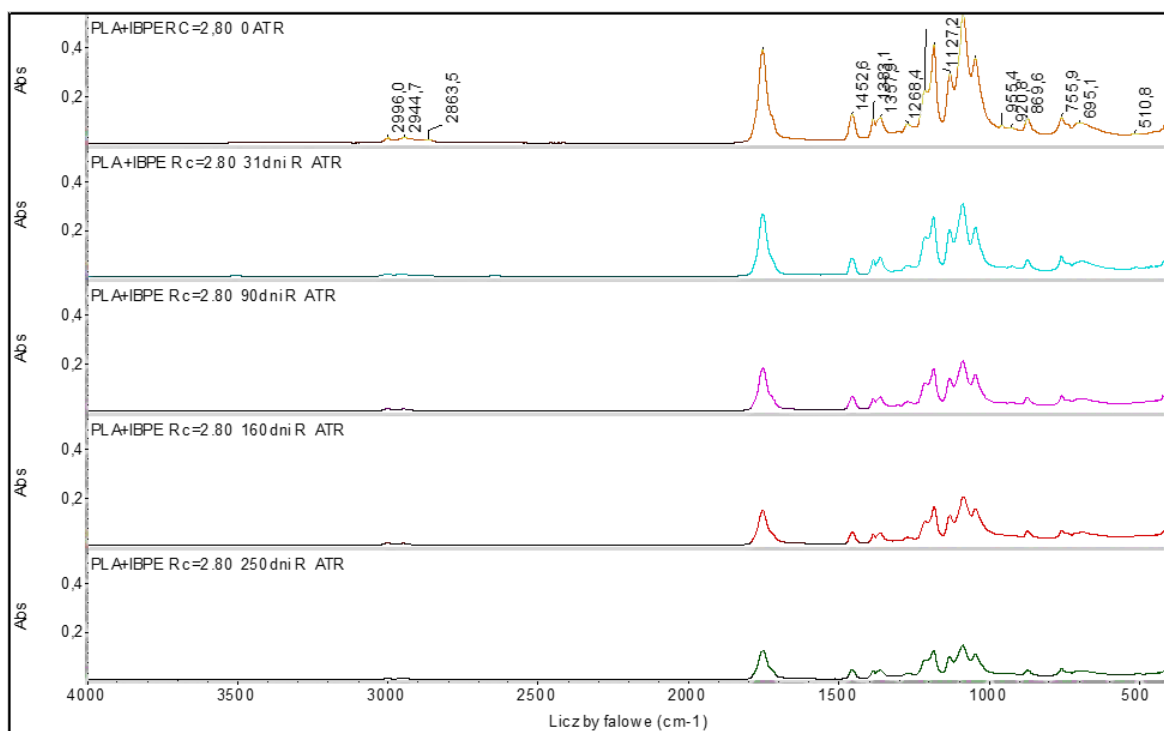
Rysunek 87. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 2200- 500 cm^{-1}



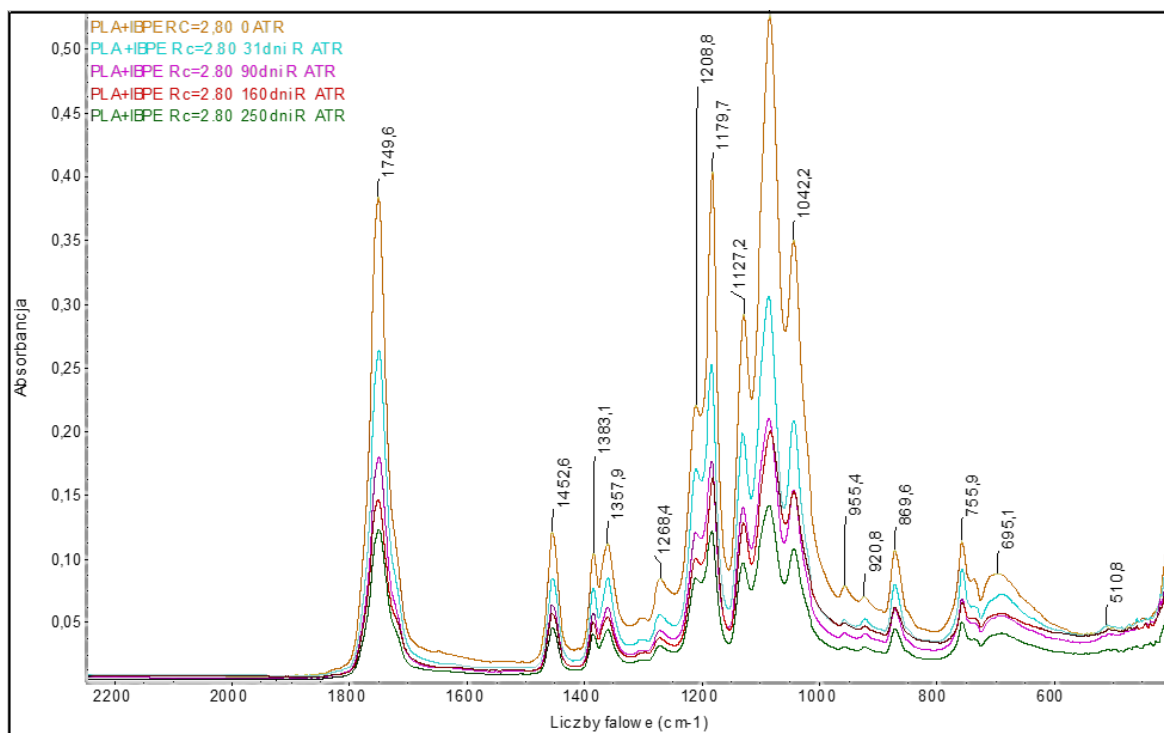
Rysunek 88. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 10% wag. oligoBPE Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm^{-1}



Rysunek 89. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 10% wag. oligoBPE Rc-2,80 w zakresie 2200- 500 cm^{-1}

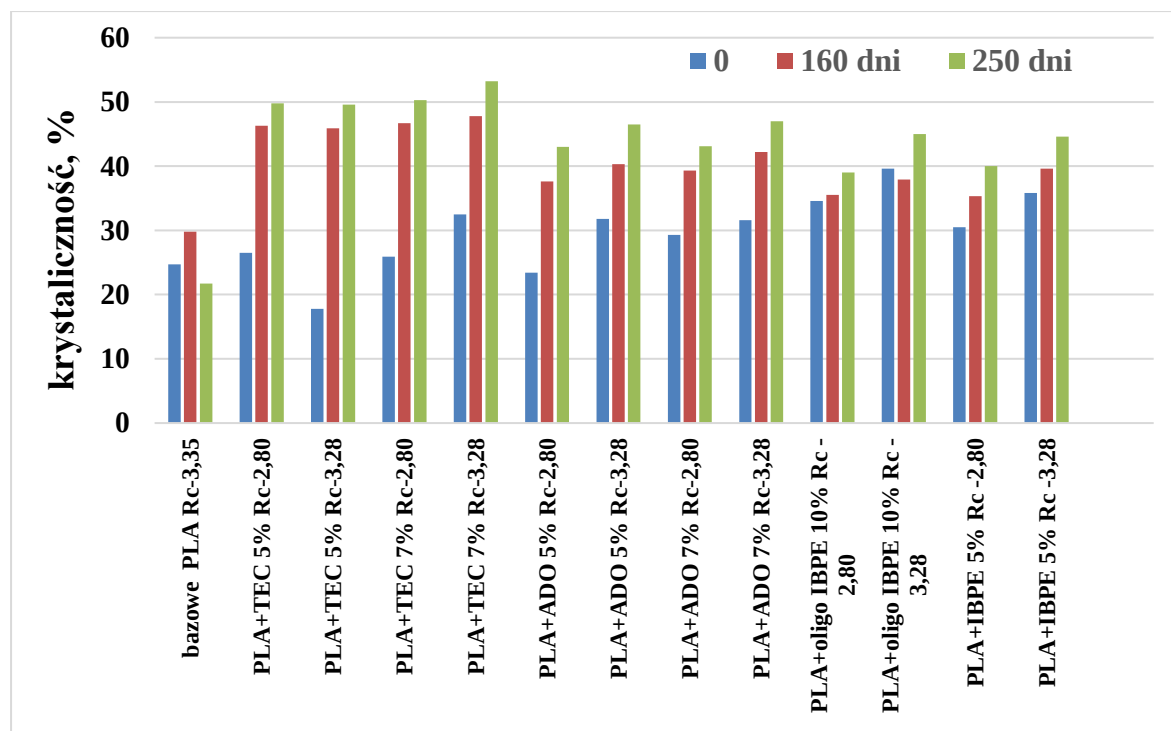


Rysunek 90. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. IBPE Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm^{-1}



Rysunek 91. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. IBPE Rc-2,80 w zakresie 2200- 500 cm^{-1}

Wykonano również analizę DSC dla próbek po 160 i 250 dniach hydrolizy w celu oceny stopnia krystaliczności (**Rysunek 92**). Wraz z postępem degradacji nastąpiła zmiana proporcji części amorficznej do krystalicznej. Rozkładowi uległa w pierwszej kolejności faza amorficzna, czego efektem był wzrost stopnia krystaliczności [204].



Rysunek 92. Stopień krystaliczności prób w czasie hydrolizy

W wyniku hydrolizy zaobserwowano „pozorny” wzrost stopnia krystaliczności materiałów w czasie procesu. Modyfikacje spowodowały większą dynamikę procesu hydrolizy w odniesieniu do bazowego materiału, co również zaobserwowano na widmach FTIR-ATR (**Rysunki 78- 91**). Zaobserwowano, że dla włókien modyfikowanych TEC po 160 i 250 dniach procesu stopień krystaliczności był wyższy niż dla ADO czy kopoliestru alifatyczno-aromatycznego. Dla próbek modyfikowanych w czasie 0 wartość stopnia krystaliczności była wyższa dla krotności rozciągu Rc-3,28 co w procesie przełożyło się na wyższe wartości po 160 i 250 dniach degradacji. Stopień krystaliczności ma wpływ na szybkość degradacji, ponieważ najpierw degradacji ulegają regiony amorficzne. Wyższa zawartość fazy krystalicznej warunkuje wolniejsze tempo degradacji [137], [207-208]. W przypadku modyfikacji przeprowadzonej w pracy uzyskano wyższe zawartości fazy krystalicznej, a pomimo tego degradacja była szybsza. Ten paradoks, można wyjaśnić obecnością plastyfikatora, który ułatwia dostęp do struktury chemicznej podczas hydrolizy. Plastyfikator obniżył oddziaływania pomiędzy łańcuchami polimerów, co potwierdziło obniżenie T_g i wzrost MFR. Modyfikator zarówno występował w fazie amorficznej ale także mezomorficznej, sprzyjając penetracji wody (**Rysunek 73**). Podobne wnioski zasugerowano przy modyfikacji np. oligomerami PLA [204].

W celu jednoznacznego określania dynamiki procesu przeprowadzono analizę chromatograficzną GPC/SEC w celu wyznaczenia masy molowej materiałów w czasie hydrolizy oraz rozkładu mas (**Tabela 24; Rysunki 94- 100**).

Tabela 24. Parametry molekularne prób w czasie procesu hydrolizy

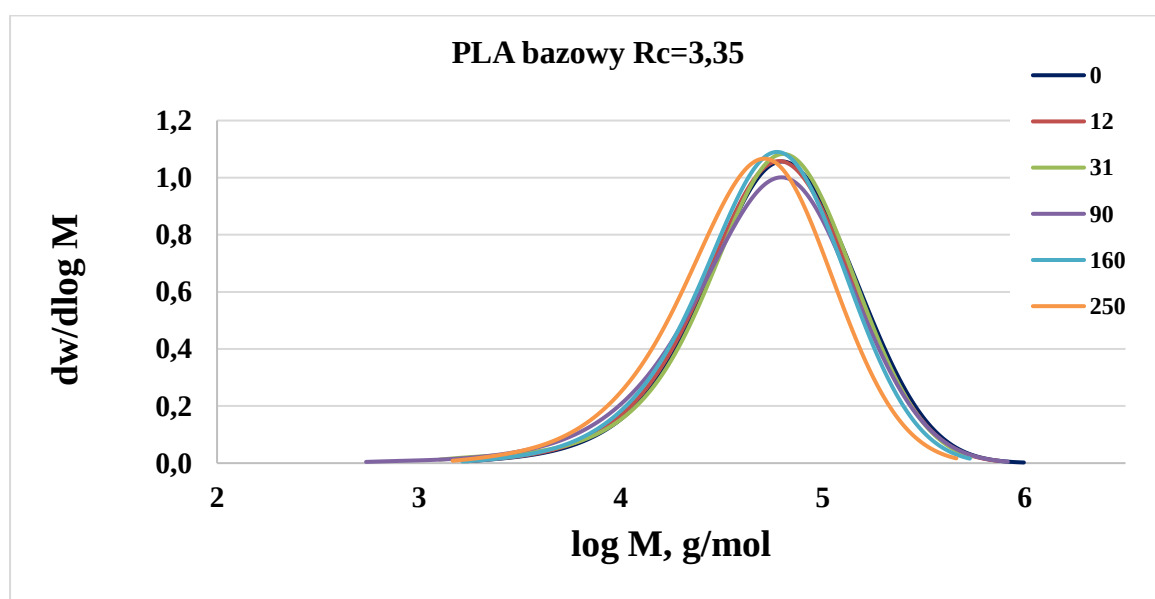
Włókna		parametr	Czas, dni						Zmiana % M_{w250} do M_{w0}
			0	12	31	90	160	250	
włókno bazowe PLA Rc=3,35		M_n	37 980	36 400	33 400	27 700	34 700	28 200	-
		M_w	78 700	75 800	75 800	73 400	69 800	59 100	24,9
		M_w/M_n	2,07	2,08	2,27	2,65	2,01	2,10	-
modyfikowane włókna									
Modyf.	C_p , %wa g	parametr	0	12	31	90	160	250	Zmiana % M_{w250} do M_{w0}
TEC	5 Rc-2,80	M_n	35 200	34 000	30 800	23 400	8 700	2 970	
		M_w	76 600	69 300	65 700	48 700	25 400	8 500	88,9
		M_w/M_n	2,18	2,04	2,14	2,08	2,92	2,87	
	5 Rc-3,28	M_n	35 700	32 600	30 600	21 600	11 100	4000	
		M_w	76 500	68 400	66 400	50 800	29 100	12 300	83,9
		M_w/M_n	2,14	2,10	2,17	2,35	2,63	3,06	
	7 Rc-2,80	M_n	36 000	32 700	29 300	20 100	8 500	2 500	-
		M_w	76 400	68 000	65 000	46 400	22 700	7 500	90,2
		M_w/M_n	2,12	2,08	2,22	2,31	2,67	2,96	-
	7 Rc-3,28	M_n	36 400	32 700	31 200	20 800	9 700	2 900	-
		M_w	74 500	68 200	65 500	47 000	24 200	8 800	88,2
		M_w/M_n	2,05	2,09	2,10	2,26	2,51	3,08	-
ADO	5 Rc-2,80	M_n	36 200	34 300	33 400	27 400	18 100	11 400	-
		M_w	76 600	70 800	69 000	58 530	41 000	31 000	59,5
		M_w/M_n	2,12	2,06	2,07	2,14	2,27	2,72	-
	5 Rc-3,28	M_n	37 700	34 300	34 500	27 300	17 500	11 400	-
		M_w	77 500	70 700	69 150	58 700	41 300	31 000	60,0
		M_w/M_n	2,06	2,06	2,01	2,15	2,36	2,73	-

	7 Rc-2,80	M_n	37 500	34 300	34 700	26 500	17 500	11 700	-
		M_w	74 800	71 200	69 900	58 600	39 900	30 600	59,1
		M_w/M_n	1,99	2,07	2,02	2,21	2,28	2,62	-
	7 Rc-3,28	M_n	37 300	35 400	33 700	26 400	18 100	10 000	-
		M_w	76 000	71 500	69 900	58 500	42 380	28 200	62,8
		M_w/M_n	2,04	2,02	2,08	2,21	2,34	2,82	-
oligo IBPE	10 Rc-2,80	M_n	22 300	17 200	13 650	11 100	6 960	4 300	-
		M_w	56 200	52 400	53 000	46 400	38 000	30 600	45,5
		M_w/M_n	2,52	3,04	3,89	4,17	5,47	7,16	-
	10 Rc-3,28	M_n	22 600	17 700	14 900	11 300	7 600	4 000	-
		M_w	57 600	53 100	53 900	49 600	39 100	30 950	46,3
		M_w/M_n	2,55	3,00	3,61	4,4	5,12	7,7	-
IBPE	5 Rc-2,80	M_n	30 600	28 100	25 700	10 400	7 100	5 200	-
		M_w	66 800	64 300	62 900	54 500	43 500	42 600	36,2
		M_w/M_n	2,18	2,29	2,45	5,25	6,09	8,21	-
	5 Rc-3,28	M_n	30 200	28 600	25 700	14 800	7 600	5 100	-
		M_w	67 100	63 800	62 900	53 500	44 800	44 780	33,3
		M_w/M_n	2,22	2,23	2,45	3,63	5,92	8,84	-

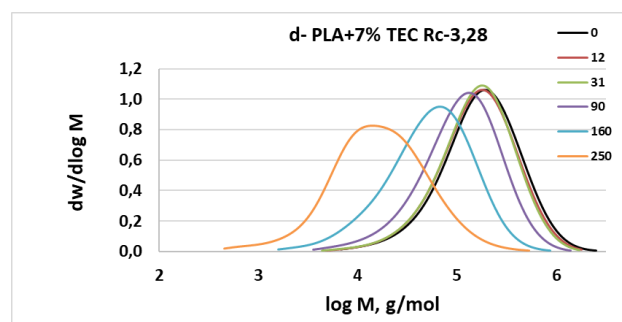
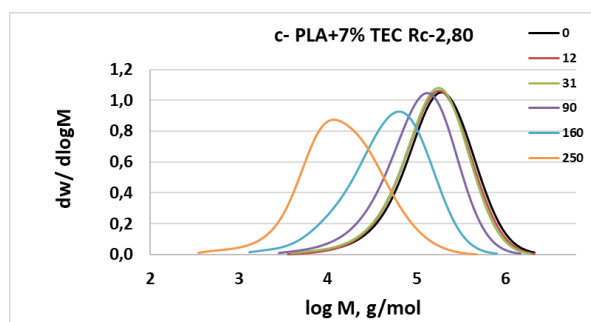
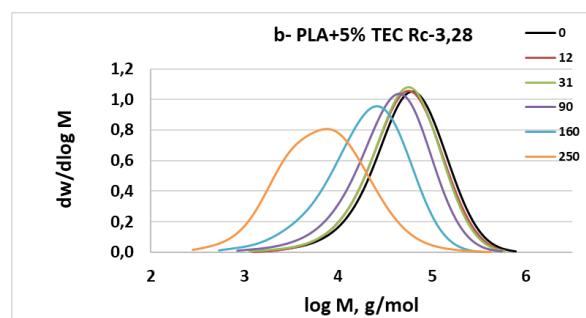
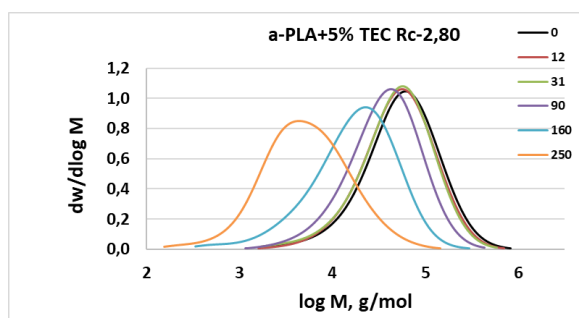
M_n , g/mol; M_w , g/mol

W wyniku hydrolizy po 250 dnia nastąpiło obniżenie wartości masy molowej dla prób wyjściowej i modyfikowanych. Również wykresy prezentujące rozkład mas molowych (MMD) (**Rysunek 100**) wskazały postępującą degradację, ponieważ nastąpiło przesunięcie krzywych w kierunku niższych wartości. Dla włókna bazowego po 250 dniach procesu masa molowa spadła ok. 25% a krzywa rozkładu MMD tylko nieznacznie przesunęła się w kierunku niższych wartości zachowując swój kształt, również wysokość. Dla próby bazowej mechanizm degradacji polegał na degradacji końcowych wiązań estowych w łańcuchu polimerowym. Brak zmiany indeksu dyspersji (M_w/M_n) i kształtu krzywej rozkładu mas molowych po 250 dniach hydrolizy było tego potwierdzeniem. Dla prób modyfikowanych rozkład w wyniku hydrolizy był szybszy (**Rysunek 100; Tabela 24**).

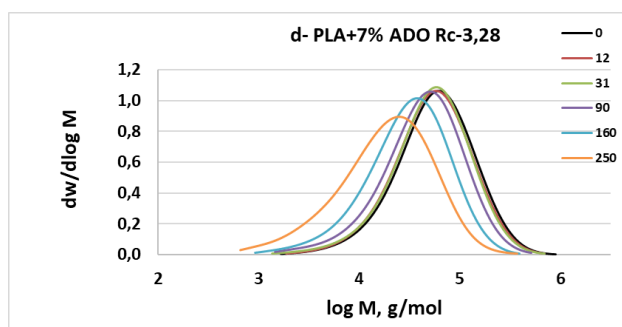
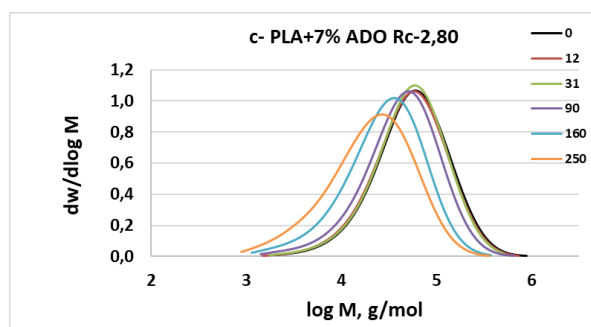
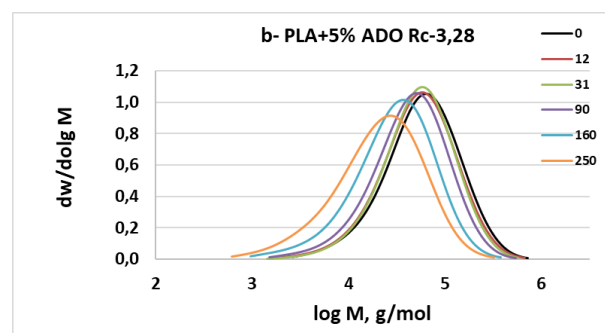
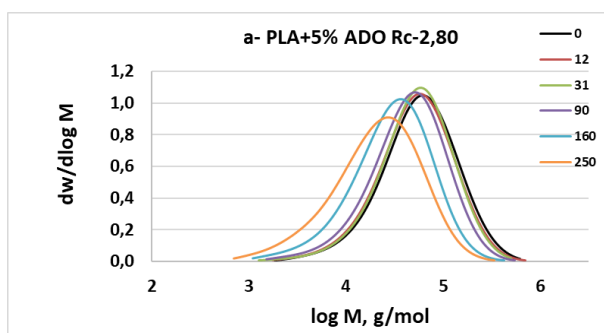
Dla TEC obniżenie wartości M_{w250} do M_{w0} wyniosło ponad 88% dla ADO ponad 60%, dla modyfikacji poliestrem IBPE o ponad 30% a oligoIBPE ok. 45%. Podobne rezultaty uzyskano dla modyfikowanych prób z analiz DSC i FTIR-ATR (**Tabela 23; Rysunek 92**). Największe obniżenie wartości M_w uzyskano dla włókien modyfikowanych TEC. Dla modyfikacji ADO i TEC zaobserwowano, że wzrost stężania modyfikatora nieznacznie zwiększał procent degradacji po 250 dniach (**Tabela 24**). Natomiast krotność rozciągu nieznacznie wpłynęła na tą wartość. Zmiany były bardzo małe i mieszczące się w błędzie metody GPC/SEC. Dla modyfikowanych włókien wartości indeksu dyspersji M_w/M_n zwiększyły się, ponieważ oprócz depolimeryzacji końcowych merów w łańcuchu polimerowym mechanizm degradacji został wzbogacony o losową degradację wiązań estowych w merach wewnątrz łańcucha polimerowego zgodnie z mechanizmem w środowisku kwaśnym. W trakcie procesu nastąpił spadek wartości pH (**Rysunki 75- 77**). Dla modyfikacji ADO i TEC wynikło to z plastykującego efektu tych modyfikatorów. Obniżenie oddziaływań w łańcuchu polimerowym ułatwiło penetrację struktury chemicznej przez cząsteczki wody co sprzyjało również degradacji wiązania estowego wewnątrzłańcuchowego. Ponadto wykresy MMD jednoznacznie wskazały wędrujące i zwiększające rozkład krzywe z obniżeniem ich wysokości (**Rysunki 94- 96**). Dla prób z kopoliestrem procentowa zmiana wartości była wyższa niż dla oligoIBPE, co było związane z jego niższą wartością M_w . Dla modyfikacji kopoliestrem (**Rysunek 96**) również zaobserwowano wzrost wartości indeksu dyspersji. Na wykresie MMD zaobserwowano, że krzywa nie przesunęła się w kierunku niższych wartości. Frakcja pochodząca od PLA uległa depolimeryzacji w wyniku degradacji wiązań estowych końcowych merów, natomiast frakcja pochodząca od kopoliestru alifatyczno-aromatycznego uległa znacznej degradacji powodując pojawienie się frakcji o niższych wartościach M_w . Nastąpiło obniżenie wysokości krzywej i pojawienie się tzw. „ogona niskich frakcji”, które pochodziło od kopoliestru.



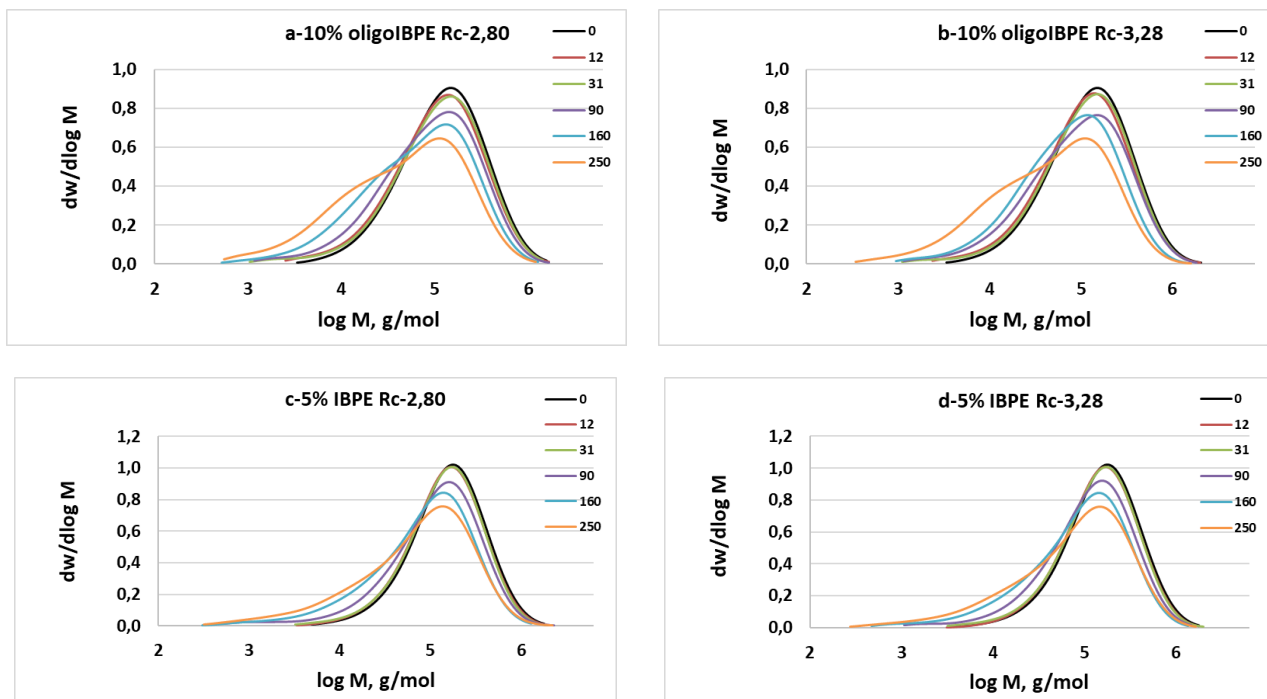
Rysunek 93. Rozkład mas molowych w czasie hydrolizy dla włókien bazowych PLA



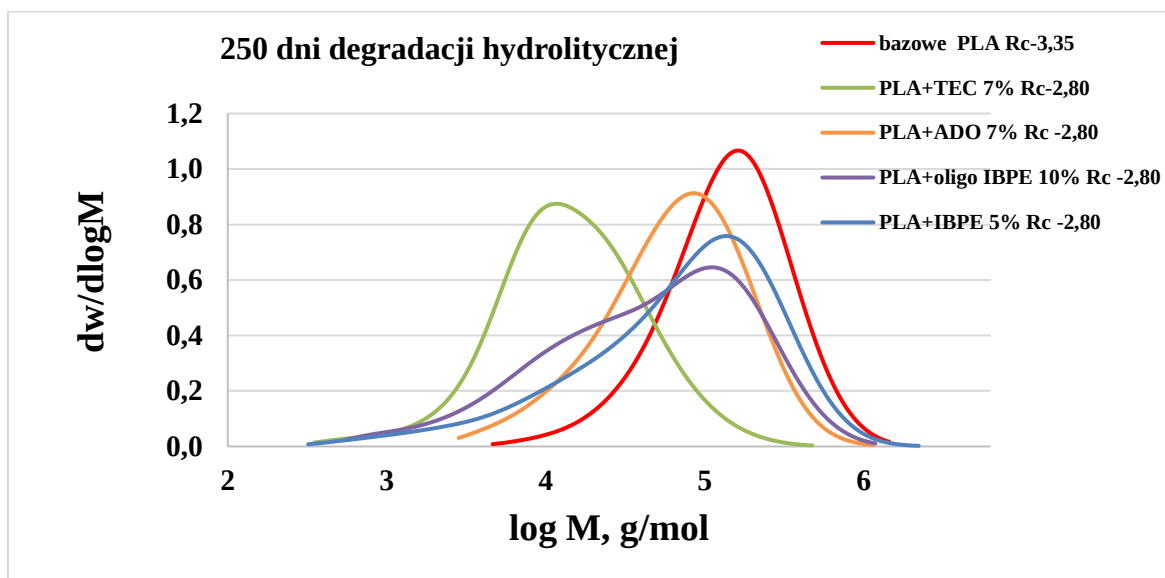
Rysunek 94. Rozkład mas molowych w czasie hydrolizy dla włókien modyfikowanych TEC (a- 5% wag. TEC Rc-2,80; b- 5% wag. TEC Rc-3,28; c- 7% wag. TEC Rc- 2,80; d- 7% wag. TEC Rc-3,28)



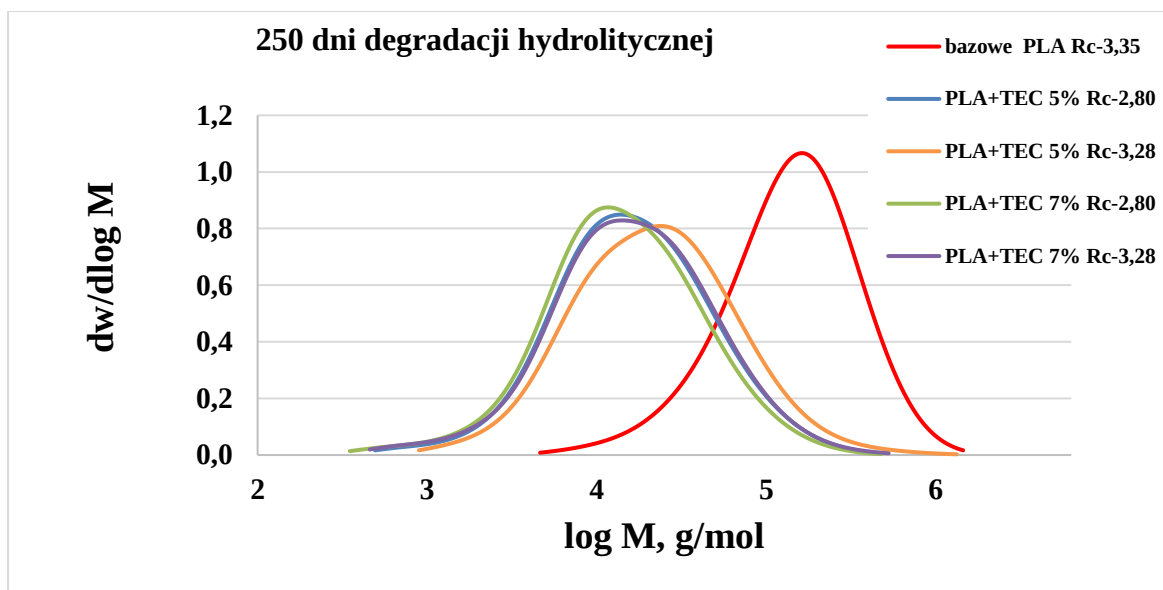
Rysunek 95. Rozkład mas molowych w czasie hydrolizy dla włókien modyfikowanych ADO (a- 5% wag. ADO Rc-2,80; b- 5% wag. ADO Rc-3,28; c- 7% wag. ADO Rc-2,80; d- 7% wag. ADO Rc-3,28)



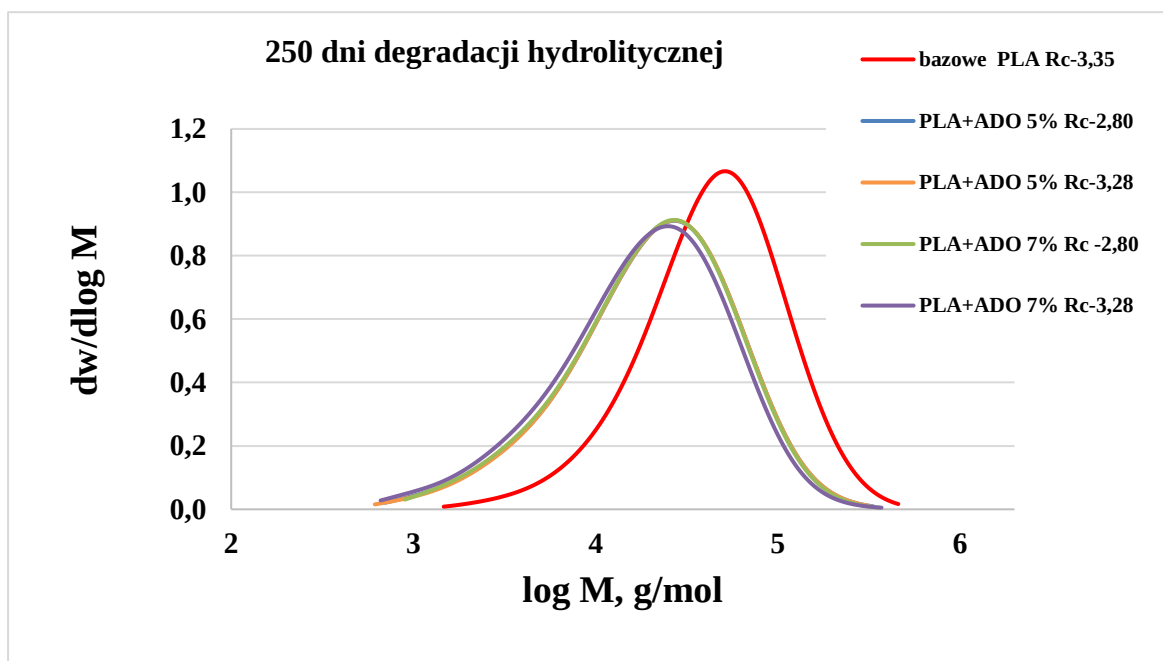
Rysunek 96. Rozkład mas molowych w czasie hydrolizy dla włókien modyfikowanych kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym (a- 10% wag. oligo IBPE Rc-2,80; b- 10% wag. oligoIBPE Rc-3,28; c- 5% wag IBPE Rc-2,80; d- 5% wag. IBPE Rc-3,28)



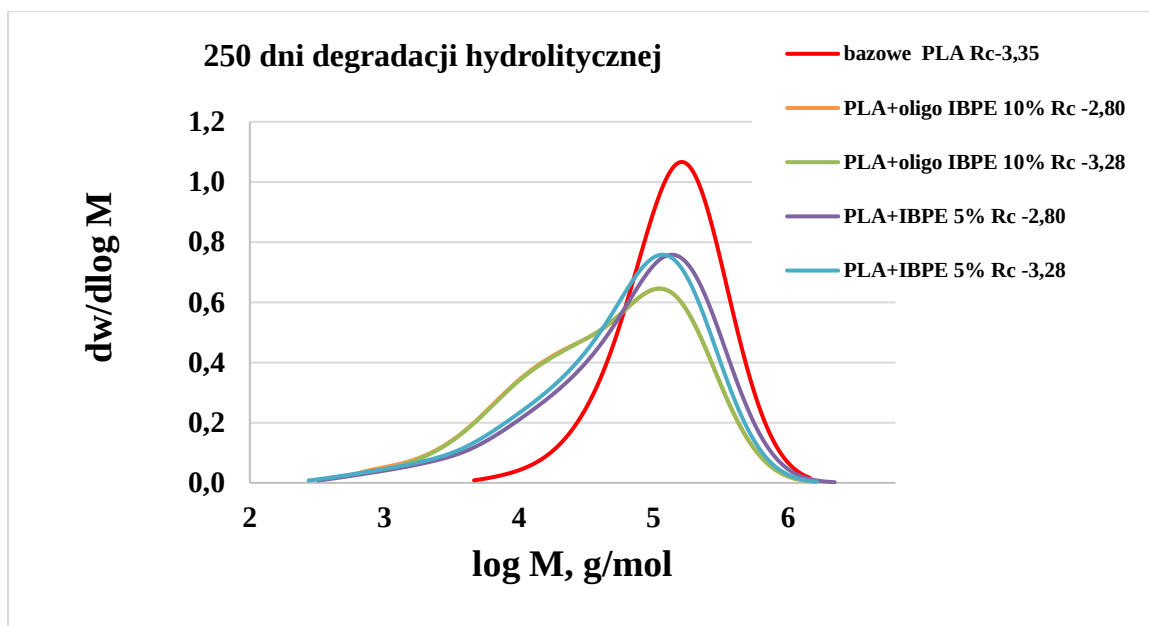
Rysunek 97. Rozkład mas molowych po 250 dniach hydrolizy dla wybranych modyfikowanych włókien



Rysunek 98. Rozkład mas molowych po 250 dniach hydrolizy dla wybranych modyfikowanych włókien TEC



Rysunek 99. Rozkład mas molowych po 250 dniach hydrolizy dla włókien modyfikowanych ADO



Rysunek 100. Rozkład mas molowych po 250 dniach hydrolizy dla włókien modyfikowanych kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym

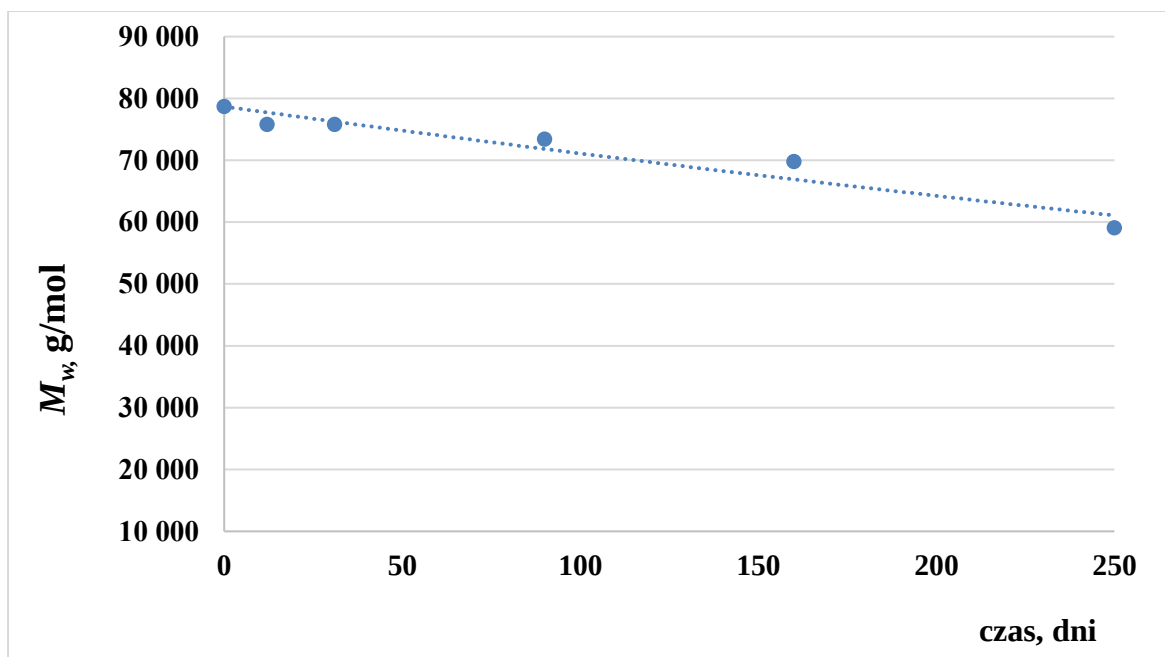
W celu określenia rzędowości procesu hydrolizy określono parametry funkcji dla reakcji 0, I i II rzędu zgodnie z wzorami funkcji (**Tabela 25**) [206].

Tabela 25. Wzory wykresy funkcji w zależności od rzędowości funkcji [120], [206]

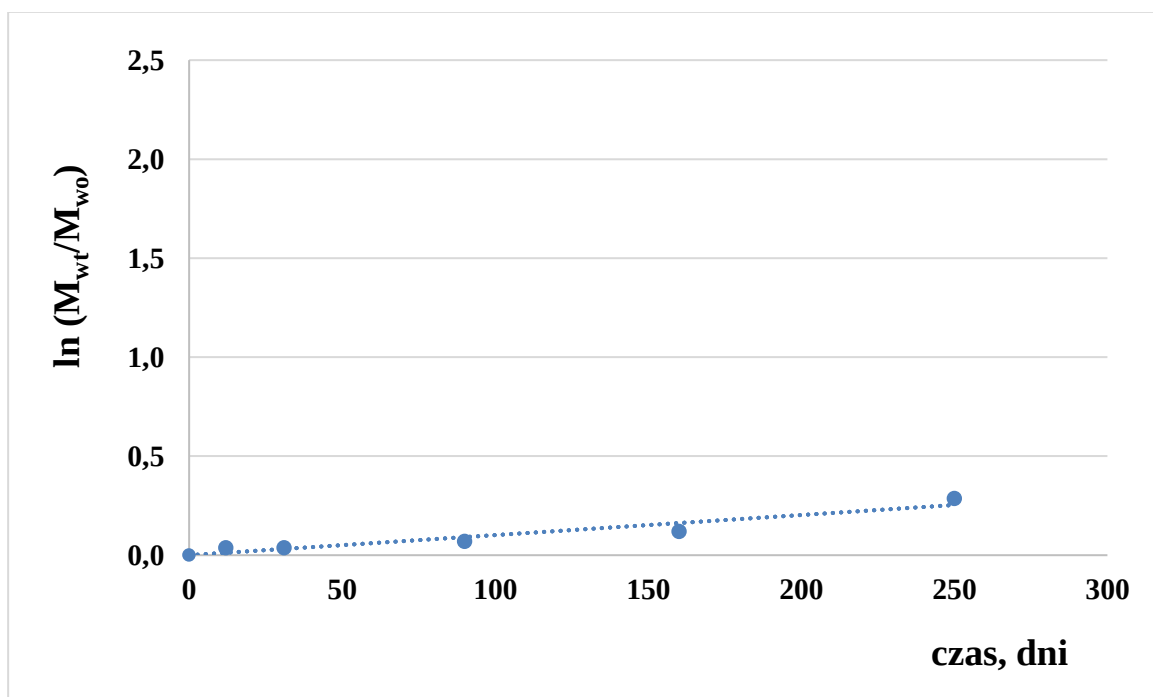
rzędowość	funkcja	$t_{1/2}$
0	$M_w = -M_{w0} + kt$	$t_{1/2} = M_{w0}/2k$
I	$M_w = M_{w0} \cdot e^{-kt}$	$t_{1/2} = \ln 2/k$
II	$1/M_w = 1/M_{w0} + kt$	$t_{1/2} = 1/(M_{w0}k)$

W pracy przedstawiono wykresy dla których uzyskano liniowość funkcji świadczące o rzędowości reakcji hydrolizy. Na podstawie wykresów dla procesu hydrolizy zarówno bazowych jak i modyfikowanych włókien dopasowano reakcję I- rzędową. Hydroliza PLA w innych badaniach również wykazywała charakter I- rzędowy [135], [143]. Na wykresach przedstawiono zależność masy molowej od czasu oraz wykresy szybkości degradacji (**Rysunki 101- 114**). Określono również wartości funkcji degradacji, współczynnik determinacji (R^2) oraz procentową zmianę masy molowej (M_w) i stopień krystaliczności po 250 dniach hydrolizy (**Tabela 26**).

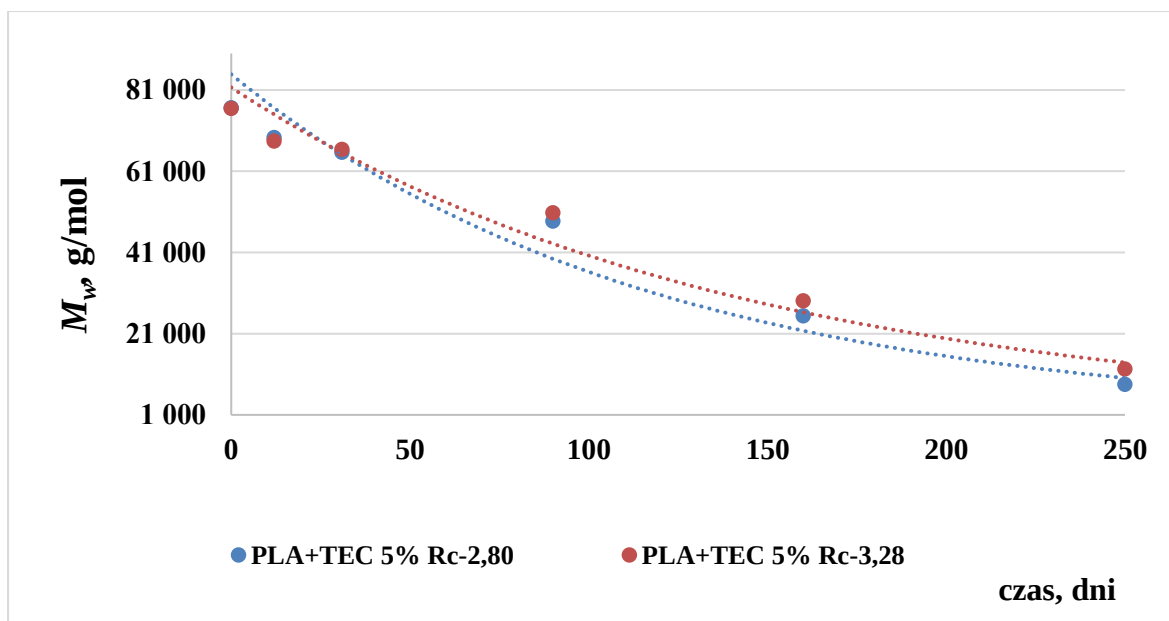
Na podstawie wyników zaobserwowano znaczące różnice w szybkości degradacji zależne od rodzaju modyfikatora. Najszybciej degradował polimer modyfikowany TEC następnie ADO, oligoIBPE i IBPE. Takie same wnioski wskazały analizy DSC i FTIR-ATR (**Tabela 23; Rysunek 92**). Pomiedzy stężeniem modyfikatorów TEC i ADO oraz krotnością rozciągu dla wszystkich modyfikowanych materiałów zaobserwowano nieznaczną zależność. Wartość czasu połowicznego rozkładu $t_{1/2}$ potwierdza kolejność hydrolizy włókien (**Tabela 26**).



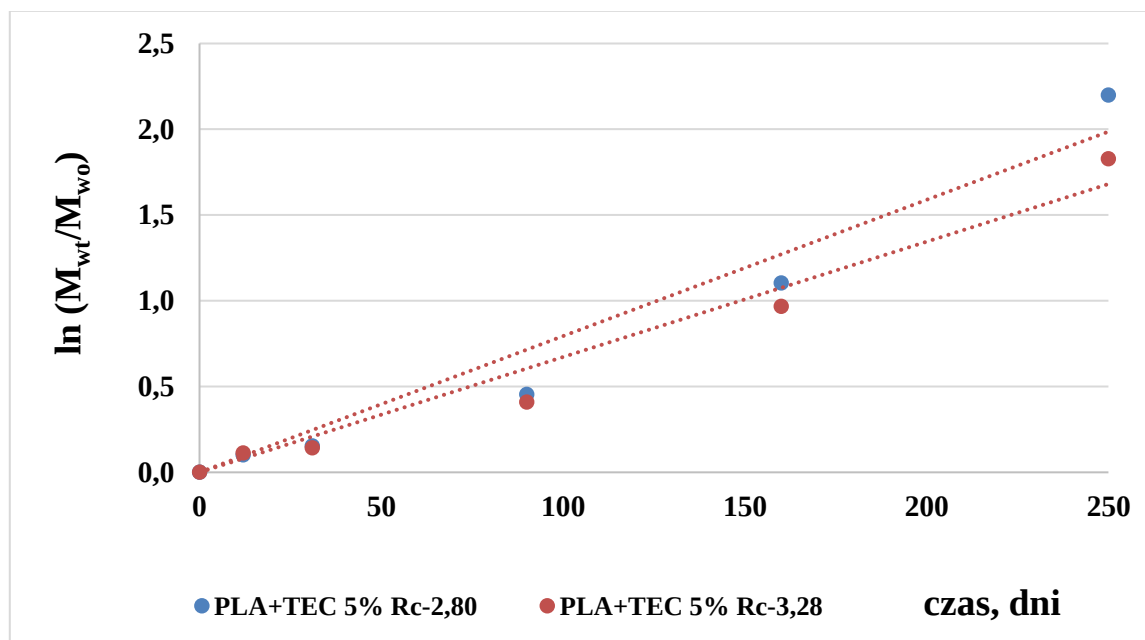
Rysunek 101. Zależność wartości masy molowej od czasu hydrolizy dla włókien bazowych PLA Rc-3,35



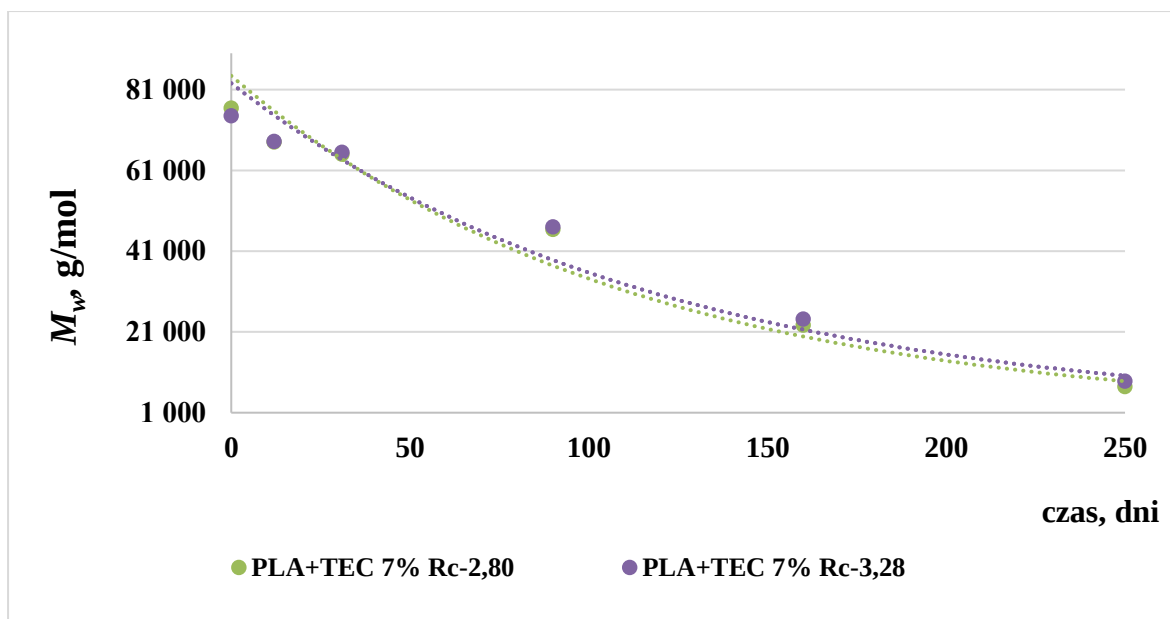
Rysunek 102. Hydroliza włókien bazowych PLA Rc-3,35 zgodnie z reakcją I- rzędu



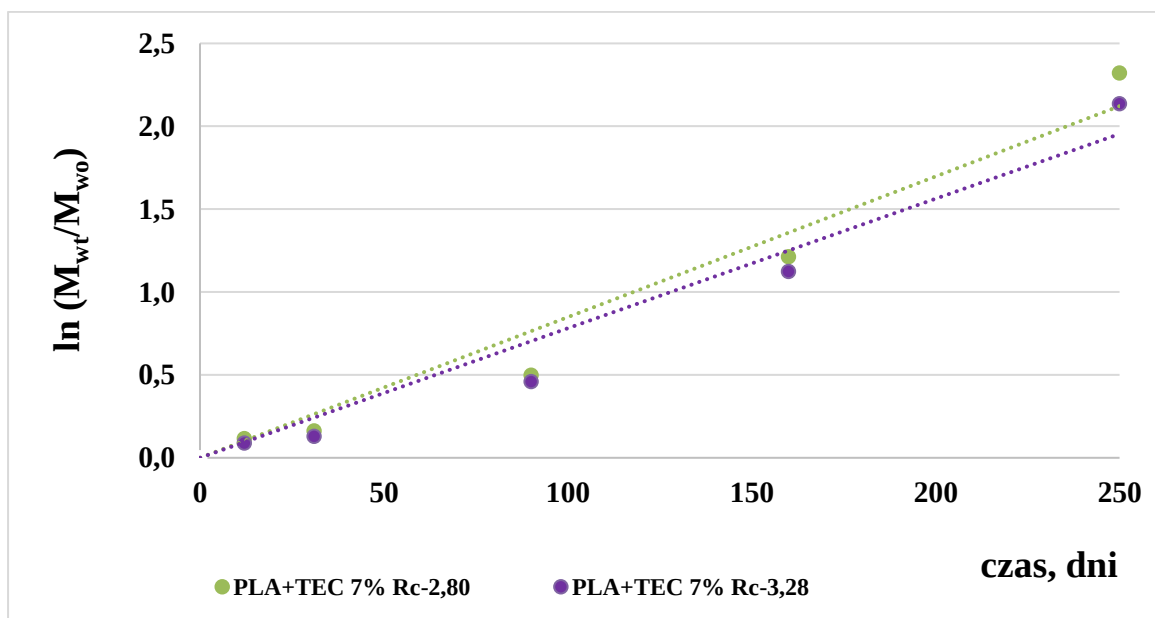
Rysunek 103. Zależność wartości masy molowej od czasu hydrolizy dla włókien modyfikowanych 5% wag. TEC o Rc-2,80 i 3,28



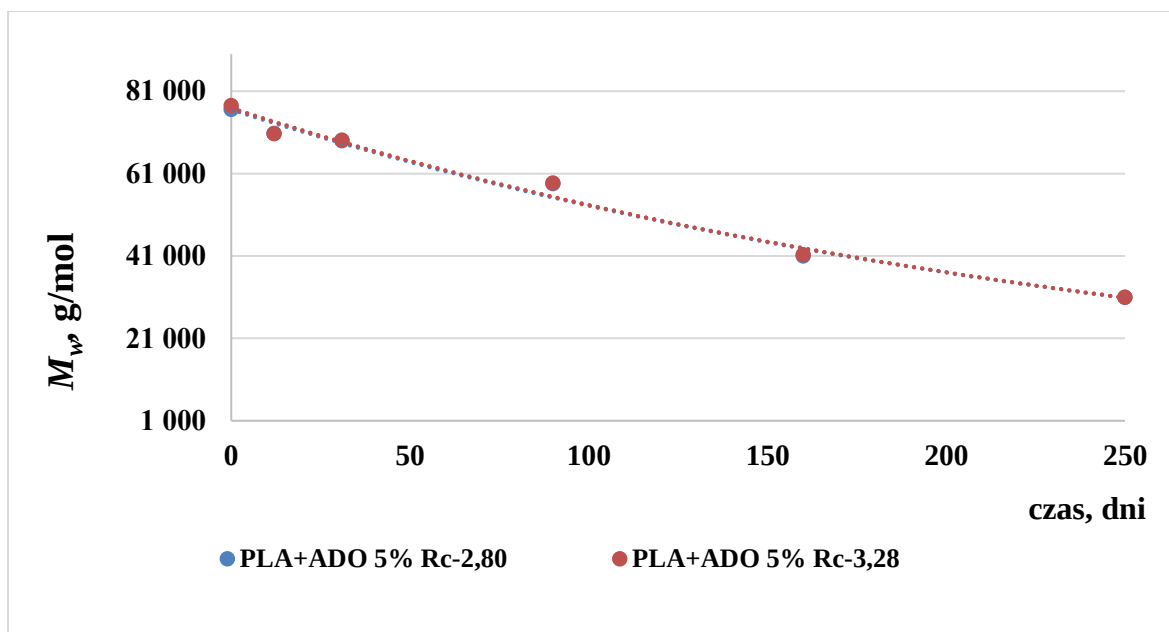
Rysunek 104. Hydroliza włókien modyfikowanych 5% TEC wag. Rc-2,80 i 3,28 zgodnie z reakcją I- rzędu



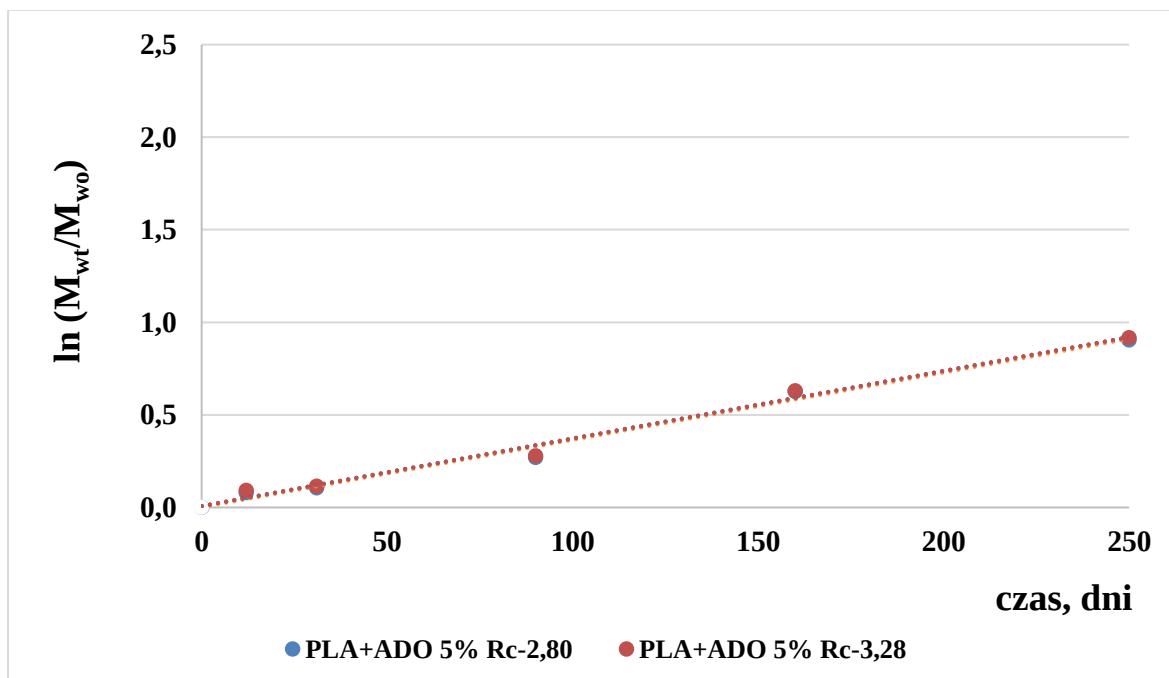
Rysunek 105. Zależność wartości masy molowej od czasu hydrolizy dla włókien modyfikowanych 7% wag. TEC Rc-2,80 i 3,28



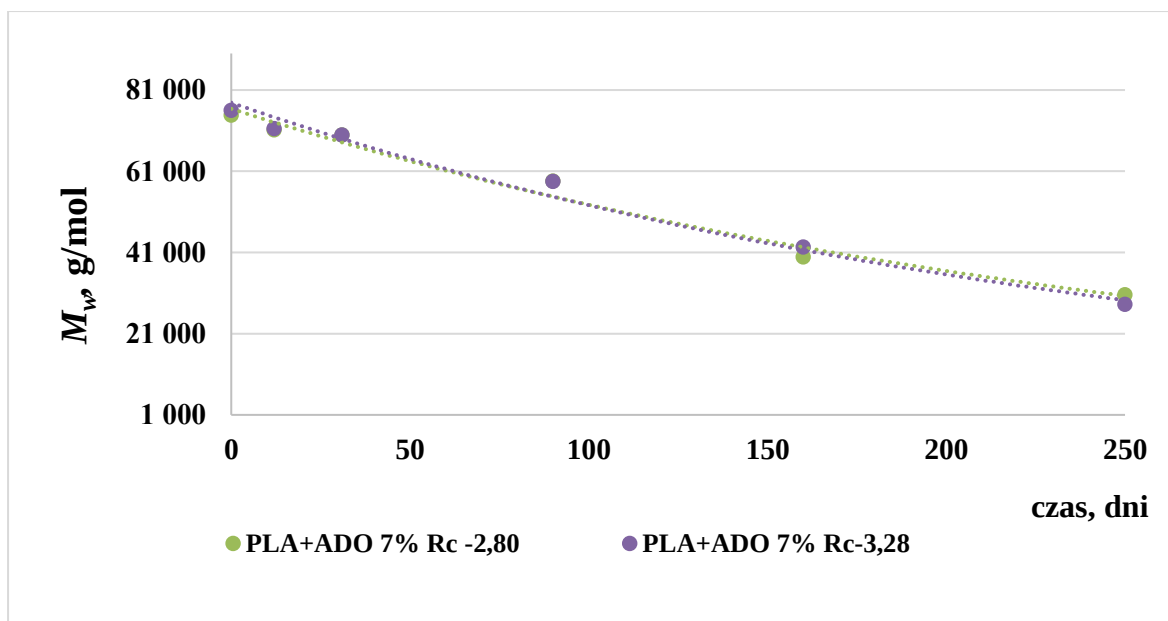
Rysunek 106. Hydroliza włókien modyfikowanych 7% wag. TEC Rc-2,80 i 3,28 zgodnie z reakcją I- rzędu



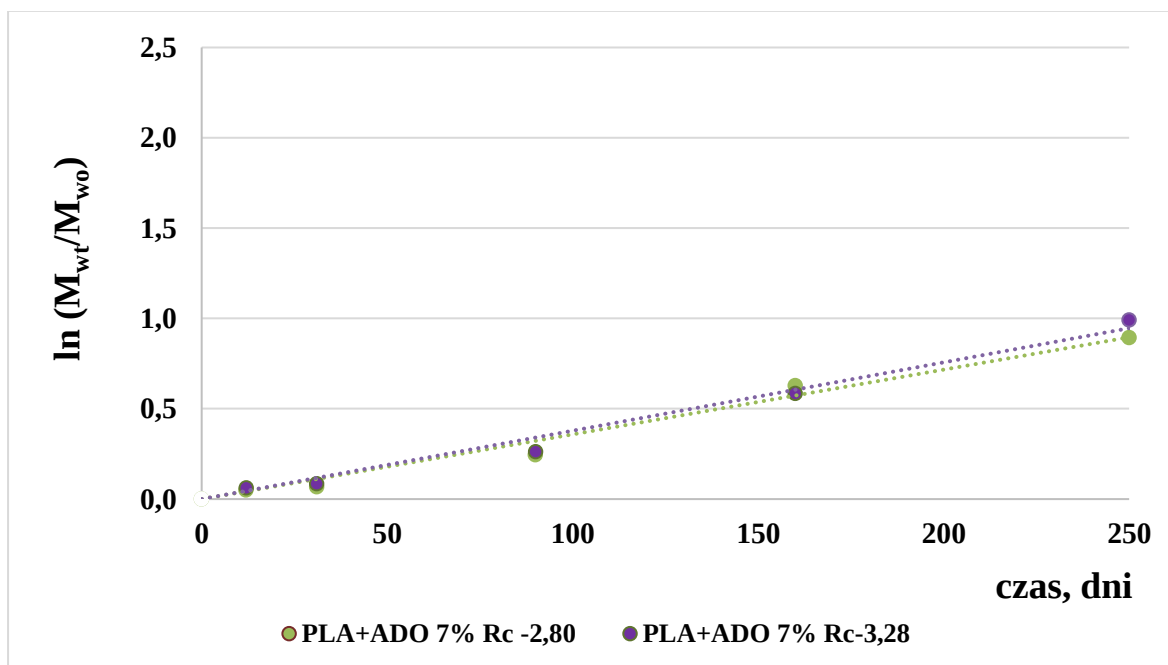
Rysunek 107. Zależność wartości masy molowej od czasu hydrolizy dla włókien modyfikowanych 5% wag. ADO Rc-2,80 i 3,28



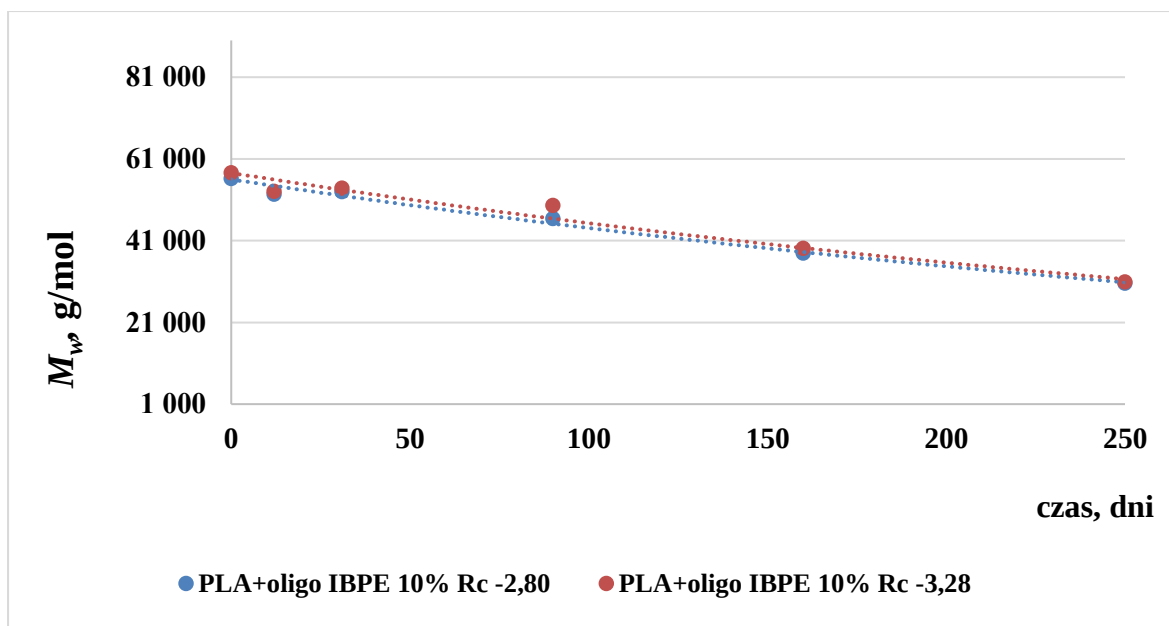
Rysunek 108. Hydroliza włókien modyfikowanych 5% wag. ADO Rc-2,80 i 3,28 zgodnie z reakcją I- rzędu



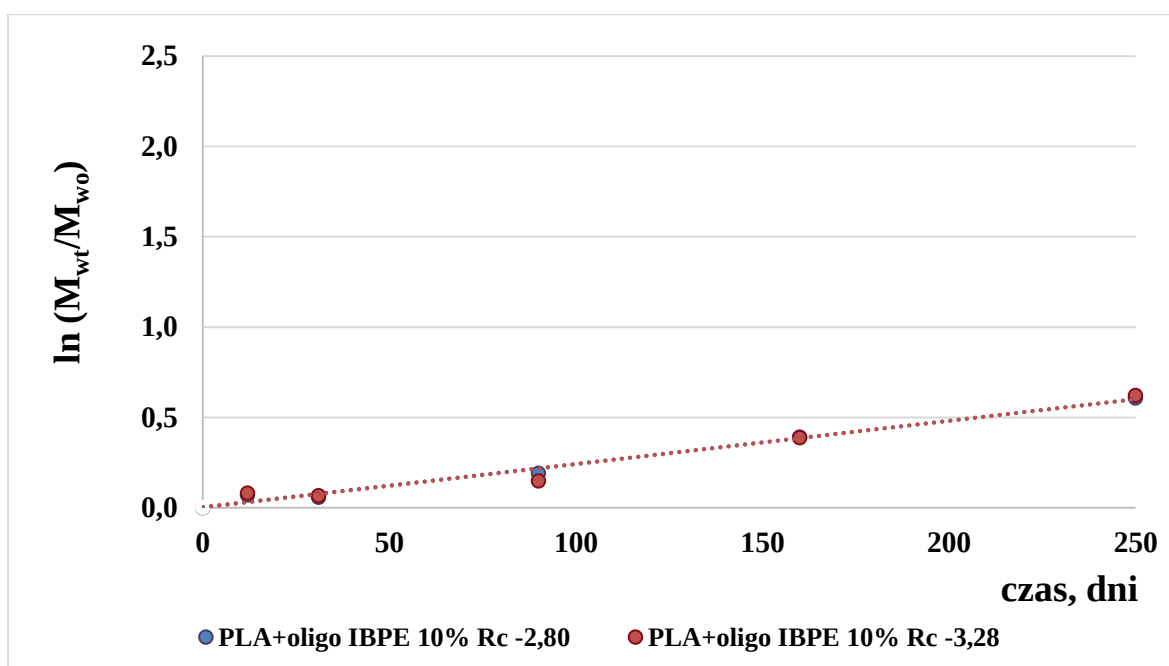
Rysunek 109. Zależność wartości masy molowej od czasu hydrolizy dla włókien modyfikowanych 7% wag. ADO Rc-2,80 i 3,28



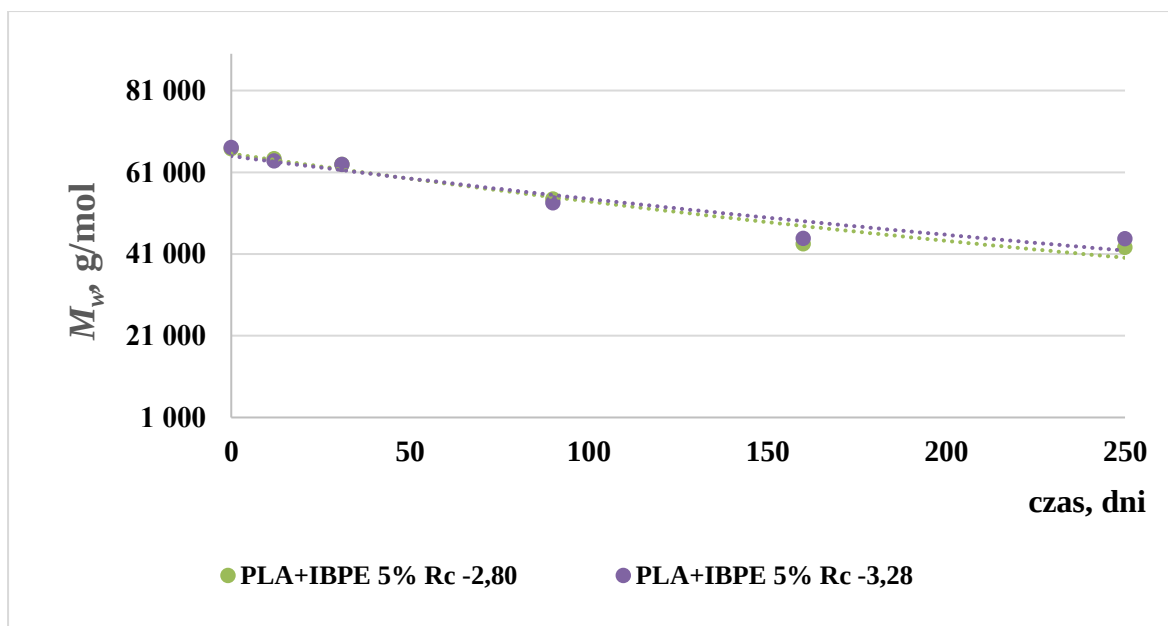
Rysunek 110. Hydroliza włókien modyfikowanych 7% wag. ADO Rc-2,80 i 3,28 zgodnie z reakcją I- rzędu



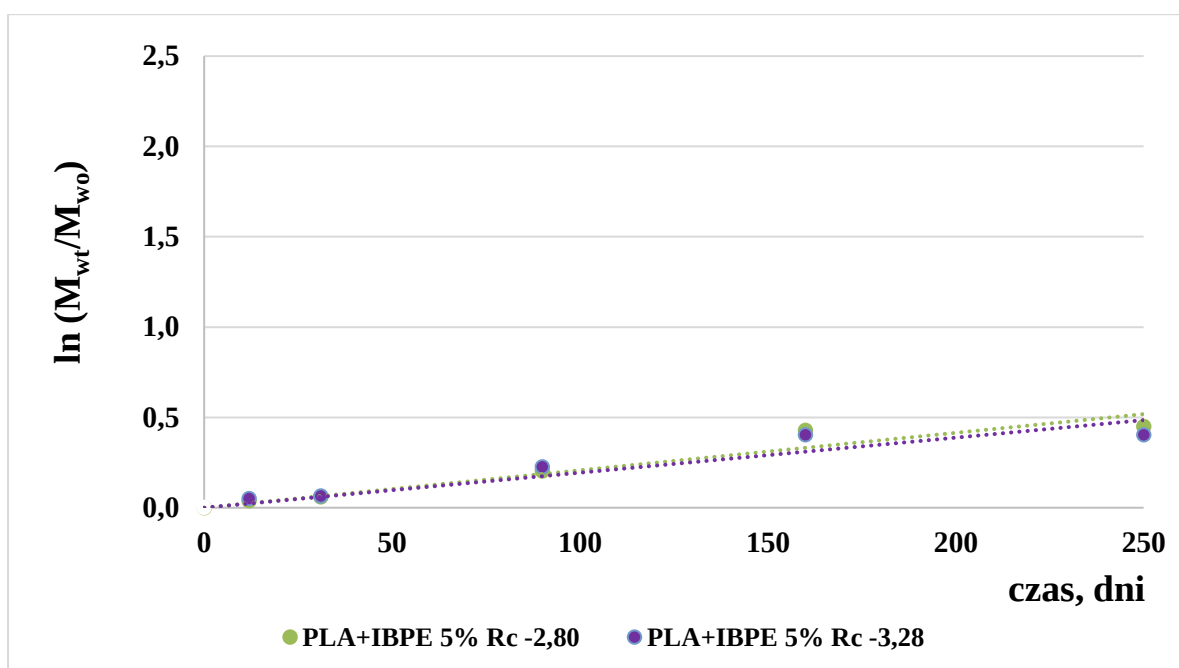
Rysunek 111. Zależność wartości masy molowej od czasu hydrolizy dla włókien modyfikowanych 10% wag. oligo IBPE Rc -2,80 i 3,28



Rysunek 112. Hydroliza włókien modyfikowanych 10% wag. oligoIBPE Rc -2,80 i 3,28 zgodnie z reakcją I- rzędu



Rysunek 113. Zależność wartości masy molowej od czasu hydrolizy dla włókien modyfikowanych 10% wag. IBPE o Rc-2,80 i 3,28



Rysunek 114. Hydroliza włókien modyfikowanych 5% wag. IBPE Rc-2,80 i 3,28 zgodnie z reakcją I- rzędu

Tabela 26. Parametry badanych prób w czasie hydrolizy

włókna	C _p , %wag,	R _c	k, mol*dzień	t _{1/2} , dni	R ²	% degradacji M _w po 250 dniach	X _D , % po 250 dniach
włókna bazowe	-	3,35	1,01E-03	686	0,925	25,0	21,70
Włókna modyfikowane							
modyfikator	C _p , %wag,	R _c	k, mol*dzień	t _{1/2} , dni	R ²	% degradacji M _w po 250 dniach	X _D , % po 250 dniach
TEC	5	2,80	8,52E-03	81	0,967	88,9	49,80
		3,28	7,09E-03	98	0,974	83,9	49,60
	7	2,80	9,04E-03	77	0,972	90,0	50,30
		3,28	8,39E-03	83	0,974	88,2	53,20
ADO	5	2,80	3,64E-03	190	0,989	59,5	43,00
		3,28	3,64E-03	190	0,999	60,0	46,50
	7	2,80	3,70E-03	187	0,985	59,1	43,10
		3,28	3,92E-03	177	0,989	62,9	47,00
IBPE	5	2,80	1,97E-03	352	0,932	36,2	39,00
		3,28	1,76E-03	394	0,905	33,3	45,00
oligo IBPE	10	2,80	2,39E-03	290	0,991	45,6	40,00
		3,28	2,40E-03	289	0,973	46,2	44,60

Dla prób modyfikowanych TEC po 250 dniach hydrolizy struktura włóknista uległa dezintegracji (**Tabela 27**). Pozostałe próby zachowały strukturę włókna ciągłego. W trakcie procesu hydrolizy po 250 dniach uzyskano niską wartość pH medium degradacyjnego dla TEC poniżej 3,5, dla ADO i poliestru IBPE uzyskana wartość wynosiła ok 4,5. W wyniku dynamicznej ekstrakcji prób wodą przez 72h w łaźni wodnej, ale również hydrolizy w roztworze Ringera w warunkach statycznych zauważalny był spadek wartości pH medium. Hydroliza wiązań estrowych PLA, prowadzi do utworzenia oligomerów, monomerów, kwasu mlekowego. Reakcje hydrolizy początkowo zachodzą w amorficznych regionach w polimerze. W wyniku obniżania pH medium degradacyjnego również następuje przyspieszenie degradacji w wyniku autokatalizy [204], [208].

Na podstawie przeprowadzonych badań, można stwierdzić, że zastosowane modyfikatory (TEC i ADO) wpłynęły na dynamikę degradacji. Było to spowodowane ich obecnością i wpływem na oddziaływania łańcuchów polimerów, proces krystalizacji, oraz autokatalizą wynikającą ze zmiany pH, w wyniku uwalniania modyfikatorów (plastyfikatory zewnętrzne). Cytrynian trietylu, ponieważ jest mniejszą cząsteczką niż ADO szybciej był uwalniany z struktury polimeru co spowodowało przyspieszenie degradacji.

W przypadku obu modyfikacji zaszła zarówno depolimeryzacja estrowych wiązań końcowych ale również degradacja wiązań wewnątrz łańcucha polimerowego, co potwierdził rozkład mas molowych i wzrost w czasie procesu indeksu dyspersji. Dla modyfikacji TEC indeks M_w/M_n znacznie szybciej wzrastał co potwierdziło intensywniejszą degradację losowych wiązań. Również zdjęcia prób PLA z TEC po 250 dniach hydrolizy potwierdziły szybszą degradację, ponieważ zaobserwowano dezintegrację struktury włóknistej. W przypadku poliestru alifatyczno-aromatycznego sformułowano podobne wnioski. Dla oligoIBPE masa molowa była niższa i spowodowała szybszą degradację niż dłuższych molekuł IBPE. W przypadku prób PLA- kopoliester alifatyczno-aromatyczny szybszej degradacji ulegał poliester. Podobny efekt uzyskano dla włóknin wytworzonych metodą elektropzędzenia z dodatkiem oligomerów laktydu (OLA) jako plastyfikatorów. Dodatek OLA zwiększył szybkość degradacji hydrolitycznej materiału [204].

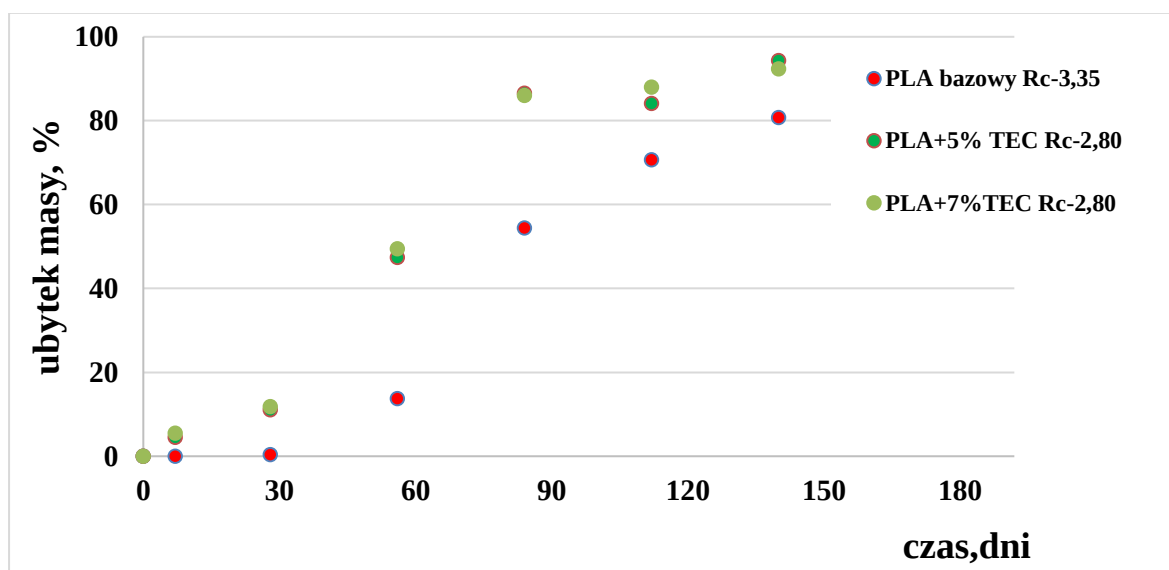
Tabela 27. Dokumentacja fotograficzna prób po hydrolizie

włókna	C _p , %wag,	R _c	Czas hydrolizy, dni		
			0	160	250
włókna bazowe	-	3,35			
TEC	5	2,80			
		3,28			
	7	2,80			
		3,28			

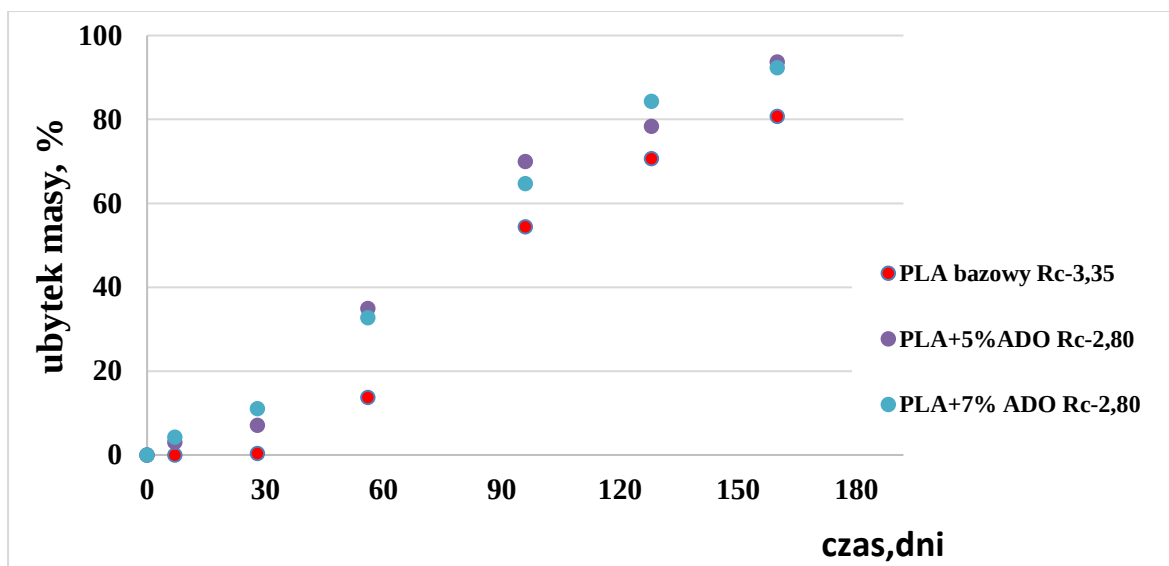
ADO	5	2,80			
		3,28			
	7	2,80			
		3,28			
IBPE	5	2,80			
		3,28			
oligo IBPE	10	2,80			
		3,28			

3.2. Biodegradacja w kompoście

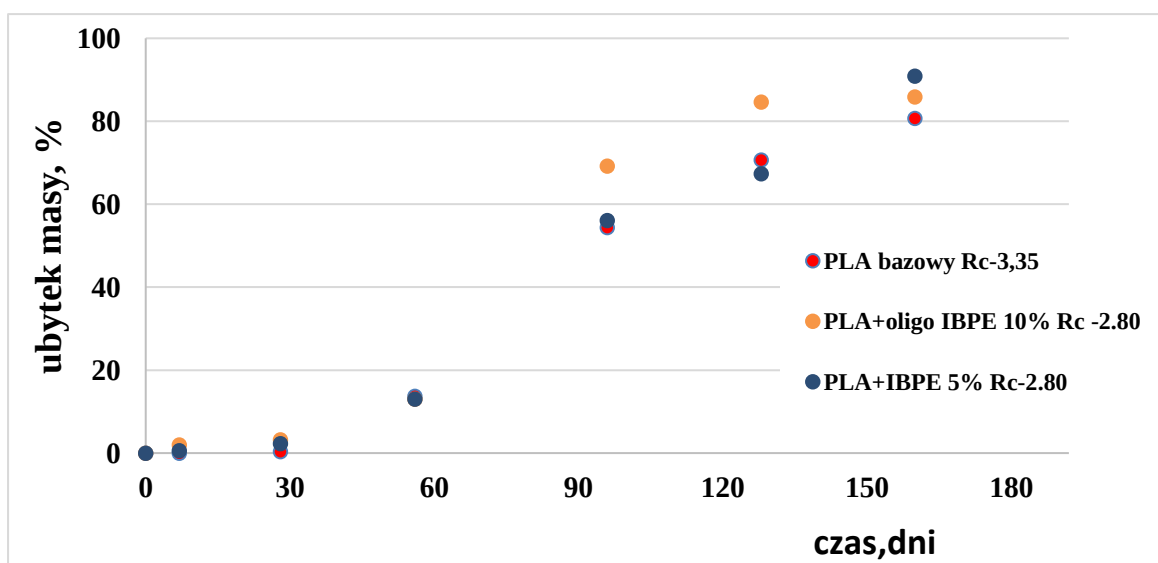
Badane próby poddano degradacji w środowisku kompostu wg. procedury własnej opracowanej w Łukasiewicz- LIT. W trakcie procesu, próby z różnego czasu biodegradacji badano pod kątem ubytku masy i badań strukturalnych, mających na celu ocenę procesu. Badaniu poddano próbę wyjściową PLA oraz po modyfikacji o rozciągu 2,80. Proces biodegradacji przeprowadzono dla włókien o podobnej zawartości fazy krystalicznej. W trakcie procesu biodegradacji próby po określonych czaso-okresach były wyjmowane z kompostu, oczyszczane z pozostałości medium degradacyjnego i 3-krotnie płukane w wodzie destylowanej. Następnie po wysuszeniu w temperaturze otoczenia, pozostałości były ważone w celu określenia ubytku masy i dokumentowane fotograficznie (**Tabela 28**). W przypadku braku zdjęcia, nie uzyskano żadnego materiału z procesu. Wyniku ubytku masy w określonych czaso-okresach przedstawiono na poniższych **rysunkach 115-117**.



Rysunek 115. Ubytek masy w czasie biodegradacji dla włókien bazowych PLA Rc-3,25 i modyfikowanych 5, 7% TEC Rc-2,80



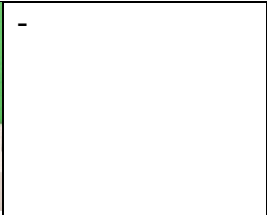
Rysunek 116. Ubytek masy w czasie biodegradacji dla włókien bazowych PLA Rc-3,25 i modyfikowanych 5, 7% ADO Rc-2,80



Rysunek 117. Ubytek masy w czasie biodegradacji dla włókien bazowych PLA Rc-3,25 i modyfikowanych 5 % IBPE i 10% oligoIBPE Rc-2,80

Tabela 28. Dokumentacja fotograficzna prób po biodegradacji

włókna	C _p , %wag,	R _c	Czas biodegradacji , tygodnie (dni)					
			1 (7)	8 (56)	12 (84)	16 (112)	20 (140)	24 (168)
włókna bazowe	-	3,35						
TEC	5	2,80						-
	7	2,80						-
ADO	5	2,80						-
	7	2,80						-

IBPE	5	2,80						
oligo IBPE	10	2,80						

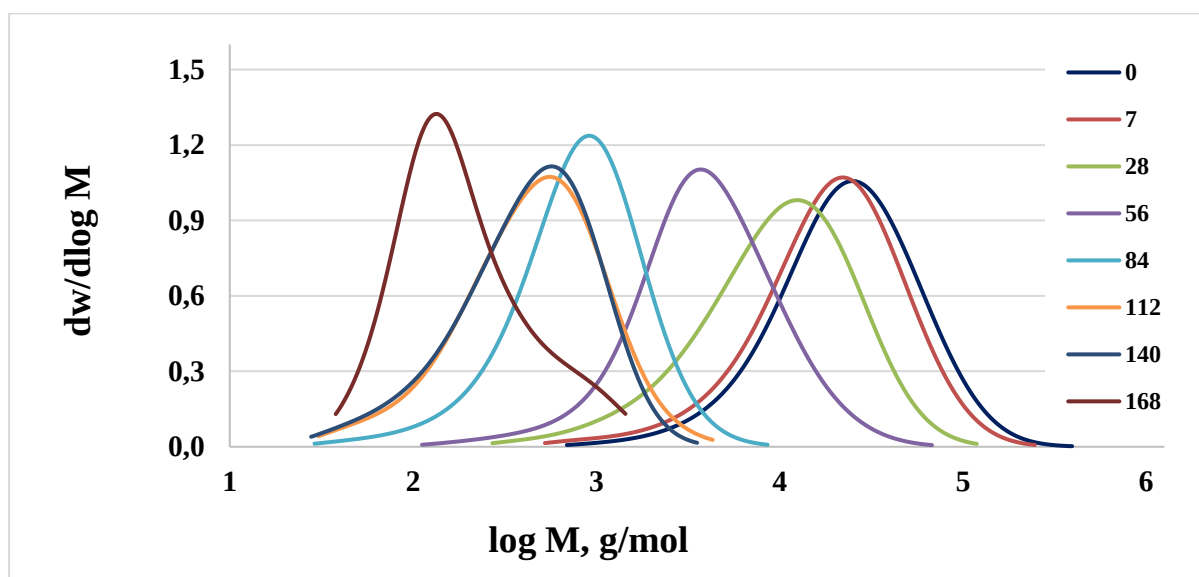
Struktura włóknista modyfikowanych prób z ADO i TEC już po 8 tygodniu biodegradacji uległa dezintegracji (**Tabela 28**). Natomiast dla próby bazowej oraz materiałów z kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym struktura włóknista uległa dezintegracji po 12-tym tygodniu procesu. Na podstawie pomiaru masy próbki w czasie biodegradacji stwierdzono, że dla modyfikacji z TEC i ADO proces był intensywniejszy od początku procesu (**Rysunki 115-117**). Dla badanego materiału biodegradacja jako wartość procentowa ubytku masy powinna wynosić co najmniej 90% w ciągu 24 tygodni (168 dni), aby zakwalifikować go jako biodegradowalny zgodnie z dokumentami normatywnymi PN-EN 13432:2002, PN-EN 14995:2009. Dla modyfikacji polilaktydu TEC i ADO uzyskano 100% ubytek masy po 20 tygodniach (140 dniach), natomiast dla modyfikacji oligoIBPE po 24tyg. uzyskano 90% a dla IBPE 100%. Dla bazowych włókien PLA po 24 tygodniach ubytek masy wyniósł 80%. W wyniku modyfikacji uzyskano zgodnie z dokumentami normatywnymi materiały biodegradowalne. Ważne było, że badany proces przeprowadzano na próbach o zbliżonych wartościach stopnia krystalizacji, który wpływał na degradację.

Dla pozostałości po biodegradacji włókien przeprowadzano analizę chromatograficzną GPC/SEC w celu określenia parametrów molekularnych i rozkładu mas molowych (**Tabela 29; Rysunki 118-126**). Już po 4 tygodniu (28 dni) biodegradacji zaobserwowano znaczne obniżenie wagowo-średniej masy molowej i przesunięcie rozkładu MMD w kierunku niższych wartości dla prób modyfikowanych TEC i ADO.

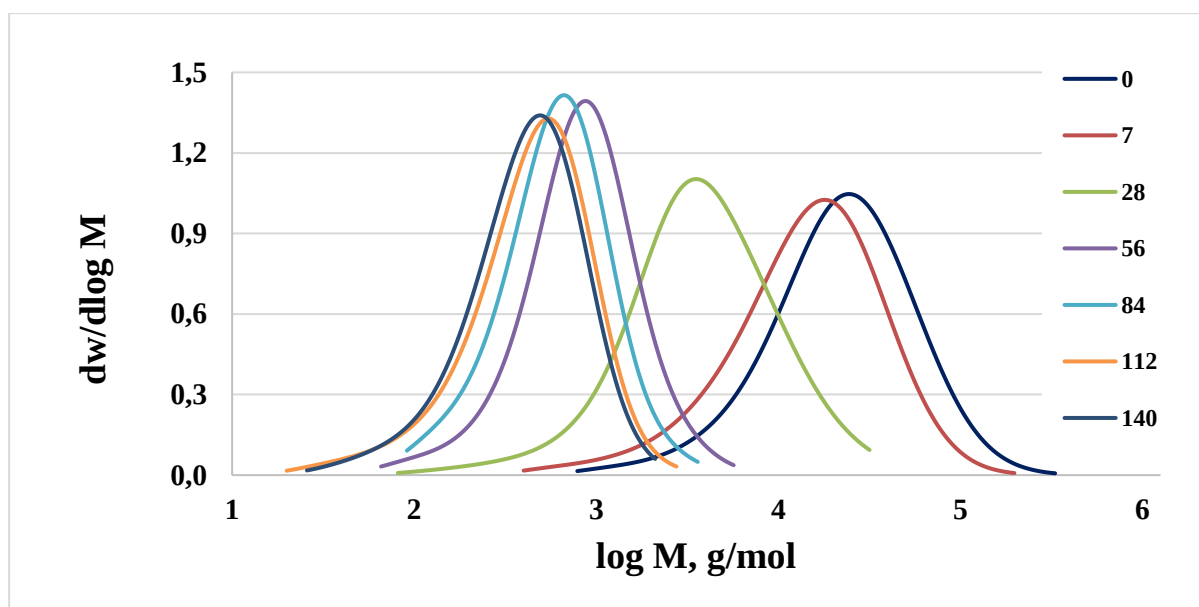
Tabela 29. Parametry molekularne prób w czasie procesu biodegradacji

Włókna		parametr	Czas biodegradacji, dni							
			0	7	28	56	84	112	140	168
włókno bazowe PLA Rc-3,35		M_n	37 980	28 700	13 800	6 400	1 400	760	700	370
		M_w	78 700	65 000	34 300	14 000	2 500	1 500	1 400	630
		M_w/M_n	2,07	2,26	2,49	2,19	1,85	2,00	1,94	1,71
Mody.	C _p , %w ag	parametr	0	7	28	56	84	112	140	168
TEC	5 Rc-2,80	M_n	35 200	20 600	2 960	1 600	1 200	760	760	-
		M_w	76 600	50 300	6 800	2 500	1 800	1 300	1 200	-
		M_w/M_n	2,18	2,45	2,31	1,56	1,45	1,74	1,59	-
	7 Rc-2,80	M_n	36 000	22 500	2 700	1 500	1 200	900	770	-
		M_w	76 400	49 000	6 900	2 400	1 700	1 300	1 100	-
		M_w/M_n	2,12	2,18	2,50	1,59	1,48	1,47	1,49	-
ADO	5 Rc-2,80	M_n	36 200	23 900	3 500	1 400	900	600	500	-
		M_w	76 600	54 600	8 700	2 500	1 700	1 000	900	-
		M_w/M_n	2,12	2,29	2,4	1,73	1,89	1,74	1,57	-
	7 Rc-2,80	M_n	37 500	21 800	2 800	1 400	880	650	340	-
		M_w	74 800	54 400	8 700	2 500	1 600	1 100	670	-
		M_w/M_n	1,99	2,50	3,05	1,70	1,82	1,76	1,98	-
oligo IBPE	10 Rc-2,80	M_n	22 300	16 000	5 100	2 000	1 500	1 400	980	960
		M_w	56 200	48 100	24 800	6 200	3 750	3 400	2 600	2 600
		M_w/M_n	2,52	3,01	4,83	3,07	2,54	2,50	2,90	2,72
IBPE	5 Rc-2,80	M_n	30 600	20 700	3 950	1 550	1 200	820	780	-
		M_w	66 800	56 600	16 600	3 100	2 000	1 900	1 800	-
		M_w/M_n	2,18	2,74	4,19	1,99	1,65	2,35	2,35	

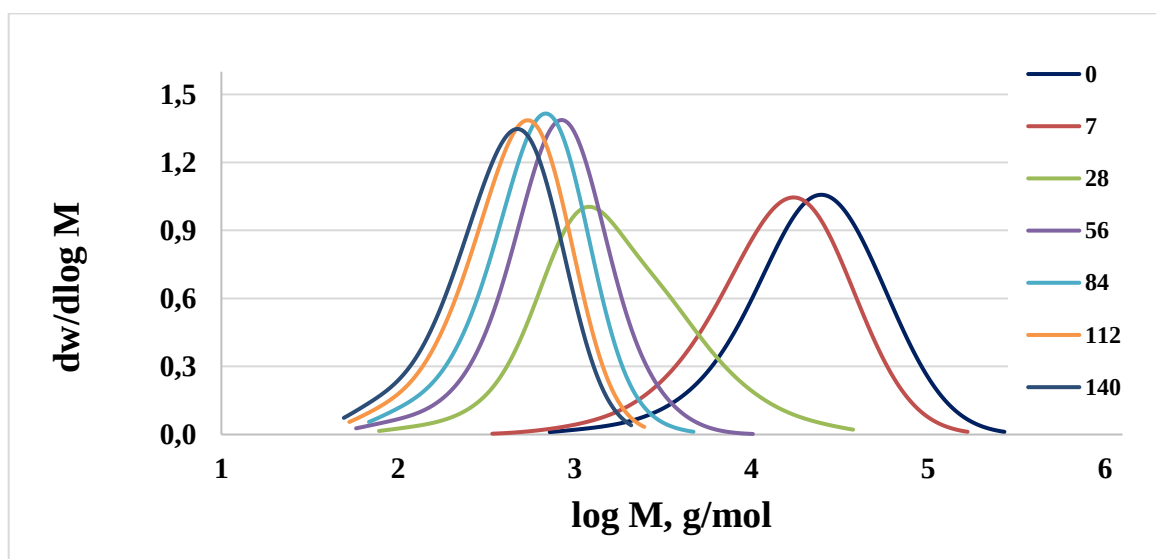
M_n ,-g/mol; M_w , g/mol



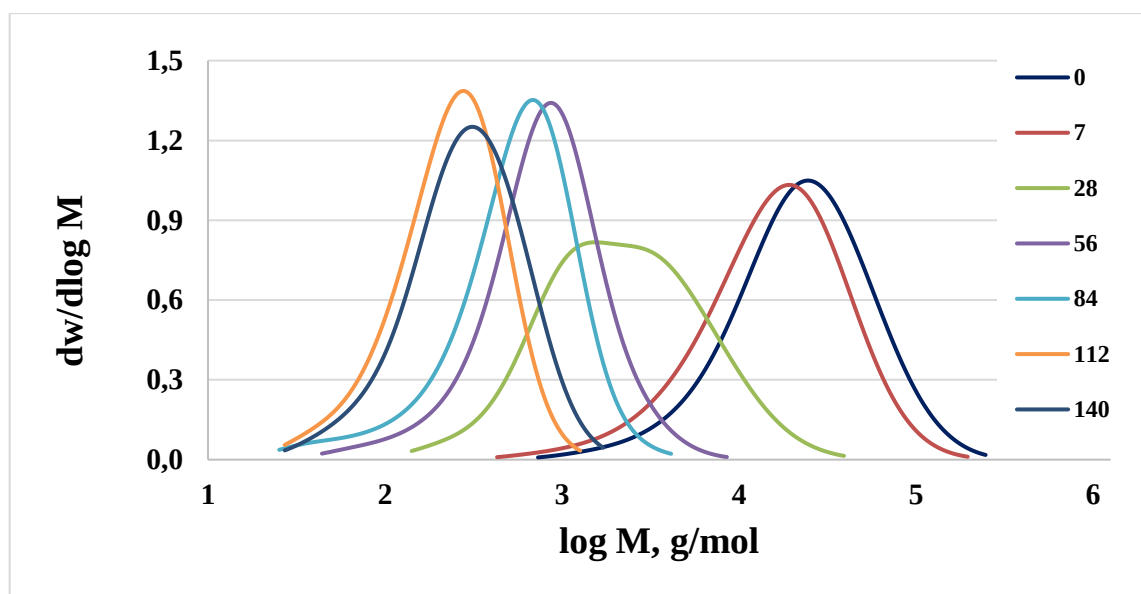
Rysunek 118. Rozkład mas molowych w czasie biodegradacji dla włókien bazowych PLA Rc-3,35



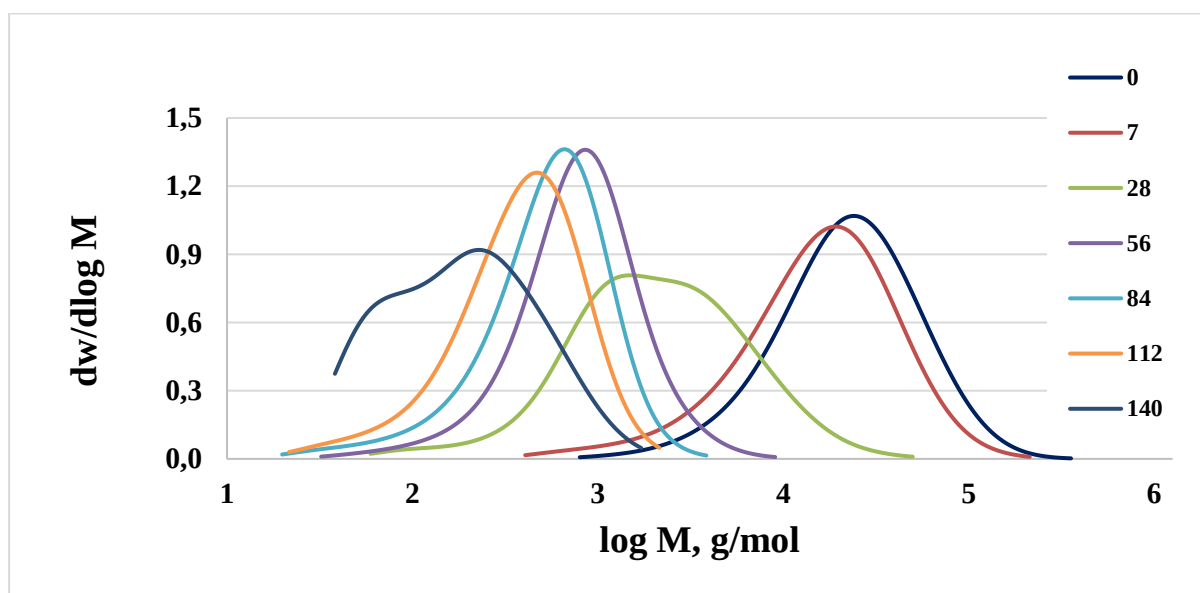
Rysunek 119. Rozkład mas molowych w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. TEC Rc-2,80



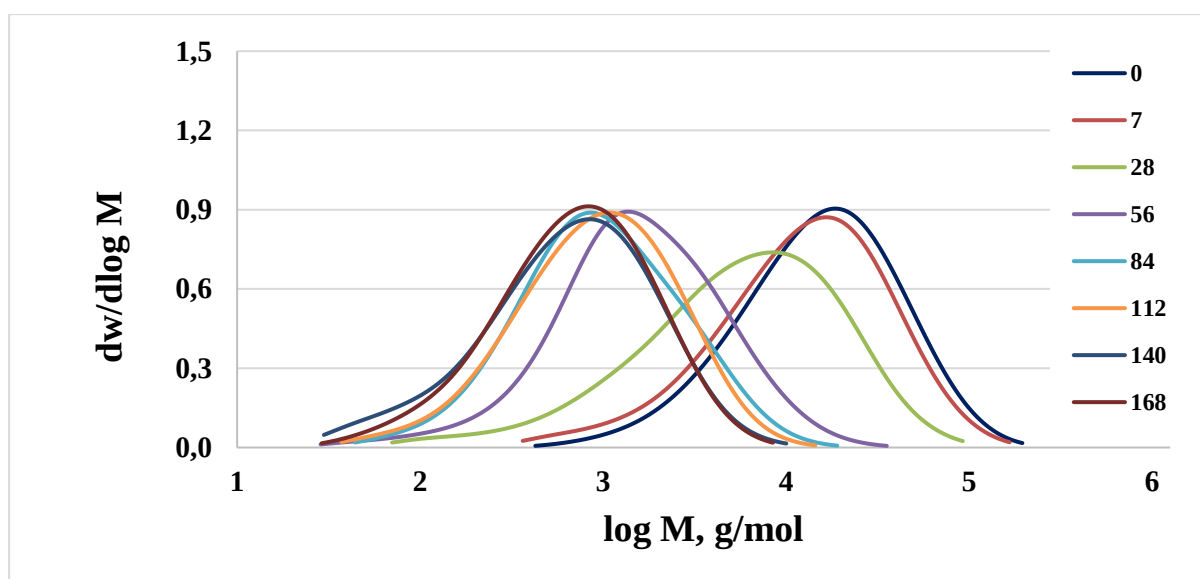
Rysunek 120. Rozkład mas molowych w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. TEC Rc-2,80



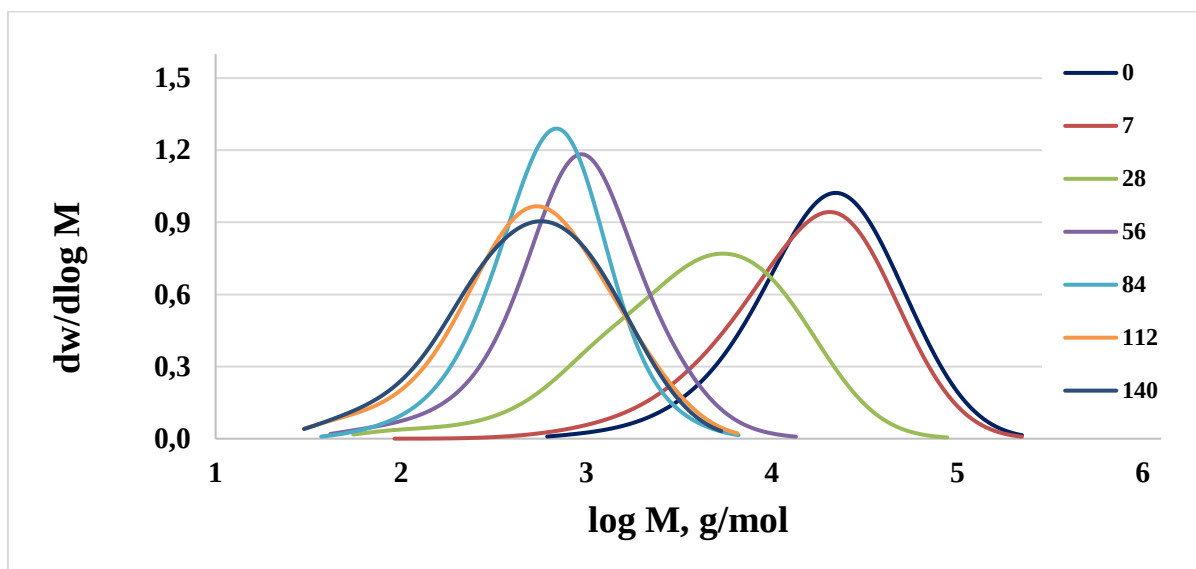
Rysunek 121. Rozkład mas molowych w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. ADO Rc-2,80



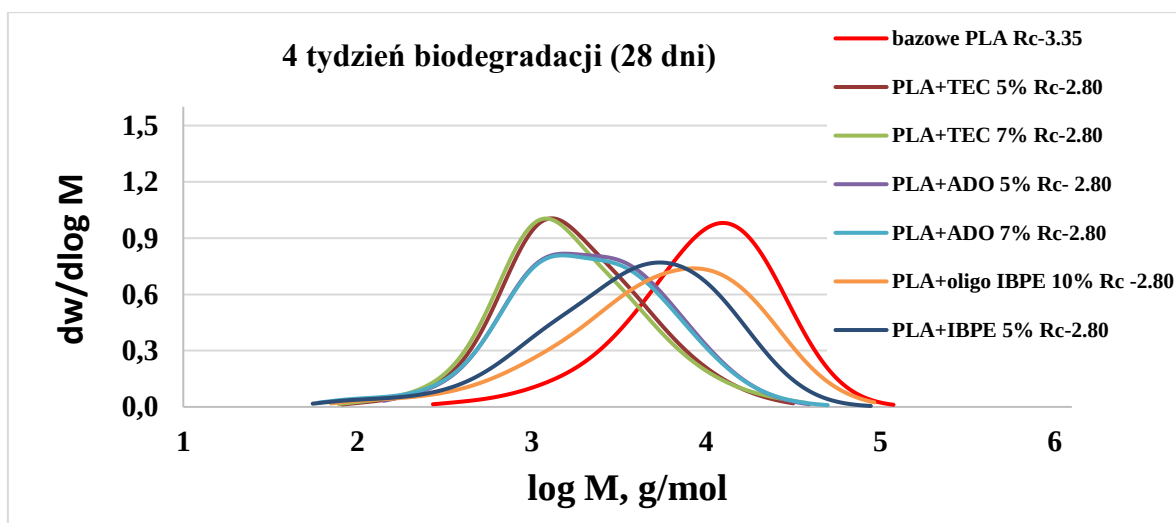
Rysunek 122. Rozkład mas molowych w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. ADO Rc-2,80



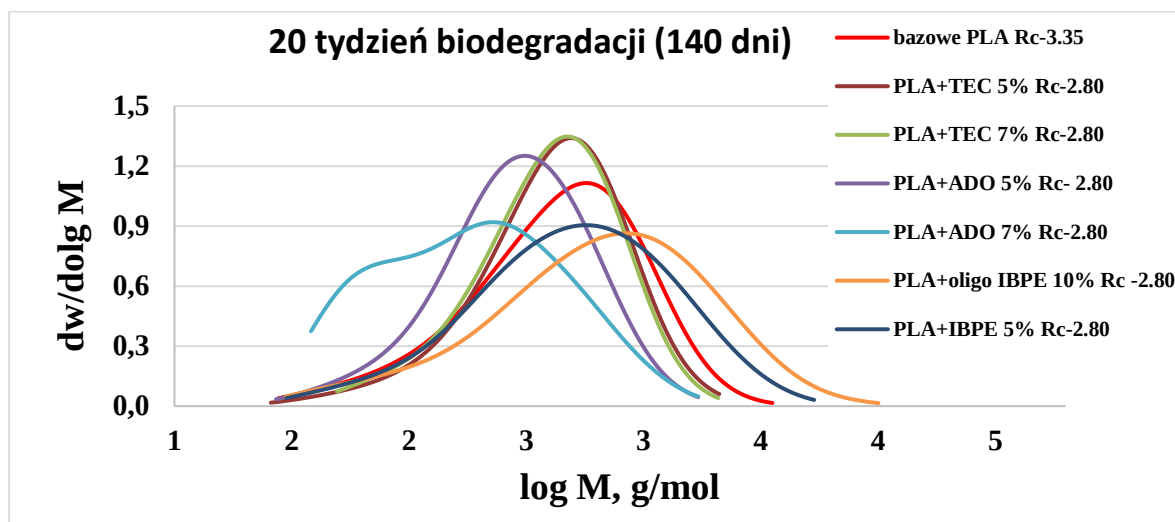
Rysunek 123. Rozkład mas molowych w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 10% wag. oligoIBPE Rc-2,80



Rysunek 124. Rozkład mas molowych w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. IBPE Rc-2,80

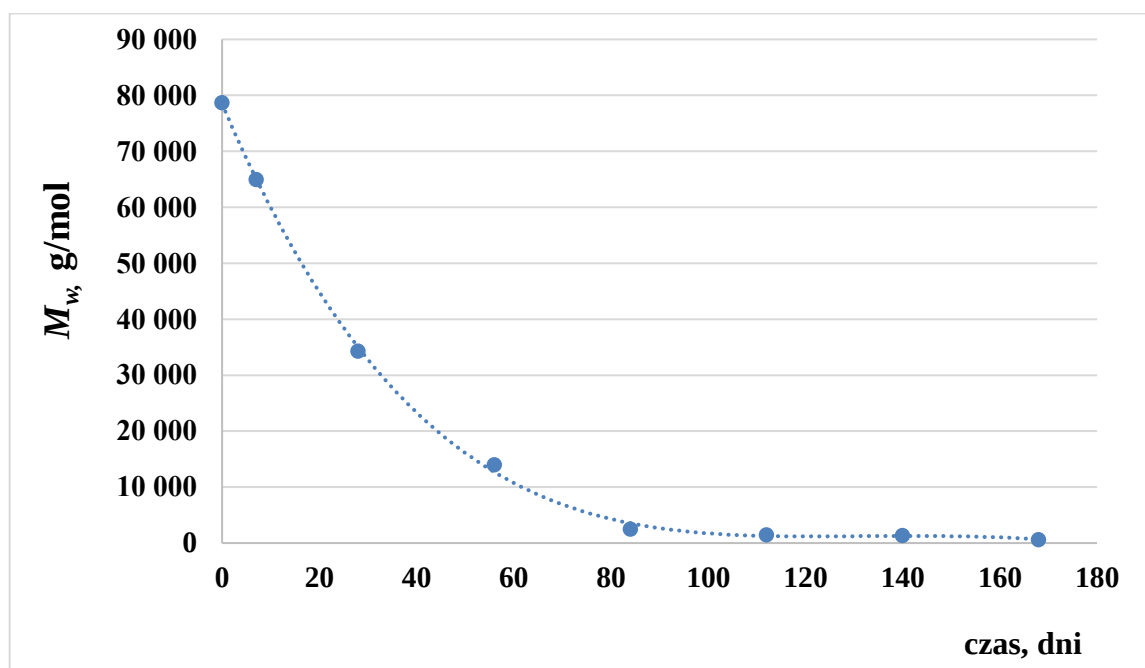


Rysunek 125. Rozkład mas molowych w czasie biodegradacji dla wybranych próbek po 28 dniach biodegradacji Rc-2,80

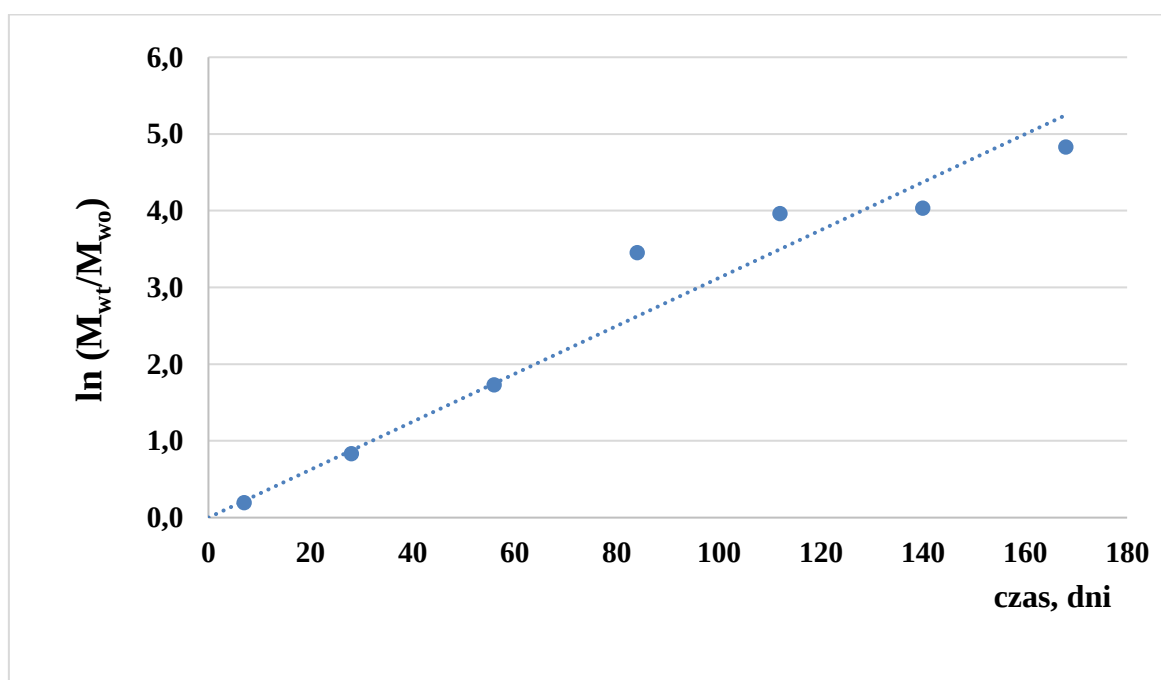


Rysunek 126. Rozkład mas molowych w czasie biodegradacji dla wybranych próbek po 140 dniach biodegradacji

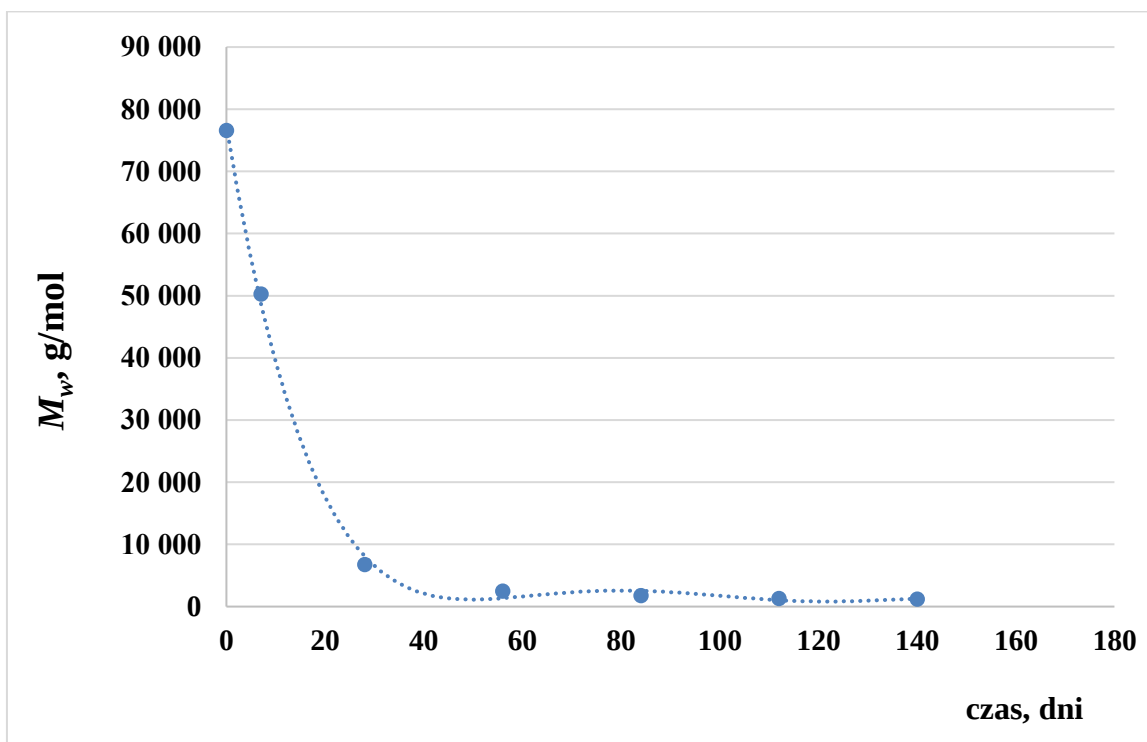
W celu określenia rzędowości procesu biodegradacji określono parametry funkcji dla reakcji 0, I i II- rzędu zgodnie z wzorami funkcji (**Tabela 25**). W pracy przedstawiono wykresy dla których uzyskano liniowość funkcji świadczącą o rzędowości reakcji degradacji w kompoście. Na podstawie wykresów procesu biodegradacji dla włókien bazowych ustalono reakcję jako I- rzędową, natomiast dla modyfikowanych ustalono rozkład zgodny z reakcją II- rzędową. Na wykresach przedstawiono zależność masy molowej od czasu oraz wykresy szybkości degradacji dla badanych próbek (**Rysunki 127-140**). Oznaczono również wartość stałej szybkości reakcji (k), czas połowiczny przemiany ($t_{1/2}$) i współczynnik determinacji (R^2) dla poszczególnych próbek (**Tabela 30**). Na podstawie wyników zaobserwowano znaczące różnice w szybkości degradacji zależne od rodzaju modyfikatora. Najszybciej degraduje materiał modyfikowany ADO (**Rysunki 134, 136**) następnie TEC (**Rysunki 130, 132**), IBPE (**Rysunek 140**) i oligoIBPE (**Rysunek 138**). Biodegradacja jest złożonym procesem gdzie zarówno zachodzi hydroliza, termodegradacja i degradacja biologiczna, dlatego proces może zachodzić odmiennie niż sama hydroliza badana wcześniej. Uzyskane wyniki wskazały, że modyfikacja znacząco przyspieszyła biodegradację w pierwszych etapach procesu. Proces biodegradacji dla modyfikowanych próbek zakończył się na 140 dniach, a dla włókien bazowych na 168 dniach.



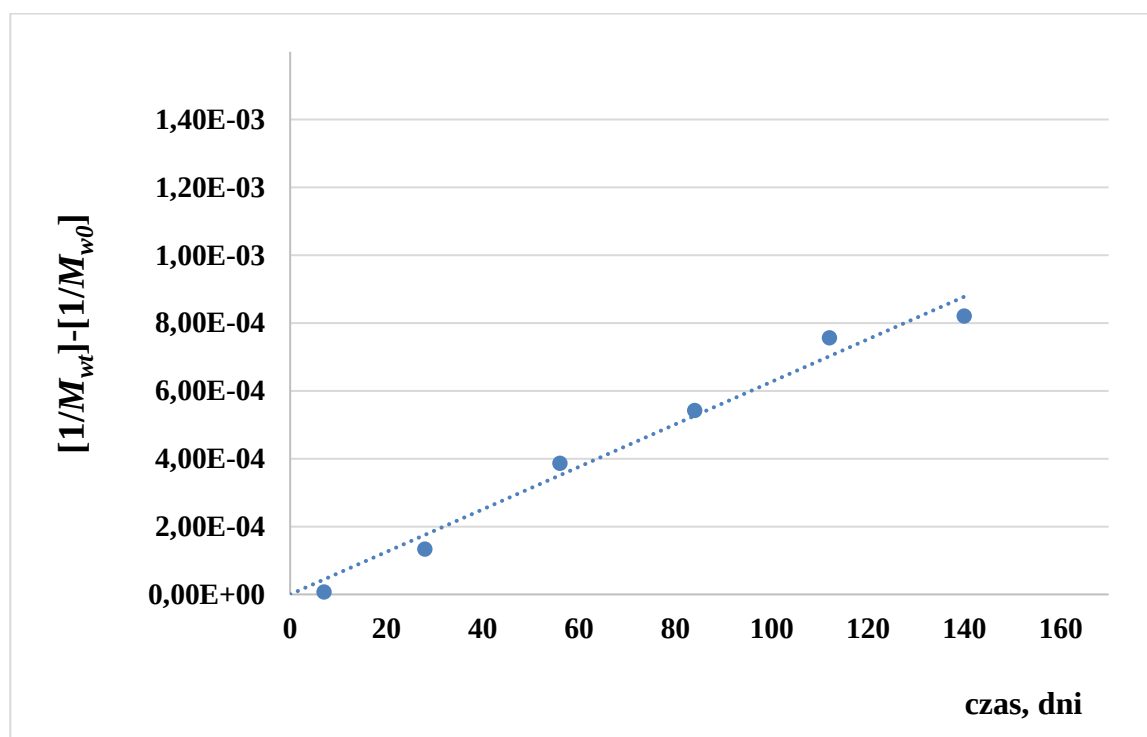
Rysunek 127. Zależność wartości masy molowej od czasu biodegradacji dla włókien bazowych PLA Rc-3,35



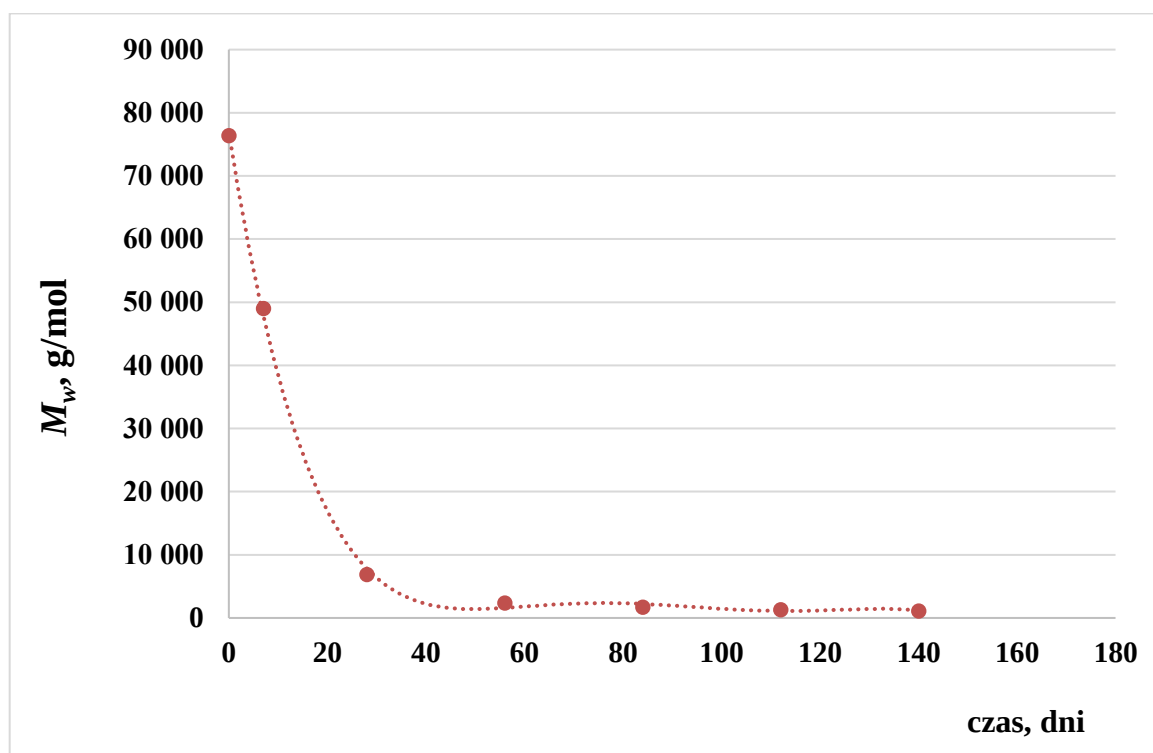
Rysunek 128. Biodegradacja włókien bazowych PLA Rc-3,35 zgodnie z reakcją I- rzędu



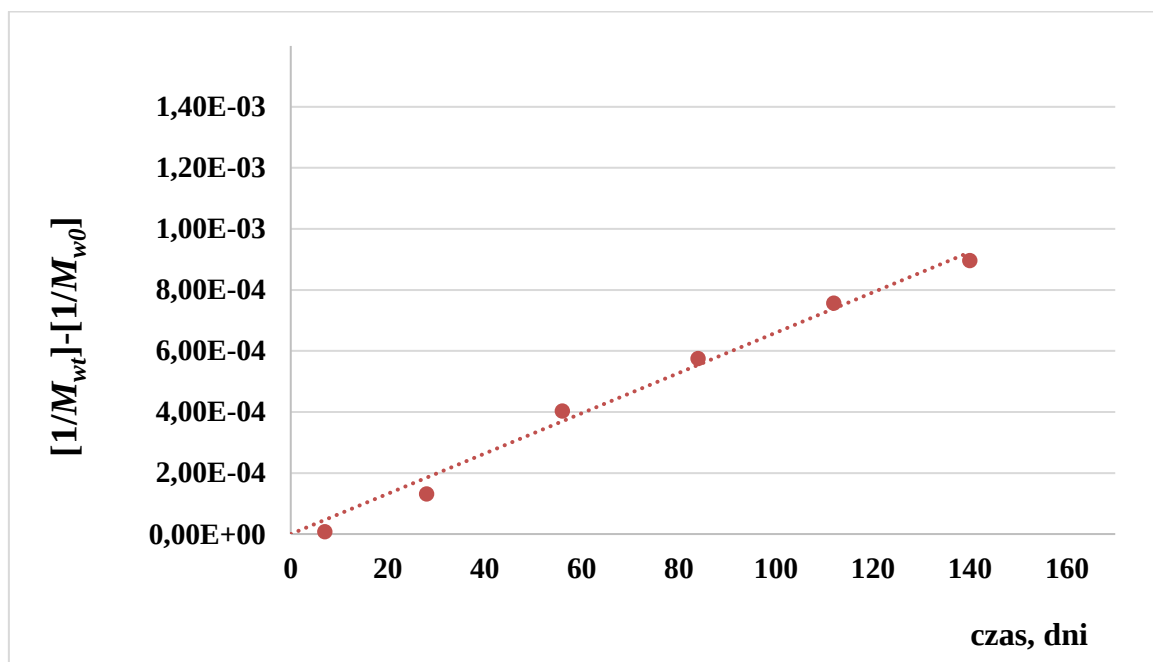
Rysunek 129. Zależność wartości masy molowej od czasu biodegradacji dla włókien modyfikowanych 5% wag. TEC Rc-2,80



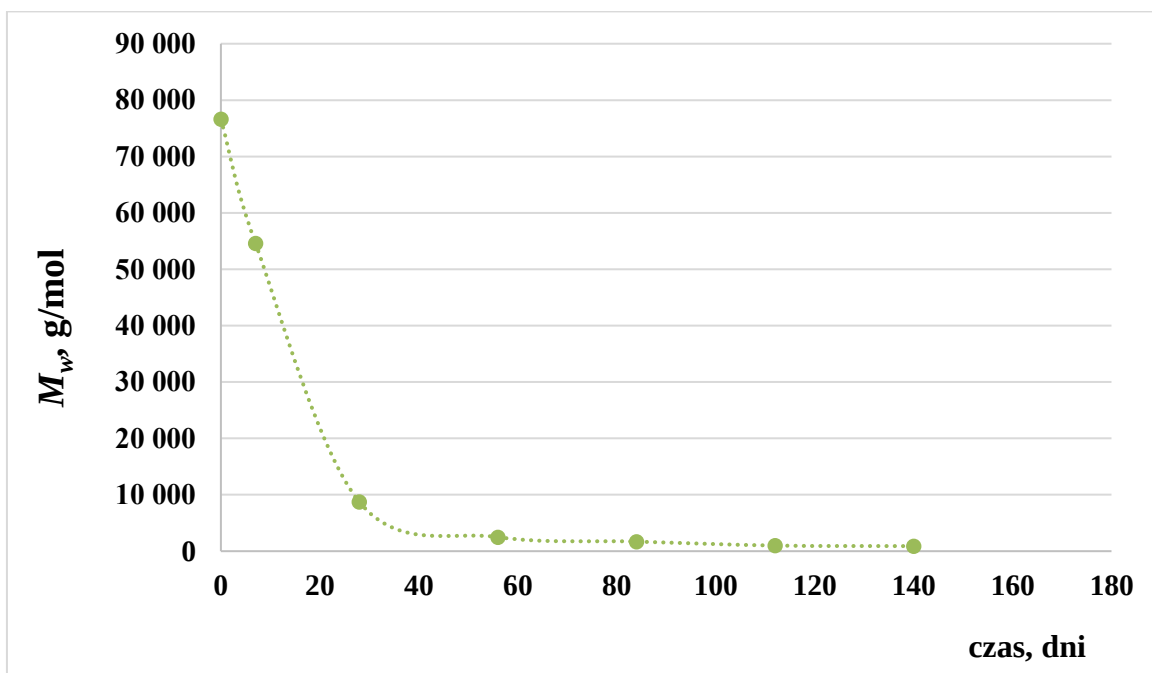
Rysunek 130. Biodegradacja włókien PLA+5% wag. TEC Rc-2,80 zgodnie z reakcją II- rzędu



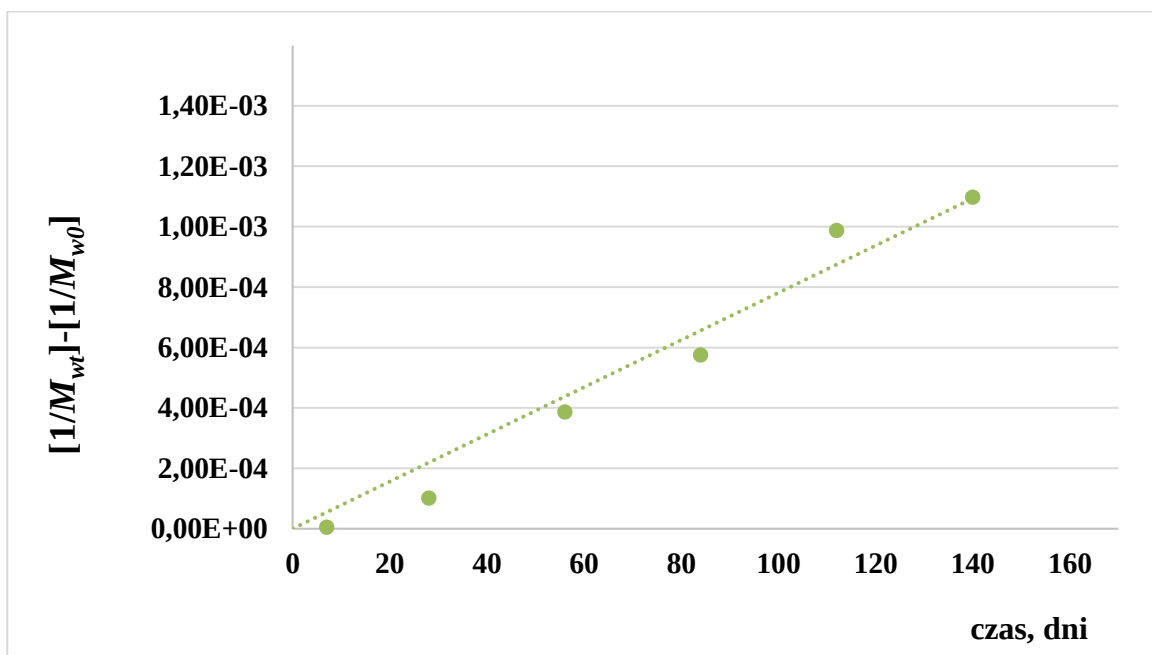
Rysunek 131. Zależność wartości masy molowej od czasu biodegradacji dla włókien modyfikowanych 7% wag. TEC Rc-2,80



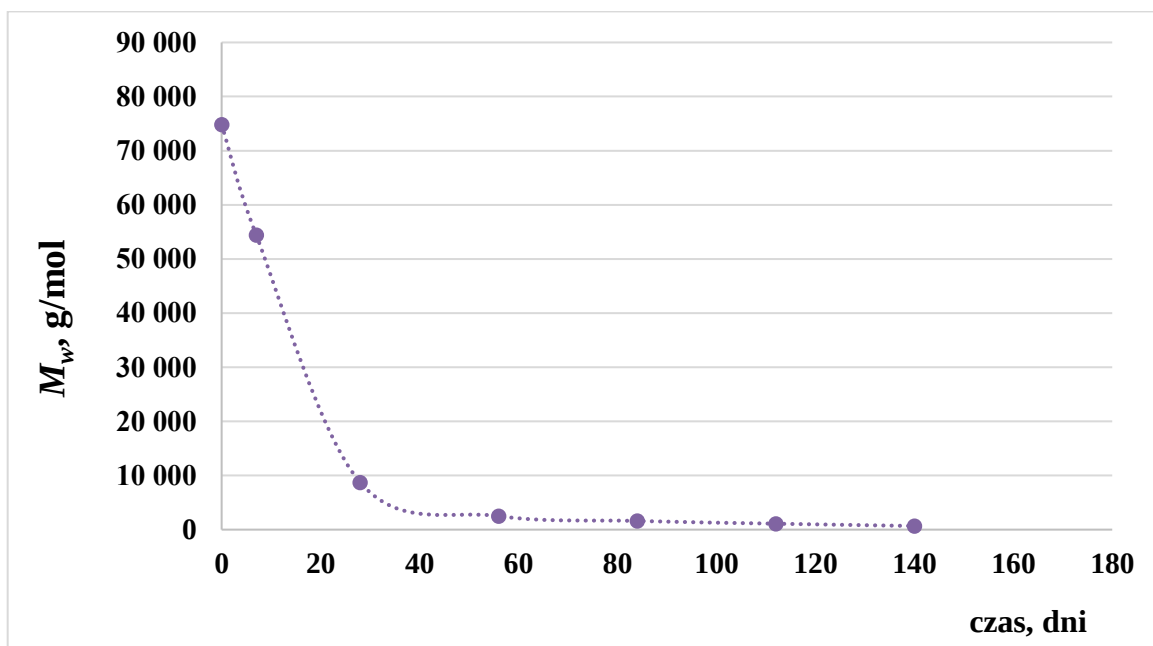
Rysunek 132. Biodegradacja włókien PLA+7% wag. TEC Rc-2,80 zgodnie z reakcją II- rzędu



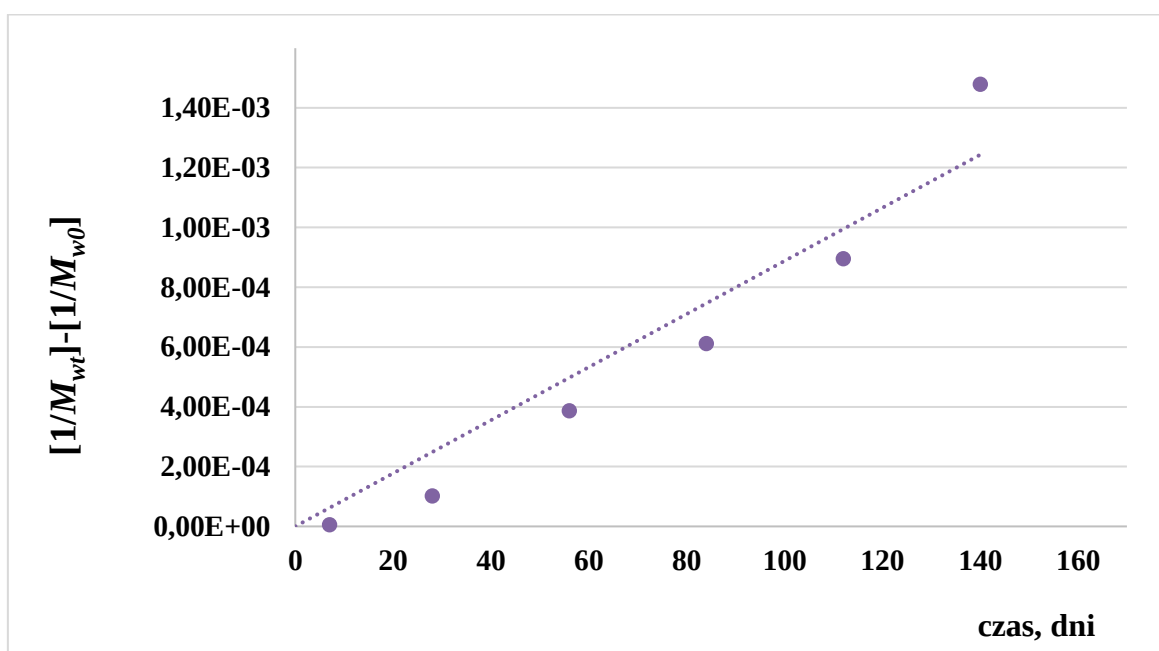
Rysunek 133. Zależność wartości masy molowej od czasu biodegradacji dla włókien modyfikowanych 5% wag. ADO Rc-2,80



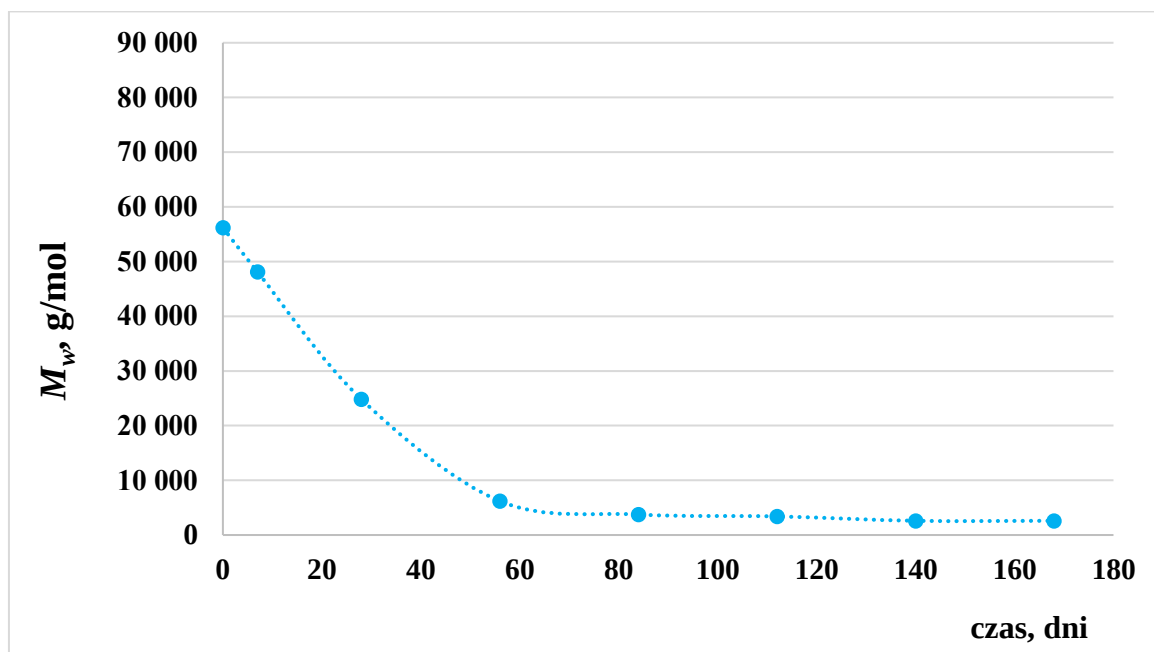
Rysunek 134. Biodegradacja włókien PLA+5% wag. ADO Rc-2,80 zgodnie z reakcją II- rzędu



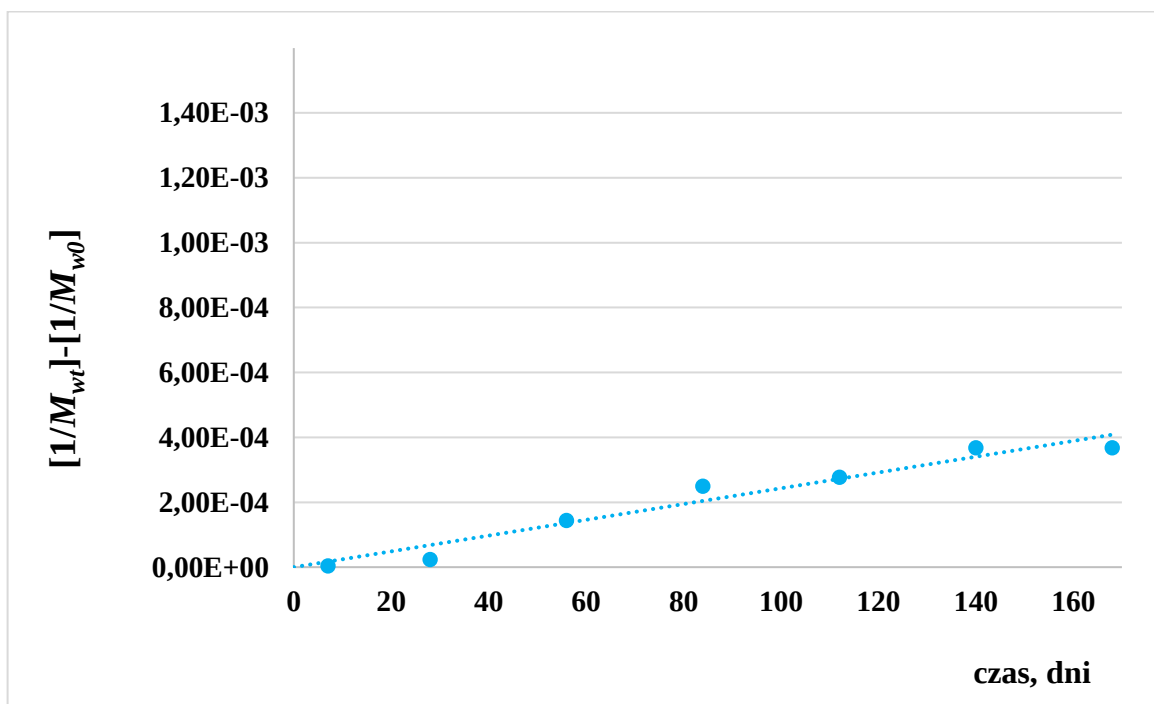
Rysunek 135. Zależność wartości masy molowej od czasu biodegradacji dla włókien modyfikowanych 7% wag. ADO Rc-2,80



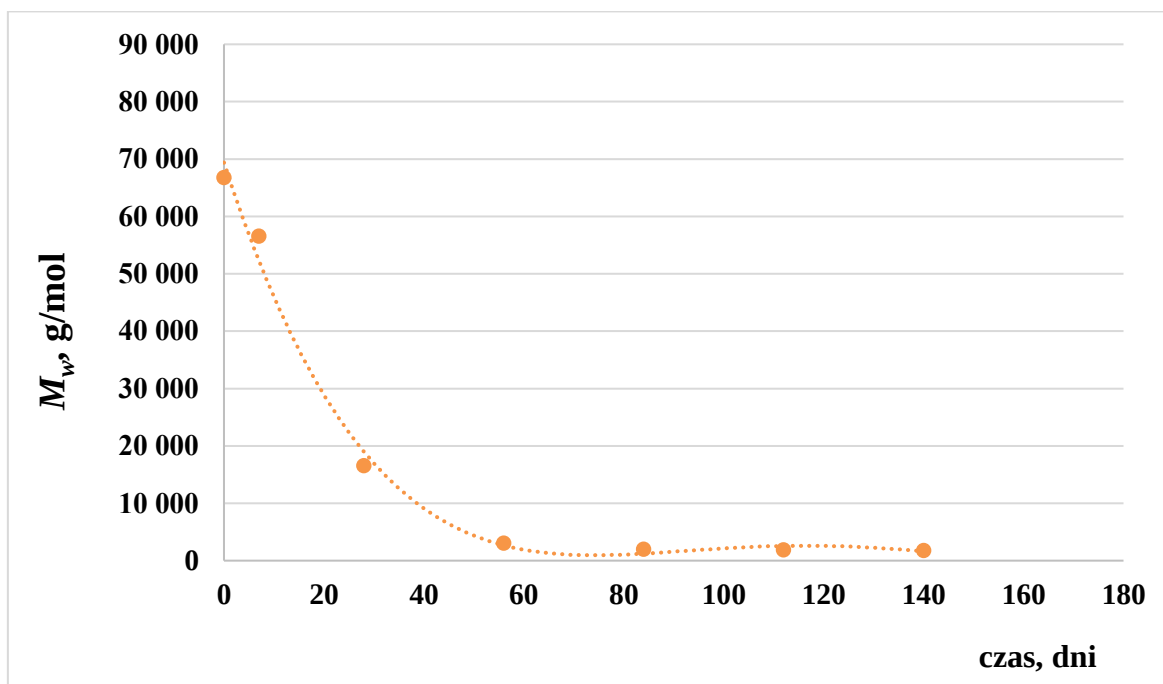
Rysunek 136. Biodegradacja włókien PLA+7% wag. ADO Rc-2,80 zgodnie z reakcją II- rzędu



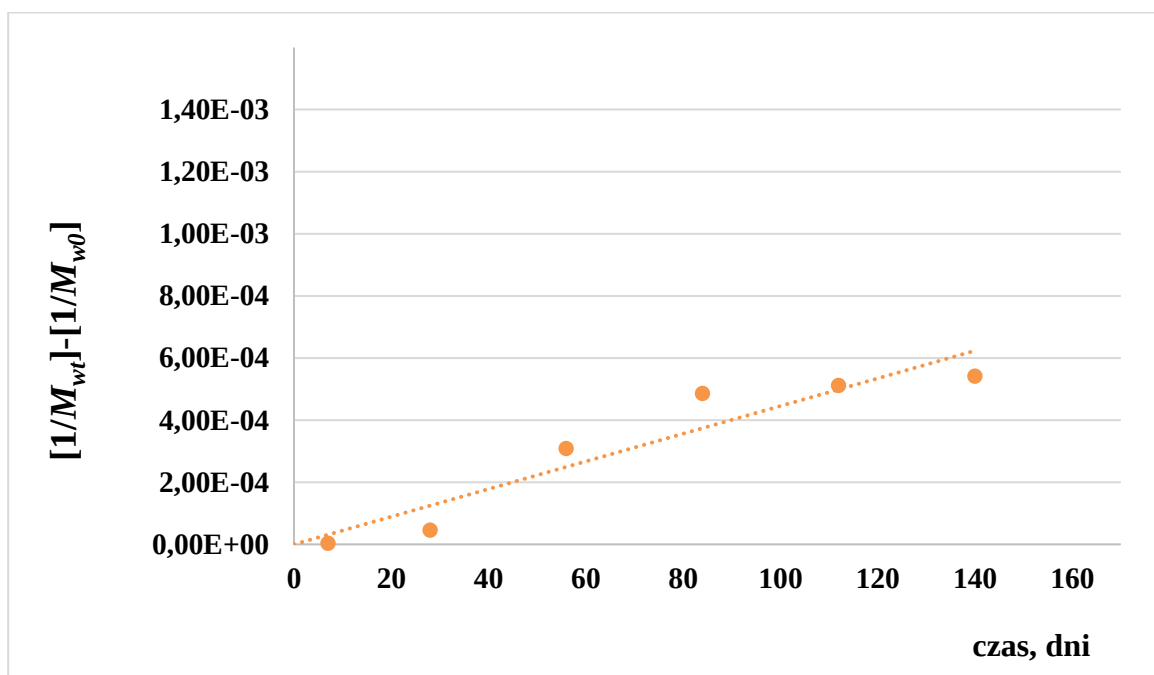
Rysunek 137. Zależność wartości masy molowej od czasu biodegradacji dla włókien modyfikowanych 10% wag. oligoIBPE Rc-2,80



Rysunek 138. Biodegradacja włókien PLA+10% wag. oligoIBPE Rc-2,80 zgodnie z reakcją II- rzędu



Rysunek 139. Zależność wartości masy molowej od czasu biodegradacji dla włókien modyfikowanych 5% wag. IBPE Rc-2,80

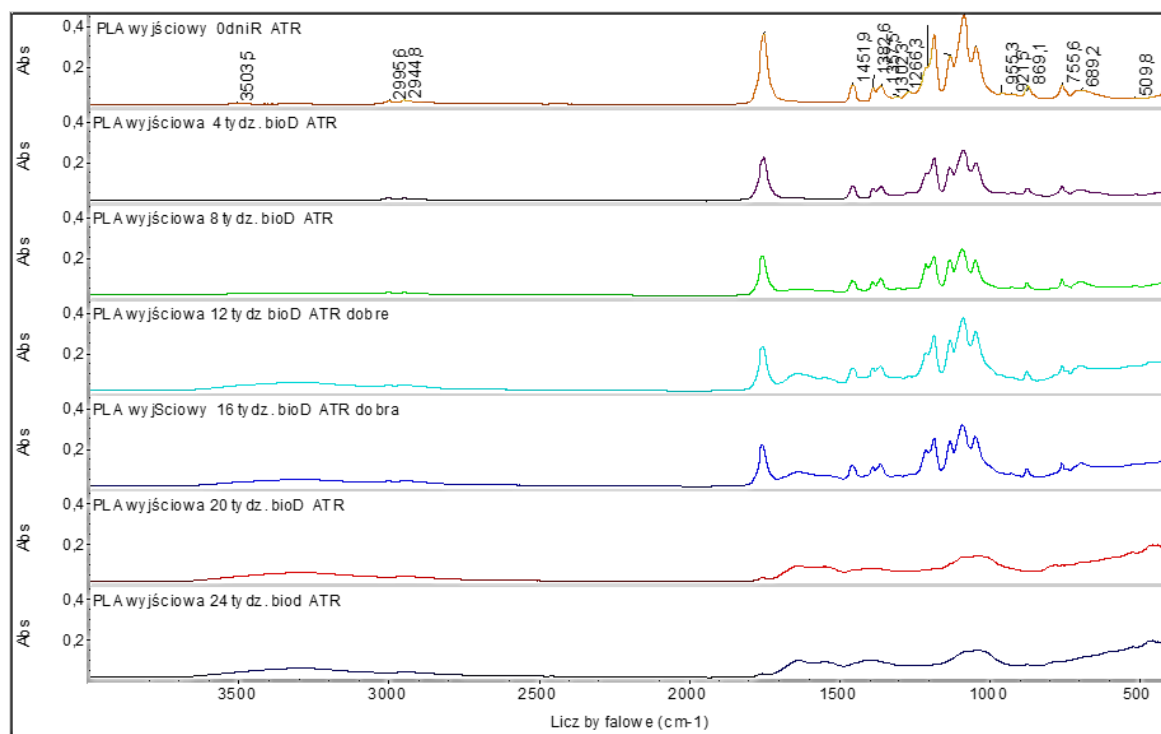


Rysunek 140. Biodegradacja włókien PLA+5% wag. IBPE Rc-2,80 zgodnie z reakcją II- rzędu

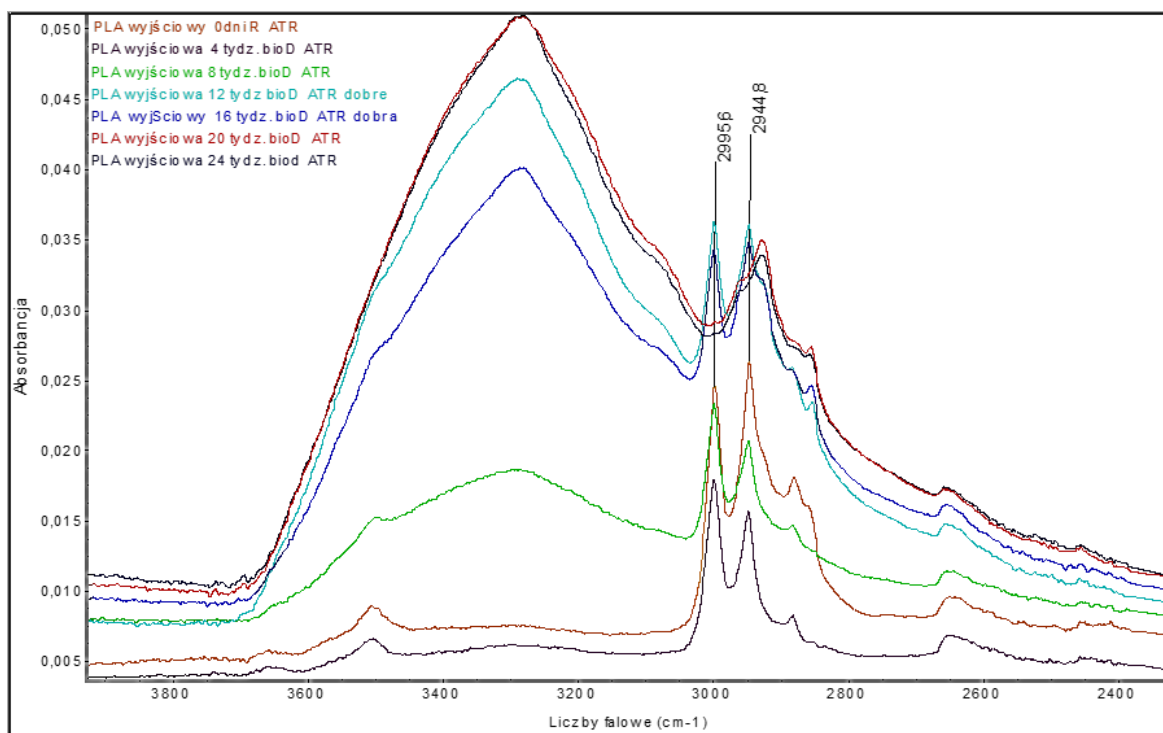
Tabela 30. Parametry badanych prób w czasie biodegradacji

włókna	C _p , %wag,	R _c	k, mol*dzień	t _{1/2} , dni	R ²
włókna bazowe	-	3,35	3,01E-02	23	0,955
modyfikator	C _p , %wag,	R _c	k, mol*dzień	t _{1/2} , dni	R ²
TEC	5	2,80	6,40E-06	14	0,985
	7	2,80	6,80E-06	13	0,992
ADO	5	2,80	8,50E-06	11	0,979
	7	2,80	8,90E-06	11	0,952
IBPE	5	2,80	4,50E-06	23	0,920
oligo IBPE	10	2,80	2,40E-06	28	0,962

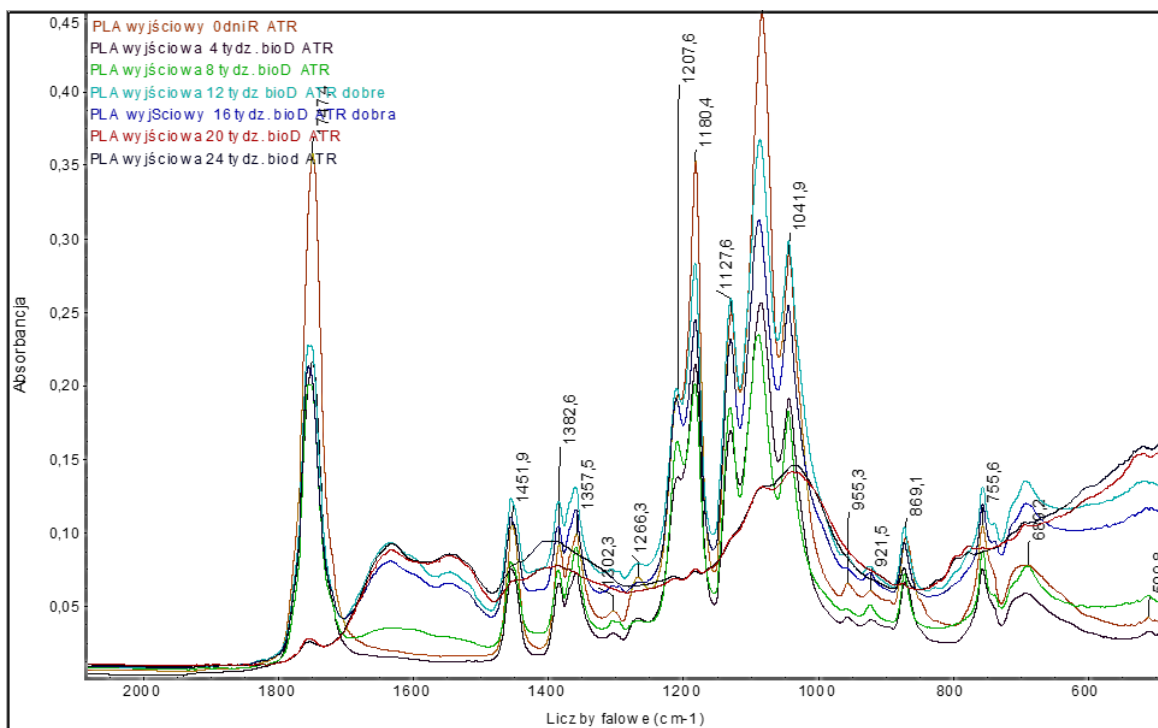
Dla prób po biodegradacji wykonano również analizę FTIR-ATR. Technika pozwoliła zaobserwować wzrost intensywności pasma hydroksylowego oraz obniżenie charakterystycznych pasm dla PLA (**Rysunki 141- 161**).



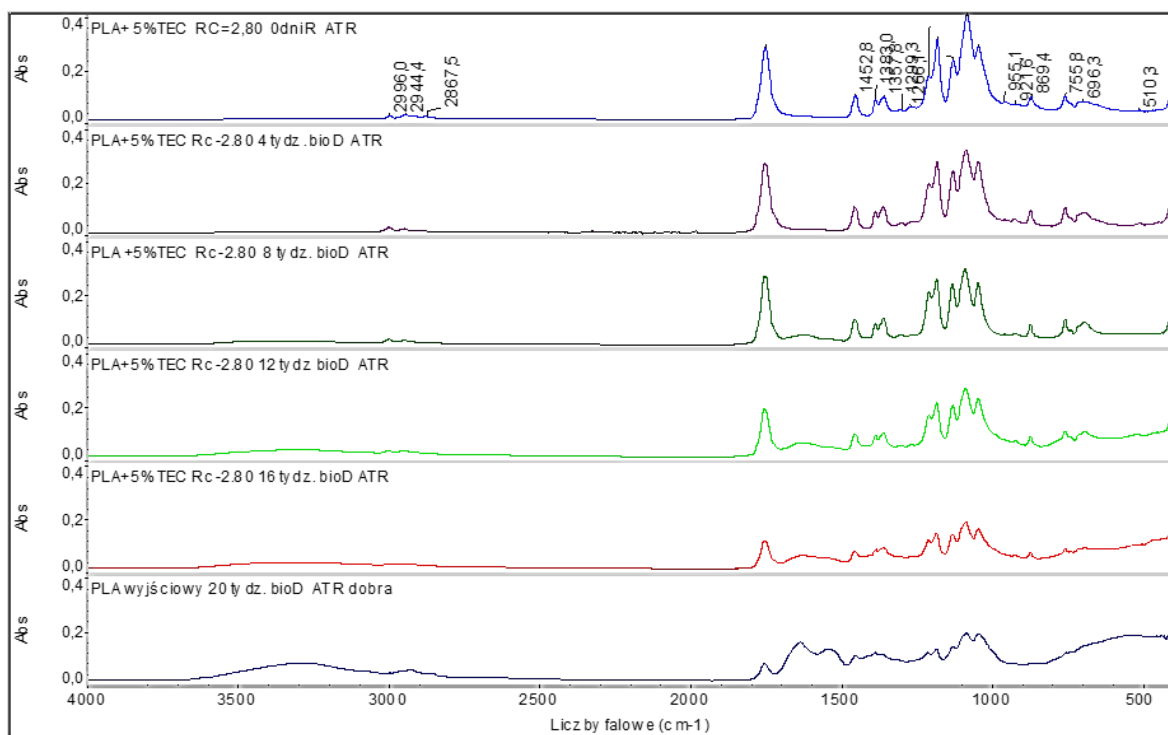
Rysunek 141. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien bazowych w zakresie 4000- 500 cm⁻¹



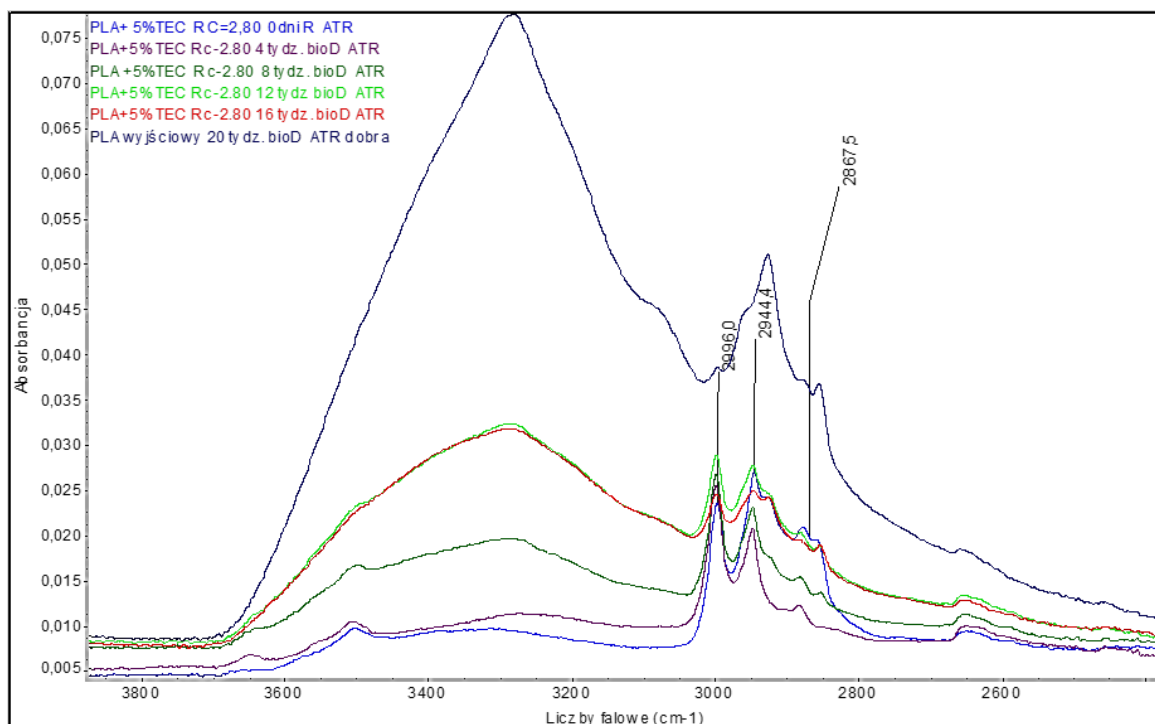
Rysunek 142. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien bazowych w zakresie 4000- 2400 cm^{-1}



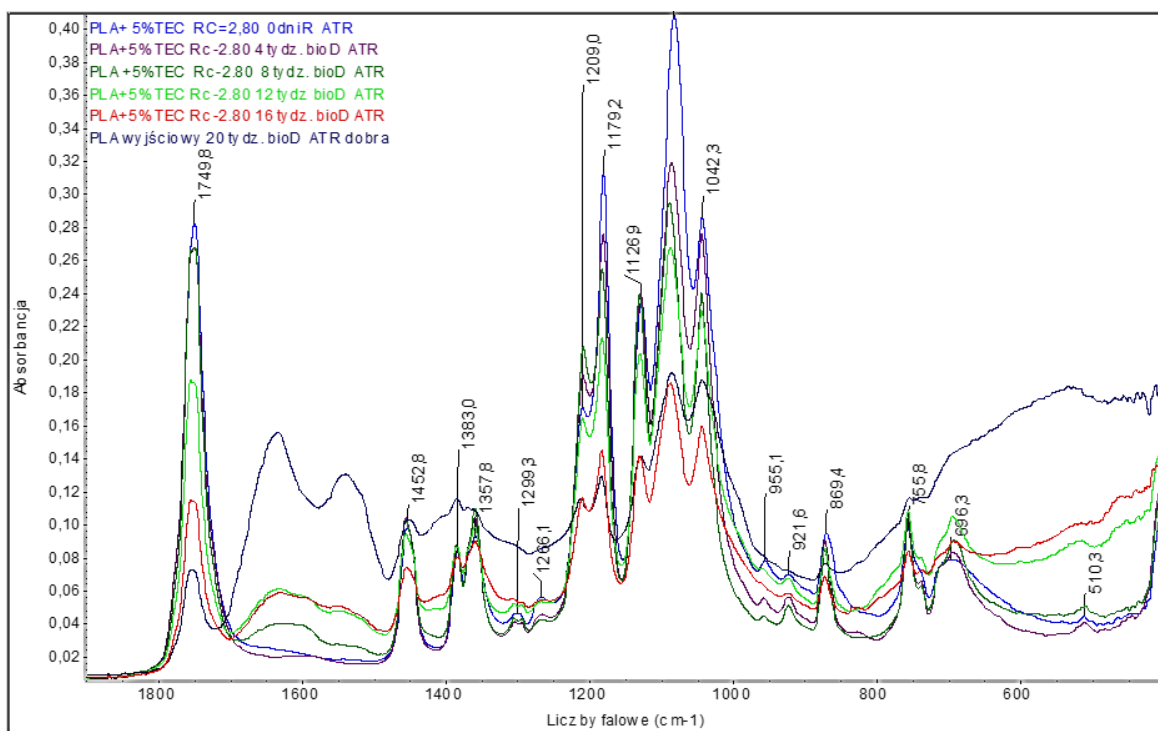
Rysunek 143. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien bazowych w zakresie 2000- 500 cm^{-1}



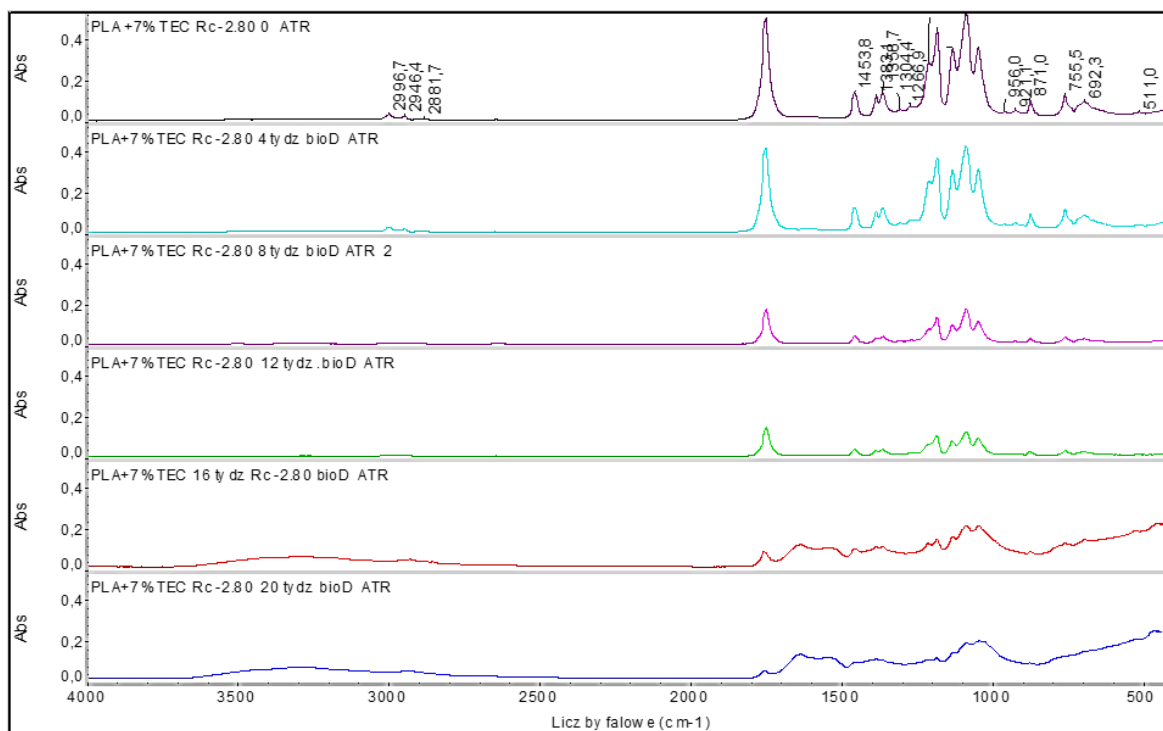
Rysunek 144. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm^{-1}



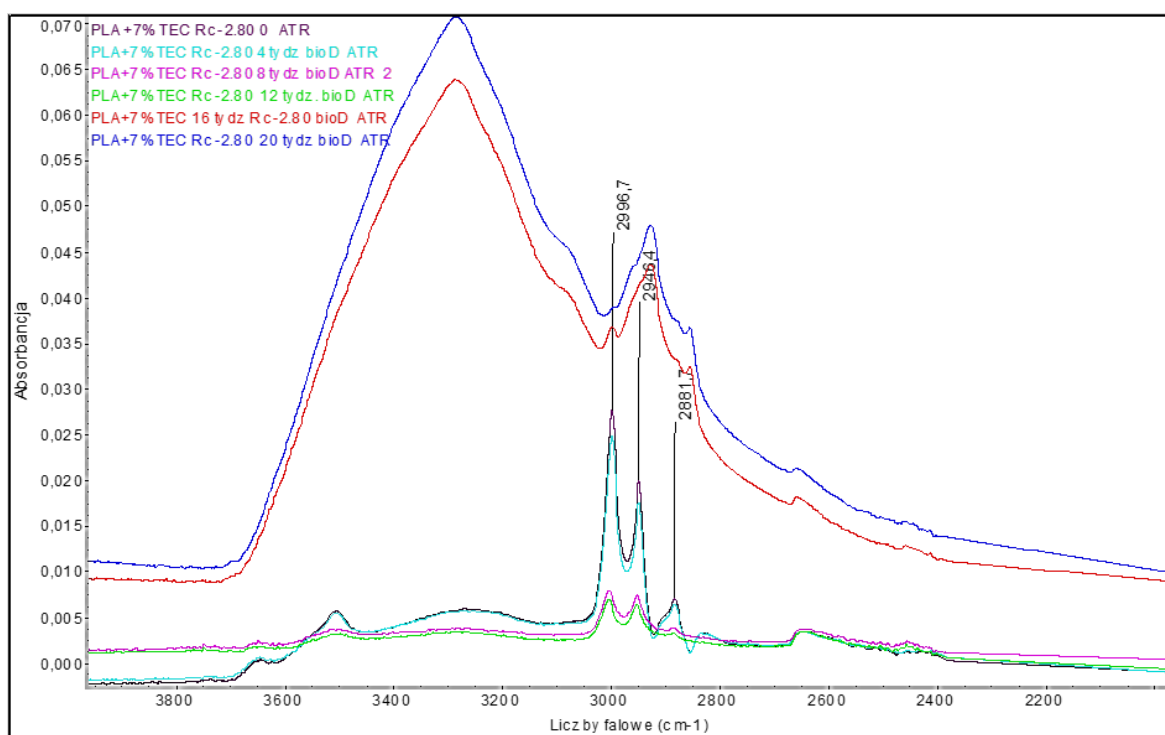
Rysunek 145. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 4000- 2500 cm^{-1}



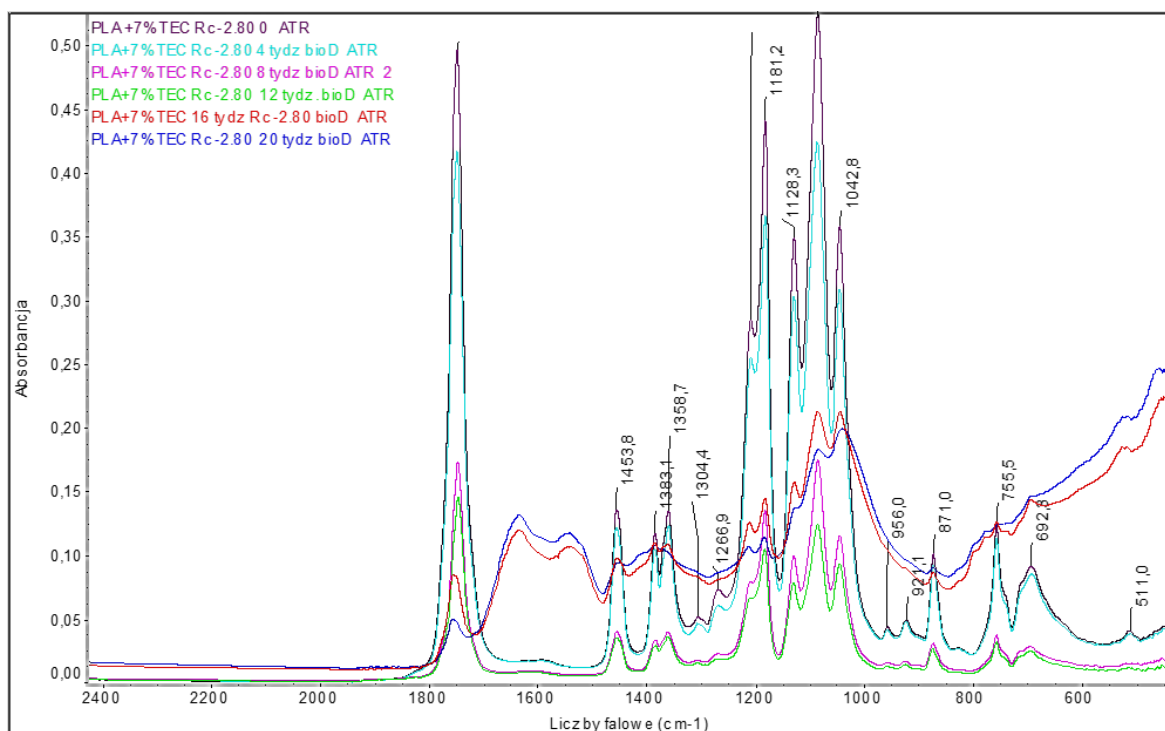
Rysunek 146. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 1800- 500 cm^{-1}



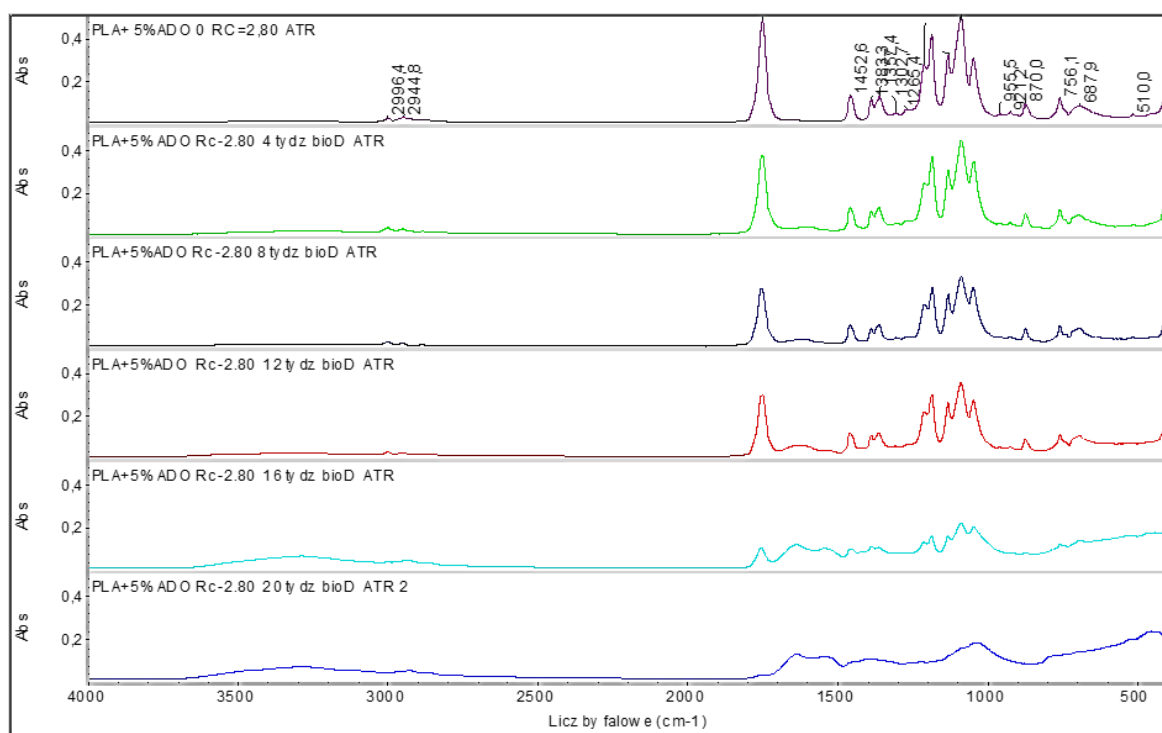
Rysunek 147. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm^{-1}



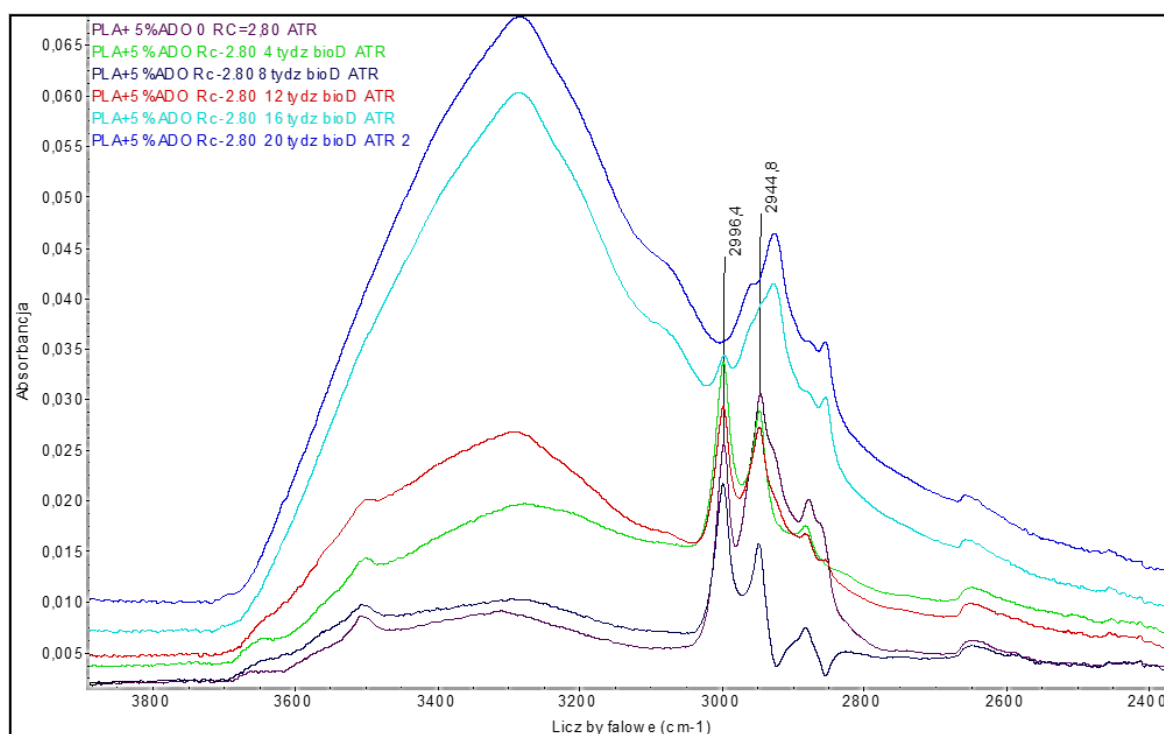
Rysunek 148. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 4000- 2100 cm⁻¹



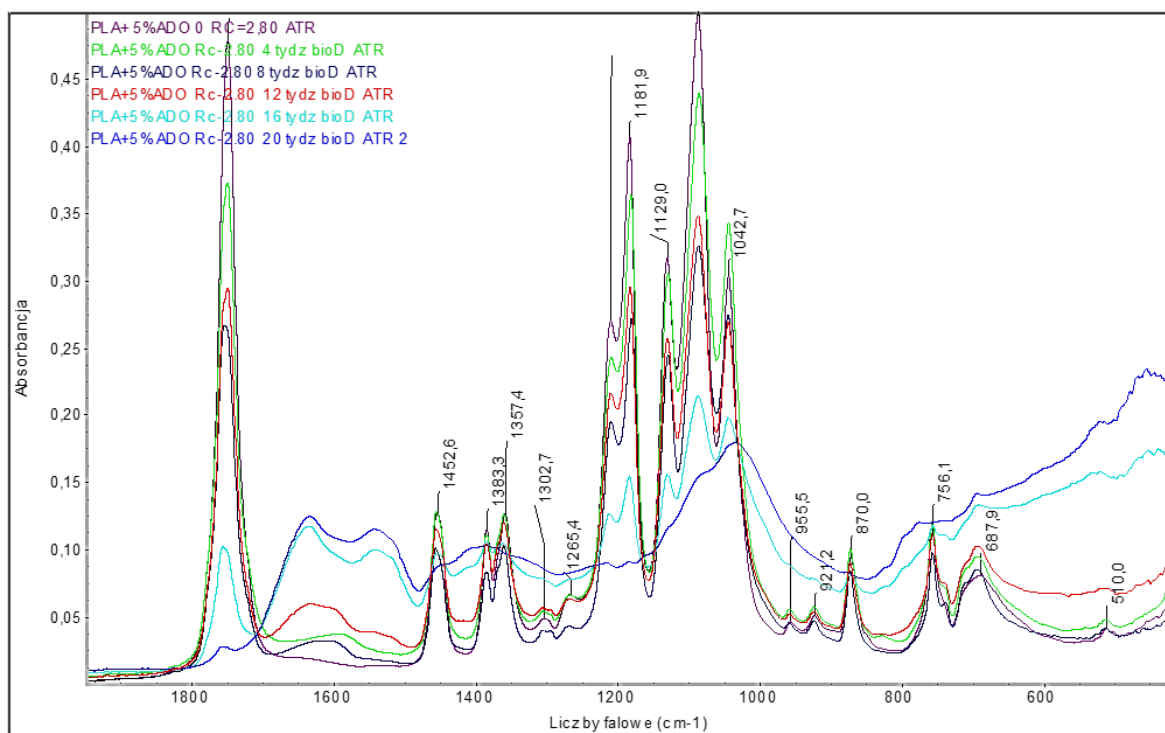
Rysunek 149. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 2400- 500 cm⁻¹



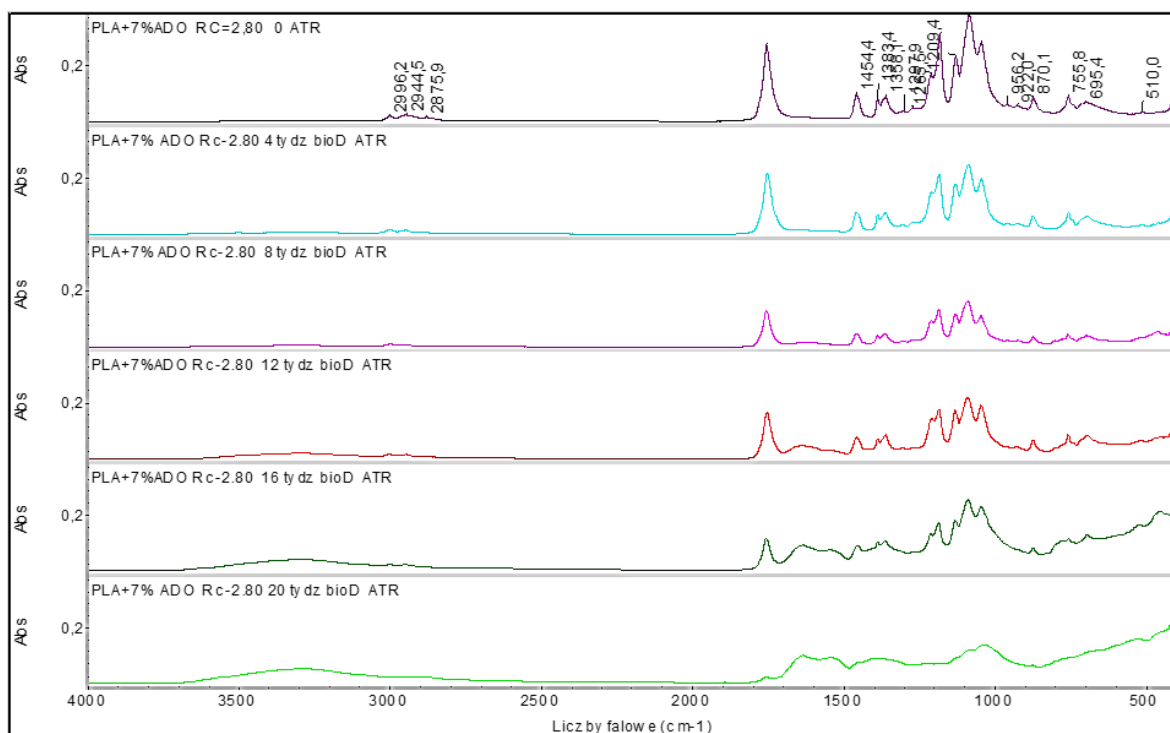
Rysunek 150. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm^{-1}



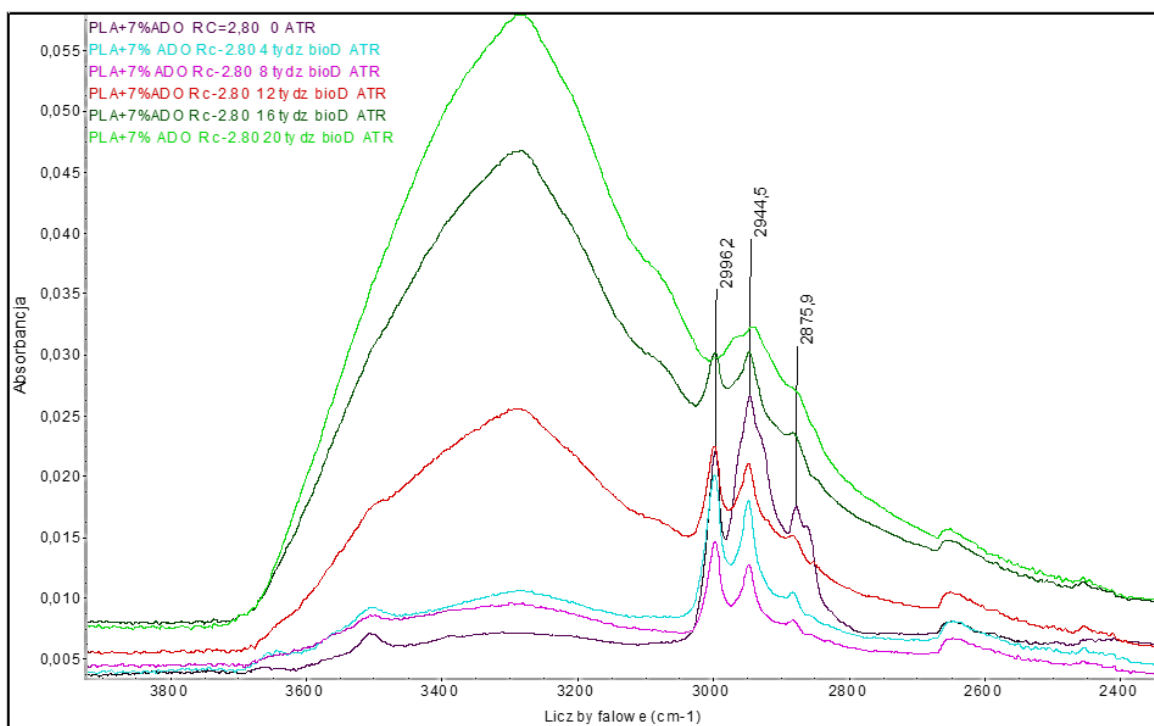
Rysunek 151. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 4000- 2400 cm^{-1}



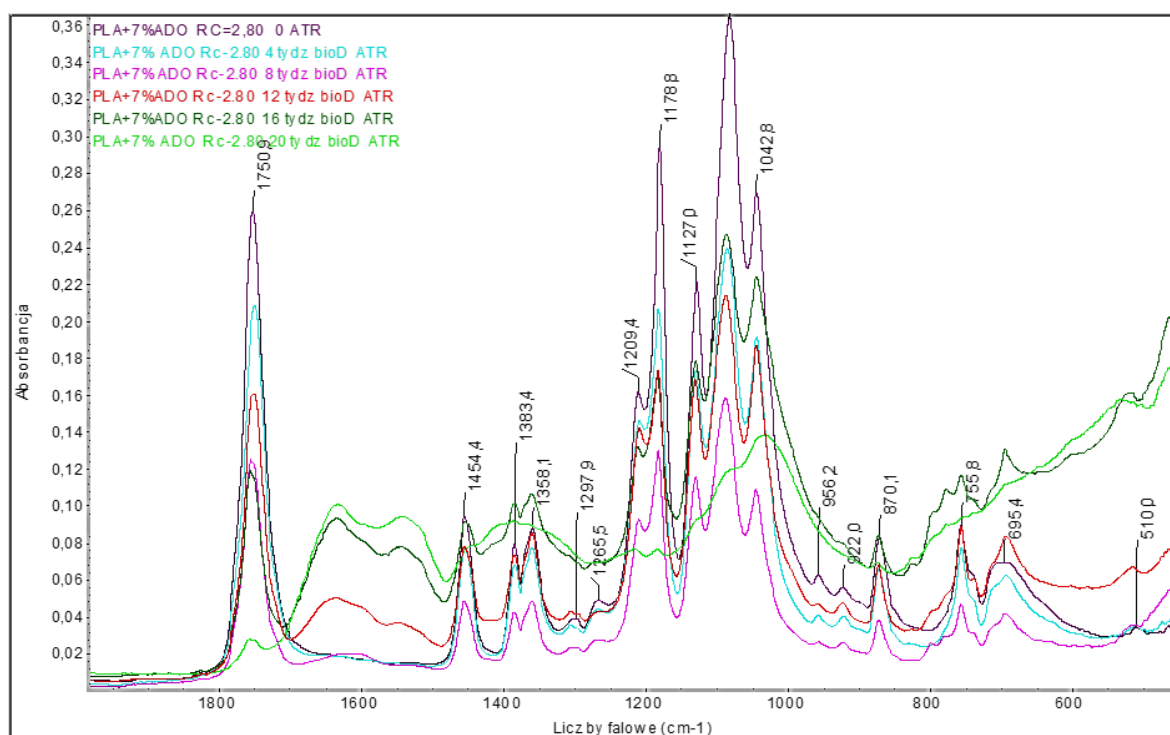
Rysunek 152. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 1900- 500 cm⁻¹



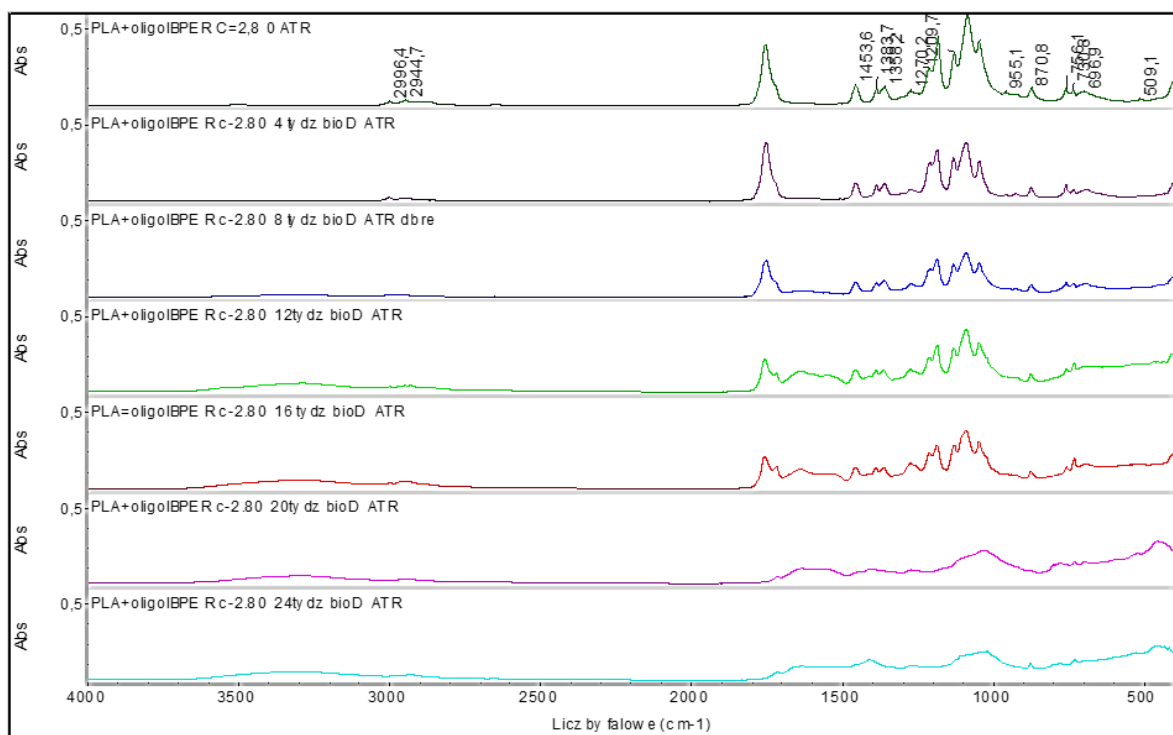
Rysunek 153. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm⁻¹



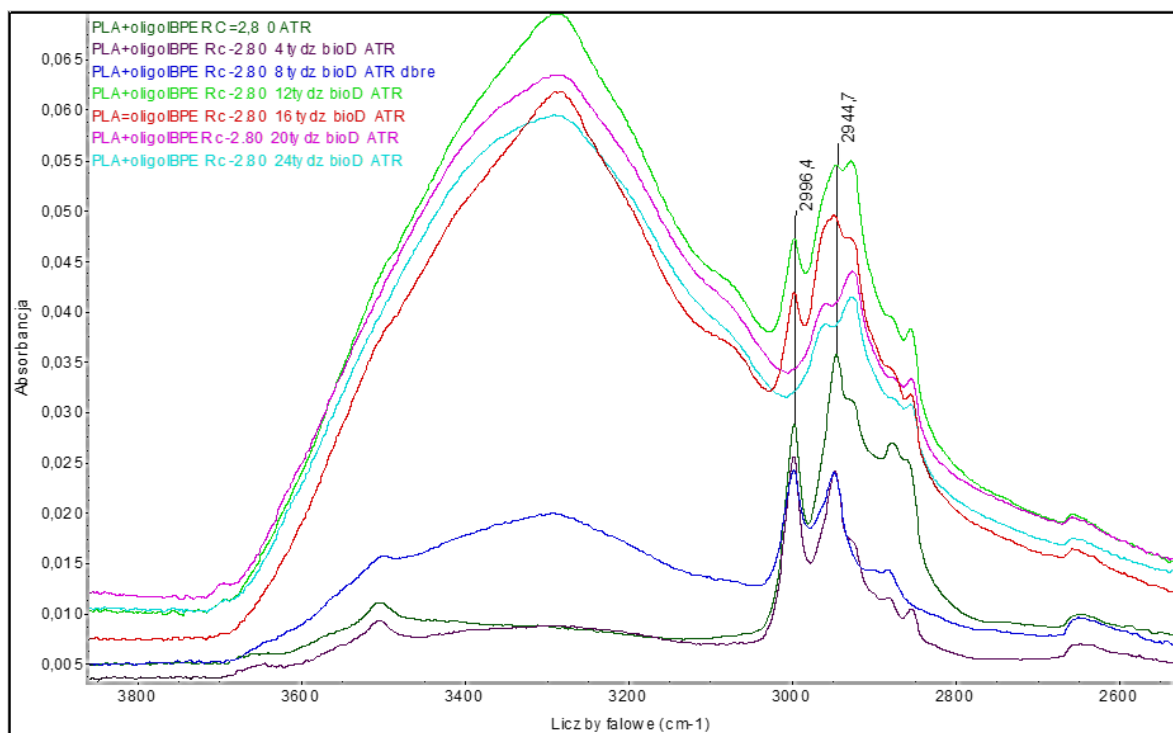
Rysunek 154. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 4000- 2400 cm⁻¹



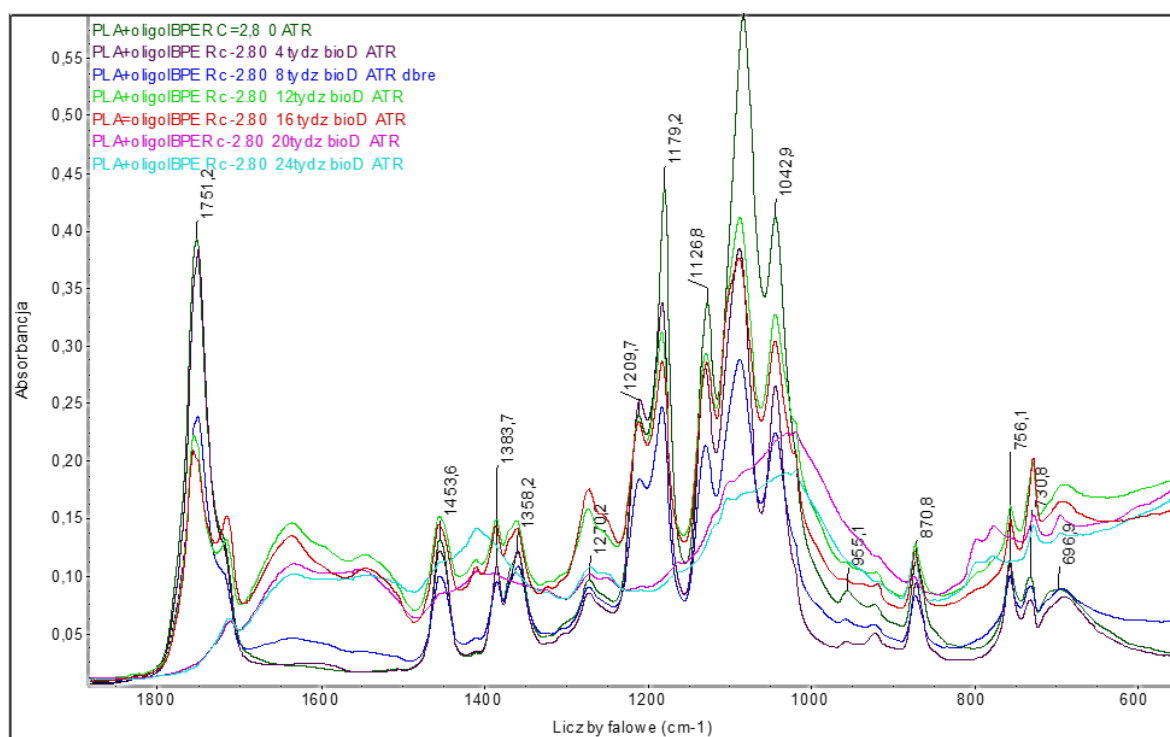
Rysunek 155. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 1700-500 cm⁻¹



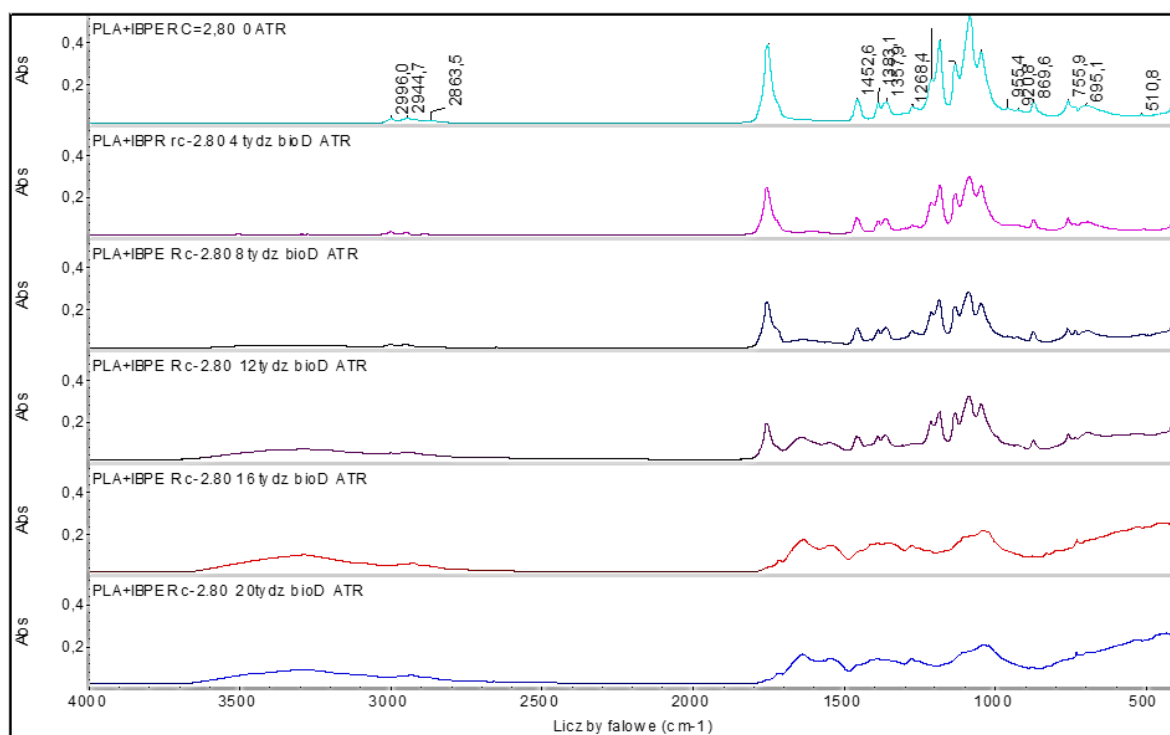
Rysunek 156. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 10% wag. oligoBPE Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm^{-1}



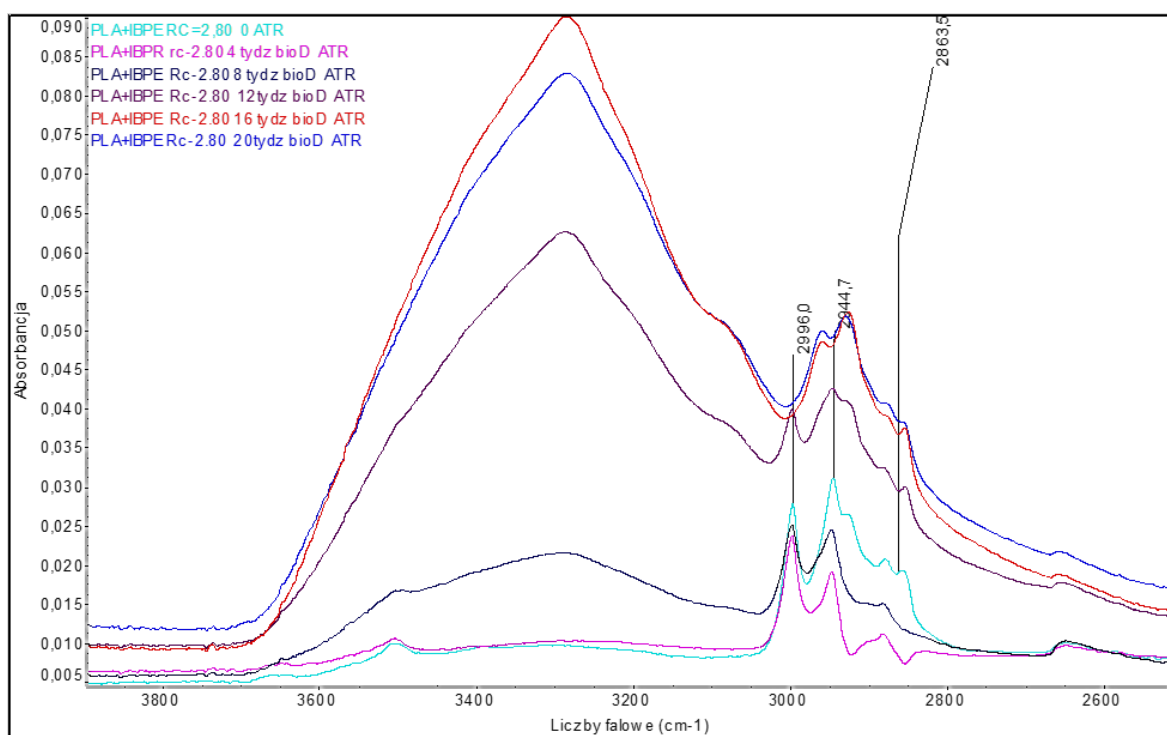
Rysunek 157. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 10% wag. oligoBPE Rc-2,80 w zakresie 4000- 2600 cm^{-1}



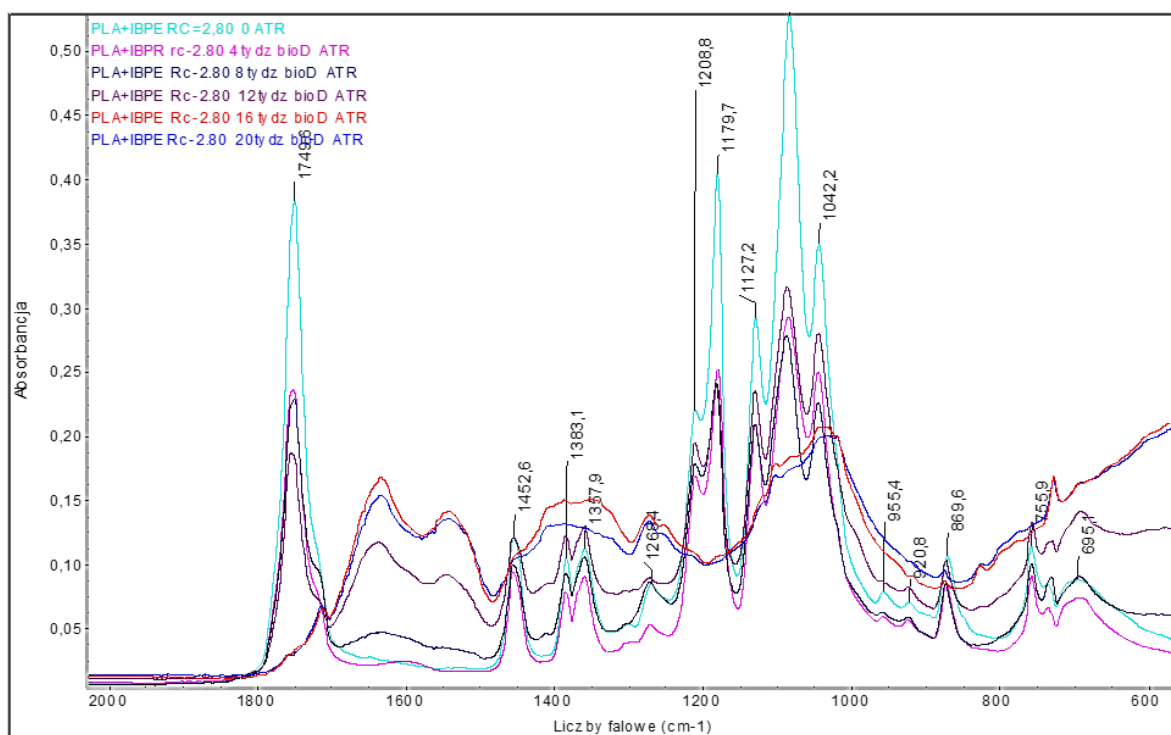
Rysunek 158. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 10% wag. oligoIBPE Rc-2,80 w zakresie 1800- 500 cm⁻¹



Rysunek 159. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. IBPE Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm⁻¹



Rysunek 160. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. IBPE Rc-2,80 w zakresie 4000- 2600 cm^{-1}



Rysunek 161. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. IBPE Rc-2,80 w zakresie 2000- 500 cm^{-1}

Przeprowadzono analizę charakterystycznych pasm dla PLA w celu określenia dynamiki procesu biodegradacji. Analizę wartości absorbancji przeprowadzono dla długości fali:

- $\sim 1747\text{ cm}^{-1}$ odpowiadającej grupom karbonylowym estru;
- $\sim 1451\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające asymetrycznym drganiom zginającym wiązania C-H (δ_{as});
- $\sim 3290\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające grupie hydroksylowej;
- dwa pasma ok. 1629 i 1543 cm^{-1} (**Tabela 31**).

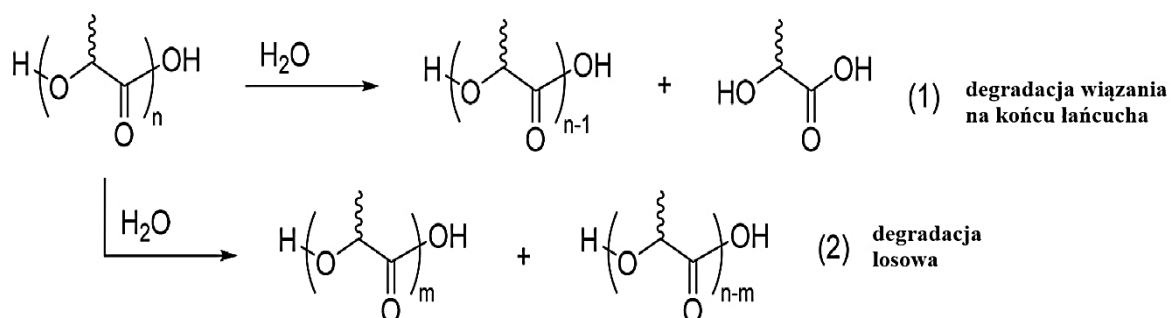
W literaturze są wskazania, że przy ok. 1600 cm^{-1} pojawia się pasmo po degradacji PLA i przypisuje się je grupie karboksylanowej ($-\text{COO}-$). Pojawienie się jonów karboksylanowych było spowodowane przez mikroorganizmy które trawią kwas mlekowy i pozostawiają jony karboksylanowe na końcu łańcucha polimerowego. Wynik ten został potwierdzony w literaturze analizą np. MALDI-TOF [136]. Proces biodegradacji, dzięki obecności mikroorganizmów, ich enzymów a także wyższej wartości temperatury podczas procesu, przebiegał odmiennie niż hydroliza. Kluczowa w procesie była obecność modyfikatora w fazie amorficznej i mezomorficznej, która ułatwiła penetrację czynnikom biodegradacyjnym. W czasie biodegradacji zaobserwowano wzrost intensywności pasma hydroksylowego, czego nie zaobserwowano podczas hydrolizy [209]. Powstający w hydrolizie kwas mlekowy, uległ usunięciu ze struktury materiału, ponieważ związek ten jest rozpuszczalny w wodzie. W procesie degradacji *in vitro* kwas mlekowy rozpuścił się w roztworze Rinegera, a następnie został usunięty w wyniku płukania włókien. W procesie biodegradacji powstał biofilm bakteryjny, który mógł zatrzymać kwas mlekowy.

Tabela 31. Zmiana wartości absorbancji dla wybranych długości fali w czasie biodegradacji

Włókna		Absorbancja							
		Czas, dni Pasmo, cm ⁻¹	0	28	56	84	112	140	168
włókno bazowe PLA Rc-3,35		3290	-	-	0,019	0,045	0,040	0,050	0,050
		1747	0,357	0,216	0,200	0,227	0,212	0,026	0,024
		1451	0,103	0,074	0,078	0,113	0,110	-	-
		1629	-	-	0,033	0,070	0,080	0,080	0,090
		1543	-	-		0,070	0,070	0,070	0,080
Mody.	C _p , %wag	Pasmo	0	28	56	84	112	140	168
TEC	5 Rc-2,80	3290	-	-	0,02	0,030	0,032	0,077	
		1747	0,281	0,267	0,267	0,187	0,114	0,071	-
		1451	0,09	0,100	0,101	0,093	0,072	0,102	
		1629	-	-	0,034	0,060	0,058	0,155	
		1543	-	-	-	0,047	0,049	0,102	
	7 Rc-2,80	3290	-	-	0,003	0,003	0,060	0,070	
		1747	0,496	0,416	0,173	0,144	0,08	0,048	
		1451	0,134	0,120	0,034	0,034	0,096	0,090	
		1629	-	-	0,007	0,007	0,119	0,130	
		1543	-	-	-	-	0,098	0,116	
ADO	5 Rc-2,80	3290	-	0,019	0,010	0,026	0,060	0,067	
		1747	0,478	0,372	0,266	0,293	0,101	0,026	
		1451	0,124	0,127	0,099	0,114	0,060	-	
		1629	-	0,030	0,030	0,058	0,116	0,123	
		1543	-	-	-	-	0,990	0,114	
	7 Rc-2,80	3290	-	0,01	0,009	0,025	0,046	0,058	
		1747	0,259	0,208	0,124	0,159	0,119	0,027	

		1451	0,093	0,070	0,047	0,077	0,09	-	
		1629	-	-	0,019	0,049	0,093	0,100	
		1543	-	-	-	0,036	0,077	0,093	
oligo IBPE	10 Rc- 2,80	3290	-	-	0,019	0,069	0,061	0,630	0,059
		1747	0,392	0,383	0,237	0,221	0,207	0,058	0,063
		1451	0,129	0,120	0,098	0,150	0,100	-	-
		1629	-	0,230	0,044	0,140	0,133	0,109	0,100
		1543	-	-	-	0,110	0,105	0,104	0,099
IBPE	5 Rc- 2,80	3290	-	-	0,021	0,062	0,090	0,082	
		1747	0,383	0,235	0,227	0,186	0,064	0,066	-
		1451	0,119	0,093	0,098	0,120	-	-	-
		1629	-	0,023	0,046	0,116	0,116	0,153	
		1543	-	-	0,034	0,091	0,127	0,124	

Wraz z postępującym czasem degradacji zaobserwowano obniżenie masy molowej materiału polimerowego. Dane literaturowe dotyczące zmiany indeksu dyspersji podczas procesów degradacyjnych, wskazują na wzrost albo obniżenie tego parametru [210-215]. Jest to spowodowane miejscem w łańcuchu polimerowym gdzie następuje degradacja wiązania estrowego i powstających produktów degradacyjnych (**Rysunek 162**) [216].



Rysunek 162. Mechaniz hydrolizy wiązania estrowego [216]

Gdy degradacji ulegają głównie wiązania końcowe w łańcuchu polimerowym, zmiany indeksu dyspersji są nieznaczne. W przypadku losowego rozkładu wiązania estrowego wewnątrz łańcucha polimerowego, uzyskuje się większe zróżnicowane mas molowych produktów degradacji a tym samym większy indeks dyspersji. Na wykresie rozkładu mas molowych (MMD) można zaobserwować jaki zakres wartości mas molowych obejmuje materiał w trakcie procesu degradacji, im większy indeks dyspersji tym szerszy pik na wykresie MMD. W przypadku hydrolizy degradacja zachodzi głównie na końcach łańcucha polimerowego, ok. 10 razy częściej niż losowy rozkład wiązań wewnątrz struktury. Jest to spowodowane różnicą w środowisku elektronowym w pobliżu miejsca rozkładu ze względu na niewielką odległość między końcowymi grupami karbonyłowymi i hydroksylowymi [217-219].

W przypadku biodegradacji włókien PLA proces był szybszy niż hydroliza, ponieważ po 168 dniach nie uzyskano materiału do badań. Proces hydrolizy prowadzono do 250 dni. Dla bazowego materiału uzyskano zmianę M_w na poziomie ok. 25%, natomiast po modyfikacji w zależności od modyfikatora w zakresie 33- 90%. Proces biodegradacji był prowadzony w wyższej temperaturze i w obecności mikroorganizmów kompostowych, co sprzyjało degradacji włókien. W zależności od rodzaju procesu degradacji zaobserwowano inną zależność dla indeksu dyspersji. Dla bazowego włókna indeks dyspersji w procesie hydrolizy był zmienny (**Tabela 24**). Wartość uległa zwiększeniu w 31- 90 dniu, a następnie powróciła do wartości początkowej. W przypadku biodegradacji wartość M_w/M_n uległa nieznacznemu zwiększeniu w czasie 7-28 dni, a następnie stopniowo ulegała obniżeniu do wartości nieznacznie niższej niż początkowa. Wahania indeksu dyspersji w oby procesach dla materiału bazowego były niewielkie (**Tabela 24**). Dla modyfikowanych prób zmiana indeksu dyspersji była bardziej dynamiczna. W przypadku biodegradacji dla modyfikowanych włókien zaobserwowano wzrost parametru w 7-28 dniu a następnie duże obniżenie poniżej wartości początkowej (**Tabela 29**). W przypadku hydrolizy w 31 dniu procesu wartość indeksu zaczęła rosnąć, po 250 dniach wartość była znacząco większa niż początkowa. Na podstawie badań można zaobserwować mechanizm degradacji w zależności od rodzaju procesu. W wyniku modyfikacji zmiany indeksu były dynamiczniejsze ale odpowiadały mechanizmom w zależności od rodzaju degradacji (biodegradacji, hydrolizy). Dla biodegradacji przeważał rozkład końcowych wiązań w łańcuchy polimerowym (**Tabela 29; Rysunek 126**), natomiast w przypadku hydrolizy intensywnie zachodziła losowa degradacja wiązań wewnątrzłańcuchowych, czego skutkiem był wyższy indeks dyspersji i szerokie piki na wykresach rozkładu mas molowych (**Tabela 24; Rysunek 100**).

Wnioski

- Zastosowane modyfikatory (TEC, ADO, kopoliester alifatyczno-aromatyczny) wpłynęły na dynamikę hydrolizy. Dla wszystkich prób hydroliza przebiegała zgodnie z reakcją I- rzędową.
- W przypadku małowcząstkowych związków szybsza dynamika hydrolizy polimeru była spowodowana ich wpływem na obniżenie oddziaływań pomiędzy łańcuchami polimerów i na proces krystalizacji (drobnokrystaliczna struktura). Innym powodem był proces autokatalizy wynikający ze zmiany pH w wyniku uwalniania modyfikatorów (plastyfikatory zewnętrzne). Cytrynian trietylu ponieważ był mniejszą cząsteczką niż ADO, szybciej był uwalniany ze struktury polimeru, co powodowało przyspieszenie degradacji. W przypadku obu modyfikacji zaszła zarówno depolimeryzacja końcowych merów w strukturze polimeru ale również degradacja wiązań estowych w wewnętrznych merach w polimerze, co potwierdzono wynikami rozkładu mas molowych i wzrostem w czasie procesu indeksu dyspersji (M_w/M_n). Dla modyfikacji TEC indeks znacznie szybciej wzrastał, co potwierdza intensywniejszą degradację. Również zdjęcia prób PLA z TEC po 250 dniach hydrolizy potwierdzają efektywniejszą hydrolizę, ponieważ zaobserwowano szybszą dezintegrację struktury włóknistej.
- Podobne wnioski można wysunąć dla modyfikacji kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym. Dla wartianu o niższej masie molowej (37 200 g/mol) degradacja była szybsza niż dla modyfikatora o wyższej masie molowej. Ale w przypadku włókna PLA- kopoliester alifatyczno-aromatyczny szybszej degradacji podległ modyfikator.
- Na podstawie wyników zaobserwowano znaczące różnicę w szybkości biodegradacji w kompoście w zależności od rodzaju modyfikatora. Najszybciej biodegradował materiał modyfikowany ADO następnie TEC, IBPE i oligoIBPE. Uzyskane wyniki wskazują, że modyfikacja znacząco przyspieszyła biodegradację w pierwszych etapach procesu. Proces biodegradacji dla modyfikowanych prób zakończył się na 140 dniach, a dla włókien bazowych na 168 dniach. W hydrolizie zaobserwowano, że dla prób z TEC nastąpiło obniżenie pH, co spowodowało autokatalizę. W przypadku biodegradacji jest to niekorzystne. Niskie pH ograniczyło rozwój mikroorganizmów i spowolniło proces w odniesieniu do pozostałych modyfikatorów. Włókna bazowe biodegradowały zgodnie z reakcją I- rzędu, ale po modyfikacji reakcja odpowiadała schematowi II- rzędu.
- Dla biodegradacji przeważał rozkład końcowych wiązań w łańcuchy polimerowym natomiast w przypadku hydrolizy intensywnie zachodziła losowa degradacja wiązań wewnątrz łańcuchów PLA, czego skutkiem był wyższy indeks dyspersji i szerokie piki na wykresach rozkładu mas molowych.

4. Wnioski

W pracy postawiono poniżej tezy badawcze:

- I Istnieje wpływ budowy chemicznej modyfikatorów wprowadzanych do struktury polilaktydu na obniżenie oddziaływań pomiędzy łańcuchami polimeru. Wywołane zmiany skutkować będą uzyskaniem materiału polimerowego o zmienionych właściwościach termicznych, mechanicznych i fizyko-chemicznych.*

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że trioctan glicerolu był zbyt małą cząsteczką, aby skutecznie modyfikować polilaktyd. Związki cytrynianów miały budowę rozgałęzioną natomiast adypinian i sebacynian bis (2-etyloheksylu) budowę liniową a elementy rozgałęzione były na końcach struktury. Związki o budowie linowo-rozgałęzionej efektywniej wpływały na obniżenie oddziaływań w łańcuchu polimerowym, ponieważ zaobserwowano znaczące obniżenie temperatury zeszklenia, wzrost współczynnika płynięcia stopu oraz wzrost wydłużenia i obniżenie modułu Younga. Dodatkowa grupa acetylowa w cytrynianach (Ac-TEC i Ac-TBC) nie miała istotnego wpływu na wartość MFR i T_g . Cząsteczki miały podobną rozgałęzioną budowę, co nie wpłynęło istotnie na zmianę właściwości polimeru.

- II Modyfikacja włókien z polilaktydu małowcząsteczkowymi związkami estrowymi i biodegradowalnym kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym z surowców odpadowych, pozwoli na uzyskanie materiału o szybszej dynamice degradacji hydrolitycznej i biodegradacji w kompoście. Umożliwi to projektowanie materiałów włóknistych o określonej dynamice degradacji.*

Hydroliza polilaktydu przebiegała zgodnie z reakcją I-mrzędową. Dla materiałów modyfikowanych stałe szybkości reakcji I- rzędu (k) i czasy połowicznej przemiany ($t_{1/2}$) wskazały szybszą dynamikę procesu w kolejności: cytrynian trietylu, adypinian bis (2-etyloheksylu), kopoliester alifatyczno aromatyczny o $M_w = 37\ 200$ i o $M_w = 85\ 400$ g/mol. Włókna bazowe biodegradowały w kompoście zgodnie z reakcją I- rzędu, ale dla modyfikowanych materiałów była zgodnie z reakcją II- rzędową. Zaobserwowano znaczące różnice w szybkości biodegradacji w kompoście w zależności od rodzaju modyfikatora. Najszybciej biodegradował materiał modyfikowany ADO następnie TEC, IBPE i oligoIBPE. Biodegradacja jest złożonym procesem gdzie zarówno zachodzi hydroliza, termodegradacja i degradacja biologiczna. Uzyskane wyniki wskazują, że modyfikacja znacząco przyspieszyła biodegradację w pierwszych etapach procesu, gdzie nastąpiła degradacja wiązań estrowych w merach końcowych oraz w merach wewnątrz łańcucha polimerowego. Proces biodegradacji dla modyfikowanych prób zakończył się na 140 dniach, a dla włókien bazowych na 168 dniach. W hydrolizie zaobserwowano, że dla prób z TEC nastąpiło obniżenie pH. W przypadku biodegradacji było to niekorzystne. Niskie pH ograniczyło rozwój mikroorganizmów co spowolniło proces w odniesieniu do pozostałych modyfikatorów.

- III** *Wprowadzony modyfikator w strukturę polimeru wykaże liniową zależność w stosunku do parametrów polilaktydu: temperatury zeszklenia i współczynnika płynięcia stopu, co pozwoli na otrzymywanie bioregranulatów o określonych właściwościach przetwórczych.*

Zastosowane małowartościowe związki spowodowały obniżenie wartości temperatury zeszklenia oraz współczynnika płynięcia stopu w funkcji stężenia plastifikatora o wysokiej wartości współczynnika korelacji (R^2). Dla wszystkich zastosowanych dodatków zaobserwowano pojedyncze przejście w stan szklisty (jedna wartość T_g), co świadczy o mieszalności przygotowanych kompozycji.

- IV** *W wyniku modyfikacji temperatura zeszklenia i współczynnik płynięcia polilaktydu zostaną obniżone dzięki zmniejszeniu wzajemnych oddziaływań łańcuchów polimerowych, co pozwoli na prowadzenie procesu przędzenia ze stopu w niższych temperaturach, a tym samym ograniczy degradację biopolimeru w procesie przetwórczym.*

Zastosowanie modyfikatorów znacząco obniżyło warunki temperaturowe przędzenia (różnica wyniosła ok. 40° C). Było to spowodowane obniżeniem oddziaływań międzycząsteczkowych w łańcuchu polimerowym przez modyfikatory działające jak plastyfikatory, co potwierdziła wyższa wartość współczynnika płynięcia stopu i niższa wartość temperatury zeszklenia. Proces przędzenia spowodował nieznaczną zmianę wartości średniej masy molowej włókien w odniesieniu do bioregranulatów z których były wytworzone. Również różnica w wartości średniej masy molowej modyfikowanych włókien w odniesieniu do włókna bazowego z polilaktydu była niewielka. Ta obserwacja prowadzi do wniosku, że modyfikacja nie spowodowała degradacji, ponieważ uzyskane wartości mieszczą się w dopuszczalnym błędzie metody pomiarowej GPC/SEC wynoszącym 5%. Zawartość modyfikatora TEC i ADO oznaczono na podobnym poziomie co teoretyczne stężenia zarówno w bioregranulatach jak i we włóknach. Opracowana metoda potwierdza, że teoretyczne ilości modyfikatorów nie uległy zmianom w wyniku procesu plastyfikacji i przędzenia.

5. Literatura

- [1] M. Zhang, G. Biesold, W. Choi, J. Yu, Y. Deng, C. Silvestre, Z. Lin., “Recent advances in polymers and polymer composites for food packaging,” *Materials Today*, vol. 53, pp. 134–161, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.MATTOD.2022.01.022.
- [2] V. Goel, P. Luthra, G. S. Kapur, and S. S. V. Ramakumar, “Biodegradable/Bio-plastics: Myths and Realities,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 29, no. 10. Springer, pp. 3079–3104, Oct. 01, 2021. doi: 10.1007/s10924-021-02099-1.
- [3] M. Mentés, “Sustainable development economy and the development of green economy in the European Union,” *Energy, Sustainability and Society*, vol. 13, no. 1. BioMed Central Ltd, Dec. 01, 2023. doi: 10.1186/s13705-023-00410-7.
- [4] M. Stephen, “Wybrane problemy zarządzania segregacją i recyklingiem odpadów komunalnych w Polsce,” *Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej Zarządzanie*, vol. 33, no. 1, pp. 261–270, Mar. 2019, doi: 10.17512/znpcz.2019.1.22.
- [5] S. Rameshkumar, P. Shaiju, K. E. O’Connor, and R. B. P., “Bio-based and biodegradable polymers - State-of-the-art, challenges and emerging trends,” *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 21. Elsevier B.V., pp. 75–81, Feb. 01, 2020, doi: 10.1016/j.cogsc.2019.12.005.
- [6] E. Kabir, R. Kaur, J. Lee, K. H. Kim, and E. E. Kwon, “Prospects of biopolymer technology as an alternative option for non-degradable plastics and sustainable management of plastic wastes,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 258. Elsevier Ltd, Jun. 10, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120536.
- [7] D. Czarnecka-Komorowska and K. Wiszumirska, “Sustainability design of plastic packaging for the Circular Economy,” *Polimery/Polymers*, vol. 65, no. 1, pp. 8–17, 2020, doi: 10.14314/POLIMERY.2020.1.2.
- [8] A. Srivastava A. Singh, P. Singh, V. Verma, M. Vast, S. Sagadevan “Biopolymers as renewable polymeric materials for sustainable development - an overview,” *Polimery/Polymers*, vol. 67, no. 5. Industrial Chemistry Research Institute, pp. 185–196, 2022, doi: 10.14314/POLIMERY.2022.5.1.
- [9] M. Kolybaba, L. G. Tabil, S. Panigrahi, W. J. Crerar, T. Powell, and B. Wang, “Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future,” in *presentation at the 2003 CSAE/ASAE Annual Intersectional Meeting Sponsored by the Red River Section of ASAE Quality Inn & Suites 301*, North Dakota, 2003.
- [10] A. Das, T. Ringu, S. Ghosh, and N. Pramanik, “A comprehensive review on recent advances in preparation, physicochemical characterization, and bioengineering applications of biopolymers,” *Polymer Bulletin*, vol. 80, no. 7. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, pp. 7247–7312, Jul. 01, 2023, doi: 10.1007/s00289-022-04443-4.
- [11] S. A. Ganie, A. Ali, T. A. Mir, and Q. Li, “Physical and chemical modification of biopolymers and biocomposites,” *Advanced Green Materials: Fabrication, Characterization and Applications of Biopolymers and Biocomposites*, pp. 359–377, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-819988-6.00016-1.
- [12] L. V Labrecque, R. A. Kumar, V. Davé, R. A. Gross, and S. P. McCarthy, “Citrate Esters as Plasticizers for Poly (lactic acid),” John Wiley & Sons, Inc, 1997.
- [13] N. Ljungberg and B. Wesslén, “The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid),” *J Appl Polym Sci*, vol. 86, no. 5, pp. 1227–1234, Oct. 2002, doi: 10.1002/app.11077.
- [14] Z. Mohammed, R. Izan, D. Norlinda, J. Nahida, S. Nur Ain, M. Alhussein, M. Ebrahim, “Thermomechanical study and thermal behavior of plasticized poly(Lactic acid) nanocomposites,” in *Solid State Phenomena*, Trans Tech Publications Ltd, 2021, pp. 333–340. doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.317.333.
- [15] M. Maiza, M. T. Benaniba, and V. Massardier-Nageotte, “Plasticizing effects of citrate esters on properties of poly(lactic acid),” *Journal of Polymer Engineering*, vol. 36, no. 4, pp. 371–380, May 2016, doi: 10.1515/polyeng-2015-0140.

- [16] M. Maiza, M. T. Benaniba, G. Quintard, and V. Massardier-Nageotte, "Biobased additive plasticizing Polylactic acid (PLA)," *Polimeros*, vol. 25, no. 6, pp. 581–590, Nov. 2015, doi: 10.1590/0104-1428.1986.
- [17] L.-I. Atanase, "Biopolymers for Enhanced Health Benefits," *Int J Mol Sci*, vol. 24, no. 22, p. 16251, Nov. 2023, doi: 10.3390/ijms242216251.
- [18] S. Ibrahim, O. Riahi, S. M. Said, M. F. M. Sabri, and S. Rozali, "Biopolymers From Crop Plants," in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2019. doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.11573-5.
- [19] "www.european-bioplastics.org."
- [20] O. García-Depraect *et al.*, "Inspired by nature: Microbial production, degradation and valorization of biodegradable bioplastics for life-cycle-engineered products," *Biotechnology Advances*, vol. 53. Elsevier Inc., Dec. 01, 2021. doi: 10.1016/j.biotechadv.2021.107772.
- [21] Q. Ma, K. Shi, T. Su, and Z. Wang, "Biodegradation of Polycaprolactone (PCL) with Different Molecular Weights by *Candida antarctica* Lipase," *J Polym Environ*, vol. 28, no. 11, pp. 2947–2955, Nov. 2020, doi: 10.1007/s10924-020-01826-4.
- [22] O. García-Depraect *et al.*, "Biodegradation of bioplastics under aerobic and anaerobic aqueous conditions: Kinetics, carbon fate and particle size effect," *Bioresour Technol*, vol. 344, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126265.
- [23] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, and J. E. Nava-Saucedo, "Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review," *Chemosphere*, vol. 73, no. 4. pp. 429–442, Sep. 2008. doi: 10.1016/j.chemosphere.-2008.06.064.
- [24] M. E. Hassan, J. Bai, and D. Q. Dou, "Biopolymers; Definition, classification and applications," *Egyptian Journal of Chemistry*, vol. 62, no. 9. NIDOC (Nat.Inform.Document.Centre), pp. 1725–1737, 2019. doi: 10.21608/EJCHEM-2019.6967.1580.
- [25] K. Masutani and Y. Kimura, "Chapter 1. PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer," 2014, pp. 1–36. doi: 10.1039/9781782624806-00001.
- [26] M. Vert, "Aliphatic polyesters: Great degradable polymers that cannot do everything," *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 2. pp. 538–546, Mar. 2005. doi: 10.1021/bm0494702.
- [27] E. By *et al.*, *HANDBOOK OF BIOPOLYMERS AND BIODEGRADABLE PLASTICS PROPERTIES, PROCESSING, AND APPLICATIONS*. Waltham: Elsevier Inc., 2013. [Online]. Available: www.elsevier.com/permissions
- [28] A. Izdebska, P. Lacheta, A. Lis, and J. Nowak, "Materiały biodegradowalne i bioresorbowalne stosowane w aplikacjach medycznych," Gliwice, 2020.
- [29] K. P. Wiszumirska, "Polimery biodegradowalne-przykłady zastosowań," Lublin, 2017. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/317957260>
- [30] E. Benetto *et al.*, "Using atmospheric plasma to design multilayer film from polylactic acid and thermoplastic starch: A screening life cycle assessment," *J Clean Prod*, vol. 87, no. 1, pp. 953–960, 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2014.10.056.
- [31] C. Ingrao, C. Tricase, A. Cholewa-Wójcik, A. Kawecka, R. Rana, and V. Siracusa, "Polylactic acid trays for fresh-food packaging: A Carbon Footprint assessment," *Science of the Total Environment*, vol. 537, pp. 385–398, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.023.
- [32] H. Carothers, G. L. Dorough, and F. J. Van Natta, "Studies of polymerization and ring formation. - cyclic esters the reversible polymerization of six-membered," *J. Chem. Soc*, vol. 54, pp. 761–772, 1932.
- [33] S. Domenek, C. Courgneau, and V. Ducruet, "Characteristics and Applications of Poly(lactide)," in *Biopolymers: Biomedical and Enviromental Aplication*, K. Susheel and L. Avérous, Eds., Wiley-Scrivener, 2011, pp. 183–224.
- [34] G. Li, M. Zhao, F. Xu, B. Yang, X. Li, X. Meng, L. Teng, F. Sun, Y. Li, "Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid," *Molecules*, vol. 25, no. 21. MDPI, Nov. 01, 2020. doi: 10.3390/molecules25215023.
- [35] S. Farah, D. G. Anderson, and R. Langer, "Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review," *Advanced*

- Drug Delivery Reviews*, vol. 107. Elsevier B.V., pp. 367–392, Dec. 15, 2016, doi: 10.1016/j.addr.2016.06.012.
- [36] R. M. Rasal, A. V. Janorkar, and D. E. Hirt, “Poly(lactic acid) modifications,” *Prog Polym Sci*, vol. 35, no. 3, pp. 338–356, Mar. 2010, doi: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2009.12.003.
- [37] B. Gupta, N. Revagade, and J. Hilborn, “Poly(lactic acid) fiber: An overview,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 32, no. 4, pp. 455–482, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005.
- [38] B. Nowak, J. Pająk, “Biodegradacja polilaktydu (PLA),” Katowice, 2010. [Online]. Available: <http://ago.helion.pl>
- [39] D. David L. Kaplan, *Macromolecular Systems-Materials Approach*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1998.
- [40] L. Avérous, *Poly(lactic Acid): Synthesis, Properties and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [41] Y. Hu, W. A. Daoud, K. K. L. Cheuk, and C. S. K. Lin, “Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: Focus on poly(lactic acid),” *Materials*, vol. 9, no. 3, MDPI AG, Feb. 26, 2016, doi: 10.3390/ma9030133.
- [42] H. Ramezani Dana and F. Ebrahimi, “Synthesis, properties, and applications of polylactic acid-based polymers,” *Polymer Engineering and Science*, vol. 63, no. 1. John Wiley and Sons Inc, pp. 22–43, Jan. 01, 2023. doi: 10.1002/pen.26193.
- [43] R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, “Polylactic Acid Technology,” *Advanced Materials*, vol. 12, no. 23, pp. 1841–1846, 2020, doi: 10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E.
- [44] S. Farah, D. G. Anderson, and R. Langer, “Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107. Elsevier B.V., pp. 367–392, Dec. 15, 2016. doi: 10.1016/j.addr.2016.06.012.
- [45] M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, K. Iura, Y. Ono, Y. Dan, and K. Takahashi, “Crystallization behavior of poly(l-lactic acid),” *Polymer (Guildf)*, vol. 47, no. 21, pp. 7554–7563, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.08.054>.
- [46] J. Zhang, H. Tsuji, I. Noda, and Y. Ozaki, “Structural changes and crystallization dynamics of poly(L-lactide) during the cold-crystallization process investigated by infrared and two-dimensional infrared correlation spectroscopy,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 17, pp. 6433–6439, Aug. 2004, doi: 10.1021/ma049288t.
- [47] M. Rabiej, “A hybrid immune-evolutionary strategy algorithm for the analysis of the wide-angle X-ray diffraction curves of semicrystalline polymers,” *J Appl Crystallogr*, vol. 47, no. 5, pp. 1502–1511, 2014, doi: 10.1107/S1600576714014782.
- [48] M. L. Di Lorenzo, “Crystallization behavior of poly(l-lactic acid),” *Eur Polym J*, vol. 41, no. 3, pp. 569–575, Mar. 2005, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2004.10.020.
- [49] T. Garbacz, A. Tor-Świątek, B. Samujło, T. Garbacz, A. Tor-Świątek, and B. Samujło, “Właściwości mechaniczne i cieplne tworzyw polimerowych Ćwiczenia laboratoryjne,” 2017.
- [50] J. D. Menczel and R. Bruce. Prime, *Thermal analysis of polymers*. John Wiley, 2009.
- [51] S. Aslan, L. Calandrelli, P. Laurienzo, and M. Malinconico, “Poly (D,L-lactic acid)/poly (ϵ -caprolactone) blend membranes: preparation and morphological characterisation,” *J Mater Sci*, vol. 35, pp. 1615–1622, 2000.
- [52] M. Szumera, “Charakterystyka wybranych metod termicznych,” *LAB*, vol. 6, pp. 28–34, 2017.
- [53] D. Garlotta, “A Literature Review of Poly(Lactic Acid),” 2001.
- [54] M. Sasatsu, H. Onishi, and Y. Machida, “In vitro and in vivo characterization of nanoparticles made of MeO-PEG amine/PLA block copolymer and PLA,” *Int J Pharm*, vol. 317, no. 2, pp. 167–174, Jul. 2006, doi: 10.1016/J.IJPHARM.2006.02.057.
- [55] S. G. Lee, E. young An, J. B. Lee, J. C. Park, J. W. Shin, and J. K. Kim, “Enhanced cell affinity of poly(d,l-lactic-co-glycolic acid) (50/50) by plasma treatment with β -(1 $\rightarrow$ 3)

- (1 → 6)-glucan,” *Surf Coat Technol*, vol. 201, no. 9–11, pp. 5128–5131, Feb. 2007, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2006.07.040.
- [56] M. A. Elsaywy, K. H. Kim, J. W. Park, and A. Deep, “Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 79, pp. 1346–1352, Nov. 2017, doi: 10.1016/J.RSER.2017.05.143.
- [57] G. Perego, D. Glan, C. Cella, and N. S. P. A. Bastloll, “Effect of Molecular Weight and Crystallinity on Poly(lactic acid) Mechanical Properties I NTRODU CTI 0 N,” John Wiley & Sons, Inc, 1996.
- [58] J. Zhang *et al.*, “Improved processability and performance of biomedical devices with poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) blends,” *J Appl Polym Sci*, vol. 134, no. 33, Sep. 2017, doi: 10.1002/app.45194.
- [59] A. J. Nijenhuis, E. Colstee, W. Grijpma, and J. Pennings*, “High molecular weight poly(l-lactide) and poly(ethylene oxide) blends: thermal characterization and physical properties,” *Polymer (Guildf)*, vol. 37, no. 26, pp. 5849–5857, 1996, doi: 10.1016/S0032-3861(96)00455-7.
- [60] J. L. Eguiburu, J. J. Iruin, M. J. Fernandez-Berridi, and J. S. Romá, “Blends of amorphous and crystalline polylactides with poly(methyl methacrylate) and poly(methyl acrylate): a miscibility study,” *Polymer (Guildf)*, vol. 39, no. 26, pp. 6891–6897, 1998, doi: 10.1016/S0032-3861(98)00182-7.
- [61] O. Martin and Avérous L, “Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems,” *Polymer (Guildf)*, vol. 42, pp. 6209–6219, 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00086-6.
- [62] J. U. N Wuk Park, S. I. Soon, H. Kim, and Y. H. Kim, “Biodegradable Polymer Blends of Poly(L-lactic acid) and Gelatinized Starch,” *Polym Eng Sci*, vol. 40, no. 2, pp. 2539–2550, 2000, doi: 10.1002/pen.11384.
- [63] K. Bechtold, M. A. Hillmyer, and W. B. Tolman, “Perfectly alternating copolymer of lactic acid and ethylene oxide as a plasticizing agent for polylactide,” *Macromolecules*, vol. 34, no. 25, pp. 8641–8648, Dec. 2001, doi: 10.1021/ma0114887.
- [64] M. Kowalczyk, M. Pluta, E. Piorkowska, and N. Krasnikova, “Plasticization of polylactide with block copolymers of ethylene glycol and propylene glycol,” in *Journal of Applied Polymer Science*, Sep. 2012, pp. 4292–4301. doi: 10.1002/app.36563.
- [65] E. Piórkowska, Z. Kulinski, A. Galeski, and R. Masirek, “Plasticization of semicrystalline poly(l-lactide) with poly(propylene glycol),” *Polymer (Guildf)*, vol. 47, no. 20, pp. 7178–7188, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.115>.
- [66] K. Gzyra-Jagięła, K. Sulak, Z. Draczyński, L. M. Kiełbik, S. Jagodzińska, and D. Borkowski, “Influence of the Structure of Low MolecularWeight Esters on Poly(lactic acid) in the Plasticization Process - part 1,” *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, vol. 151, no. 3, pp. 93–101, Oct. 2022, doi: 10.2478/ftce-2022-0027.
- [67] A. Marcilla and M. Beltran, “Mechanisms of Plasticizers Action,” in *Handbook of Plasticizers*, Elsevier, 2012, pp. 119–133. doi: 10.1016/b978-1-895198-50-8.50007-2.
- [68] R. Houwink, “Proc. XI Int. Cong. Pure Appl. Chem,” 1947, pp. 575–583.
- [69] A. Doolittle, “Mechanism of Plasticization,” in *Plasticizer Technology*, 1st ed., P. F. Bruins, Ed., Reinhold, 1965.
- [70] A. K. Doolittle, *The Technology of Solvents and Plasticizers*. NY: John Wiley & Sons, 1954.
- [71] P. C. Narvaéz Rincón and O. Y. Suárez Palacios, “Plasticizers,” in *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, pp. 1–13. doi: 10.1007/978-3-642-37179-0_73-1.
- [72] D. F. Cadogan and C. J. Howick, “Plasticizers,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 2000. doi: 10.1002/14356007.a20_439.
- [73] E. M. Pearce, *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, 3rd ed., vol. 1. NY: Wiley-Interscience, 1978.
- [74] M. Rahman and C. S. Brazel, “The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 29, no. 12, pp. 1223–1248, 2004, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001.

- [75] J. T. Van Oosterhout and M. Gilbert, "Interactions between PVC and binary or ternary blends of plasticizers. Part I. PVC/plasticizer compatibility," *Polymer (Guildf)*, vol. 44, no. 26, pp. 8081–8094, 2003, doi: 10.1016/j.polymer.2003.09.065.
- [76] A. Greco and F. Ferrari, "Thermal behavior of PLA plasticized by commercial and cardanol-derived plasticizers and the effect on the mechanical properties," *J Therm Anal Calorim*, vol. 146, no. 1, pp. 131–141, Oct. 2021, doi: 10.1007/s10973-020-10403-9.
- [77] J. Frados, *Plastics engineering handbook of the Society of the Plastics Industry*. 1976.
- [78] M. G. A. Vieira, M. A. Da Silva, L. O. Dos Santos, and M. M. Beppu, "Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review," *Eur Polym J*, vol. 47, no. 3, pp. 254–263, Mar. 2011, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2010.12.011.
- [79] R. Sothornvit and J. M. Krochta, "Plasticizers in edible films and coatings," *Innovations in Food Packaging*, pp. 403–433, Jan. 2005, doi: 10.1016/B978-012311632-1/50055-3.
- [80] Z. Kulinski, E. Piorkowska, K. Gadzinowska, and M. Stasiak, "Plasticization of poly(L-lactide) with poly(propylene glycol)," *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 7, pp. 2128–2135, Jul. 2006, doi: 10.1021/bm060089m.
- [81] Z. Kulinski and E. Piorkowska, "Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-lactide)," *Polymer (Guildf)*, vol. 46, no. 23, pp. 10290–10300, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.07.101.
- [82] H. Ge, F. Yang, Y. Hao, G. Wu, H. Zhang, and L. Dong, "Thermal, mechanical, and rheological properties of plasticized poly(L-lactic acid)," *J Appl Polym Sci*, vol. 127, no. 4, pp. 2832–2839, Feb. 2013, doi: 10.1002/app.37620.
- [83] H. Kang, Y. Li, M. Gong, Y. Guo, Z. Guo, Q. Fang, X. Li, "An environmentally sustainable plasticizer toughened polylactide," *RSC Adv*, vol. 8, no. 21, pp. 11643–11651, 2018, doi: 10.1039/c7ra13448g.
- [84] A. Enumo, I. P. Gross, R. H. Saatkamp, A. T. N. Pires, and A. L. Parize, "Evaluation of mechanical, thermal and morphological properties of PLA films plasticized with maleic acid and its propyl ester derivatives," *Polym Test*, vol. 88, p. 106552, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2020.106552.
- [85] N. Ljungberg, T. Rn Andersson, and B. Wesslén, "Film Extrusion and Film Weldability of Poly(lactic acid) Plasticized with Triacetone and Tributyl Citrate," 2003.
- [86] K. Gzyra-Jagiela, K. Suak, Z. Draczyński, S. podzimek, S. Galecki, S. Jgodziński, D. Borkowski, "Modification of poly(Lactic acid) by the plasticization for application in the packaging industry," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 21, Nov. 2021, doi: 10.3390/polym13213651.
- [87] M. Murariu, A. Da Silva Ferreira, M. Alexandre, and P. Dubois, "Polylactide (PLA) designed with desired end-use properties: 1. PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances," *Polym Adv Technol*, vol. 19, no. 6, pp. 636–646, Jun. 2008, doi: 10.1002/pat.1131.
- [88] M. A. Shirai, M. V. E. Grossmann, S. Mali, F. Yamashita, P. S. Garcia, and C. M. O. Müller, "Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters," *Carbohydr Polym*, vol. 92, no. 1, pp. 19–22, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.carbpol.2012.09.038.
- [89] V. Tanrattanakul and P. Bunkaew, "Effect of different plasticizers on the properties of bio-based thermoplastic elastomer containing poly(lactic acid) and natural rubber," *Express Polym Lett*, vol. 8, no. 6, pp. 387–396, 2014, doi: 10.3144/expresspolymlett.2014.43.
- [90] E. Piorkowska, Z. Kuliński, and K. Gadzinowska, "Plastyfikacja polilaktydu," *Polimery*, vol. 2, no. LIV, pp. 81–162, 2009.
- [91] L. Aliotta, I. Canesi, and A. Lazzeri, "Study on the preferential distribution of acetyl tributyl citrate in poly(lactic) acid-poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends," *Polym Test*, vol. 98, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2021.107163.
- [92] L. Xu, J. Zhao, S. Qian, X. Zhu, and J. Takahashi, "Green-plasticized poly(lactic acid)/nanofibrillated cellulose biocomposites with high strength, good toughness and excellent heat resistance," *Compos Sci Technol*, vol. 203, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.compscitech.2020.108613.

- [93] A. A. Omar, M. H. M. Hanafi, N. H. Razak, A. Ibrahim, and N. A. A. Razak, "A Best-evidence Review of Bio-based Plasticizer and the Effects on the Mechanical Properties of PLA," *Chem Eng Trans*, vol. 89, pp. 241–246, 2021, doi: 10.3303/CET2189041.
- [94] C. H. Tsou, C. Gao, M. Guzman, D. Wu, W. Hung, L. Yuan, M. Suen, J. Yeh, "Preparation and characterization of poly(lactic acid) with adipate ester added as a plasticizer," *Polymers and Polymer Composites*, vol. 26, no. 8–9, pp. 446–453, Oct. 2018, doi: 10.1177/0967391118809210.
- [95] Z. Wei, "Research Process of Polymer Nanofibers Prepared by Melt Spinning," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, Dec. 2018. doi: 10.1088/1757-899X/452/2/022002.
- [96] M. Mishra and M. M. Hassan, "Encyclopedia of Polymer Applications Textile: Fiber Forming Polymers," 2019, doi: 10.4324/9781351019422-140000360.
- [97] P. Spiridonov, E. Lambrinos, and Z. Peng, "Extrusion of monofilaments of thermoplastic elastomers," in *Synthetic Metals*, Sep. pp. 61–64, 2005, doi: 10.1016/j.synthmet.2005.07.131.
- [98] G. B. Kauffman, "The First Semi-Synthetic Fiber Product," *Products of Chemistry*, vol. 70, no. 11, pp. 888–893, 1998.
- [99] <https://www.dupont.com/about/our-history.html>. dostep: 23.11.2023r
- [100] J. Jewkes, D. Sawers, and R. Stillerman, *The sources of invention*. London: Palgrave Macmillan, UK, 1969.
- [101] D. W. Sauter, M. Taoufik, and C. Boisson, "Polyolefins, a success story," *Polymers*, vol. 9, no. 6. MDPI AG, Jun. 01, 2017. doi: 10.3390/polym9060185.
- [102] M. Naeimrad, B. Krins, and G. J. M. Gruter, "A Review on Melt-Spun Biodegradable Fibers," *Sustainability (Switzerland)*, vol. 15, no. 19. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), Oct. 01, 2023. doi: 10.3390/su151914474.
- [103] R. Hufenus, Y. Yan, M. Dauner, and T. Kikutani, "Melt-spun fibers for textile applications," *Materials*, vol. 13, no. 19. MDPI AG, pp. 1–32, Oct. 01, 2020. doi: 10.3390/ma13194298.
- [104] Chris. Rauwendaal, *Understanding extrusion*. Hanser, 2010.
- [105] V. B. Gupta and V. K. Kothari, *Manufactured fibre technology*. Chapman & Hall, 1997.
- [106] H. H. Yang, "Polyamide Fiber," in *Handbook of Fiber Chemistry*, M. Lewin, Ed., USA: CRC Press: Boca Raton, 2007, pp. 31–137.
- [107] R. Hufenus, F. A. Reifler, M. P. Fernández-Ronco, and M. Heuberger, "Molecular orientation in melt-spun poly(3-hydroxybutyrate) fibers: Effect of additives, drawing and stress-annealing," *Eur Polym J*, vol. 71, pp. 12–26, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2015.07.039.
- [108] M. Najafi, H. Avci, and R. Kotek, "High-performance filaments by melt spinning low viscosity nylon 6 using horizontal isothermal bath process," *Polym Eng Sci*, vol. 55, no. 11, pp. 2457–2464, Nov. 2015, doi: 10.1002/pen.24135.
- [109] K. Twarowska-Schmidt, "Influence of Drawing Parameters on the Properties of Melt Spun Poly(Lactic Acid) Fibres. FIBRES & TEXTILES in Eastern," 2012.
- [110] J. Józwicka, K. Gzyra-Jagiela, A. Gutowska, K. Twarowska-Schmidt, and M. Ciepliński, "Chemical Purity of PLA Fibres for Medical Devices. FIBRES & TEXTILES in Eastern," 2012.
- [111] A. Ziabicki, "Principles of melt-spinning," in *e Fibers: Science & Technology*, vol. I, H. F. Mark, S. H. Atlas, and E. Cernia., Eds., NY: Interscience Publishers, 1967.
- [112] N. Sazali, H. Ibrahim, A. S. Jamaludin, M. A. Mohamed, W. N. W. Salleh, and M. N. Z. Abidin, "Degradation and stability of polymer: A mini review," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, Jun. 2020. doi: 10.1088/1757-899X/788/1/012048.
- [113] K. Samsonowska and A. Kaszuba, "Mikroplastik w środowisku naturalnym," *Polimery/Polymers*, vol. 67, no. 1, pp. 28–33, 2022, doi: 10.14314/POLIMERY.2022.1.4.
- [114] M. Żenkiewicz, "Wybrane zagadnienia modyfikowania materiałów polimerowych za pomocą promieniowania elektronowego o dużej energii," *Polimery*, vol. 1, pp. 4–8, 2005.
- [115] A. Koterwa, I. Kaczmarzyk, S. Mania, M. Cieślik, R. Tylingo, T. Ossowski, R. Bogdanowicz, P. Niedzielkowski, J. Ryl, *The role of the electrolysis and enzymatic*

- hydrolysis in the enhancement of the electrochemical properties of 3D-printed carbon black/poly(lactic acid) structures. 2021.
- [116] S. Teixeira, K. M. Eblagon, F. Miranda, M. F. R. Pereira, and J. L. Figueiredo, "Towards Controlled Degradation of Poly(lactic) Acid in Technical Applications," *C (Basel)*, vol. 7, no. 2, p. 42, Apr. 2021, doi: 10.3390/c7020042.
 - [117] F. Iñiguez-Franco *et al.*, "Control of Hydrolytic Degradation of Poly(Lactic Acid) by Incorporation of Chain Extender: from Bulk to Surface Erosion," 2018.
 - [118] I. Velghe, B. Buffel, V. Vandeginste, W. Thielemans, and F. Desplentere, "Review on the Degradation of Poly(lactic acid) during Melt Processing," *Polymers*, vol. 15, no. 9. MDPI, May 01, 2023. doi: 10.3390/polym15092047.
 - [119] I. Chrysafi, N. M. Ainali, and D. N. Bikiaris, "Thermal degradation mechanism and decomposition kinetic studies of poly(Lactic acid) and its copolymers with poly(hexylene succinate)," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 9, May 2021, doi: 10.3390/polym13091365.
 - [120] T. Goto, M. Kishita, Y. Sun, T. Sako, and I. Okajima, "Degradation of polylactic acid using sub-critical water for compost," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 11, pp. 1–14, Nov. 2020, doi: 10.3390/polym12112434.
 - [121] M. Karamanlioglu, R. Preziosi, and G. D. Robson, "Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly(lactic acid): A review," *Polym Degrad Stab*, vol. 137, pp. 122–130, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2017.01.009.
 - [122] J. Iwko, M. Robakowska, and O. Trzaska, "Badanie wybranych właściwości polimerów termoplastycznych wykorzystywanych w druku 3D FDM w funkcji średnicy dyszy drukującej oraz sposobu formowania próbek-część 2. Badania właściwości termicznych," *Tworzywa Sztuczne w Przemśle*, vol. 4, pp. 42–46, 2023.
 - [123] N. F. Zaaba and M. Jaafar, "A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation," *Polymer Engineering and Science*, vol. 60, no. 9. John Wiley and Sons Inc, pp. 2061–2075, Sep. 01, 2020. doi: 10.1002/pen.25511.
 - [124] J. Siepmann and A. Göpferich, "Mathematical modeling of bioerodible, polymeric drug delivery systems," *Adv Drug Deliv Rev*, vol. 48, no. 2–3, pp. 229–247, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0169-409X(01)00116-8.
 - [125] W. Pattanasuttichonlakul, N. Sombatsompop, and B. Prapagdee, "Accelerating biodegradation of PLA using microbial consortium from dairy wastewater sludge combined with PLA-degrading bacterium," *Int Biodeterior Biodegradation*, vol. 132, pp. 74–83, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.IBIOD.2018.05.014.
 - [126] E. M. N. Polman, G. J. M. Gruter, J. R. Parsons, and A. Tietema, "Comparison of the aerobic biodegradation of biopolymers and the corresponding bioplastics: A review," *Science of The Total Environment*, vol. 753, p. 141953, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.141953.
 - [127] A. V Machado, A. Araújo, and M. Oliveira, "Assessment of polymer-based nanocomposites biodegradability," in *Biodegradable Polymers*, vol. 1, C. C. Chu, Ed., Nova Science Publishers, Inc. , 2015, pp. 169–195.
 - [128] N. Butbunchu and W. Pathom-Aree, "Actinobacteria as Promising Candidate for Polylactic Acid Type Bioplastic Degradation," *Frontiers in Microbiology*, vol. 10. Frontiers Media S.A., Dec. 19, 2019. doi: 10.3389/fmicb.2019.02834.
 - [129] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, and S. Ahmed, "Biological degradation of plastics: A comprehensive review," *Biotechnol Adv*, vol. 26, no. 3, pp. 246–265, May 2008, doi: 10.1016/J.BIOTECHADV.2007.12.005.
 - [130] K. Tomita, H. Tsuji, T. Nakajima, Y. Kikuchi, K. Ikarashi, and N. Ikeda, "Degradation of poly(D-lactic acid) by a thermophile," *Polym Degrad Stab*, vol. 81, no. 1, pp. 167–171, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0141-3910(03)00086-7.
 - [131] I. S. Sankhla, G. Sharma, and A. Tak, "Fungal degradation of bioplastics: An overview," in *New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering: Recent Advances in Application of Fungi and Fungal Metabolites: Environmental and Industrial Aspects*, Elsevier, 2020, pp. 35–47. doi: 10.1016/B978-0-12-821007-9.00004-8.

- [132] B. Ksgeirsson and J. Bragi Bjarnason, "Structural and kinetic properties of chymotrypsin from atlantic cod (*gadus morhua*). comparison with bovine chymotrypsin," *Biochem. Physiol*, vol. 9911, no. 2, pp. 327–335, 1991.
- [133] X. Qi, Y. Ren, and X. Wang, "New advances in the biodegradation of Poly(lactic) acid," *Int Biodeterior Biodegradation*, vol. 117, pp. 215–223, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.IBIOD.2017.01.010.
- [134] L. Hedstrom, "Serine protease mechanism and specificity," *Chem Rev*, vol. 102, no. 12, pp. 4501–4523, Dec. 2002, doi: 10.1021/cr000033x.
- [135] P. Stloukal *et al.*, "Kinetics and mechanism of the biodegradation of PLA/clay nanocomposites during thermophilic phase of composting process," *Waste Management*, vol. 42, pp. 31–40, 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2015.04.006.
- [136] Z. Saadi, A. Rasmont, G. Cesar, H. Bewa, and L. Benguigui, "Fungal Degradation of Poly(l-lactide) in Soil and in Compost," *J Polym Environ*, vol. 20, no. 2, pp. 273–282, Jun. 2012, doi: 10.1007/s10924-011-0399-9.
- [137] M. Gieldowska, M. Puchalski, G. Szparaga, and I. Krucińska, "Investigation of the influence of PLA molecular and supramolecular structure on the kinetics of thermal-supported hydrolytic degradation of wet spinning fibres," *Materials*, vol. 13, no. 9, May 2020, doi: 10.3390/ma13092111.
- [138] H. Tsuji and Y. Ikada, "Properties and morphology of poly(l-lactide) 4. Effects of structural parameters on long-term hydrolysis of poly(l-lactide) in phosphate-buffered solution," *Polym Degrad Stab*, vol. 67, no. 1, pp. 179–189, Jan. 2000, doi: 10.1016/S0141-3910(99)00111-1.
- [139] Q. Zhou and M. Xanthos, "Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides," *Polym Degrad Stab*, vol. 93, no. 8, pp. 1450–1459, Aug. 2008, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2008.05.014.
- [140] S. J. de Jong, E. R. Arias, D. T. S. Rijkers, C. F. Van Nostrum, J. J. Kettenes-Van Den Bosch, and W. E. Hennink, "New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): participation of the alcohol terminus," *Polymer (Guildf)*, vol. 42, no. 7, pp. 2795–2802, 2001, doi: 10.1016/s0032-3861(00)00646-7.
- [141] N. A. Rosli, M. Karamanlioglu, H. Kargarzadeh, and I. Ahmad, "Comprehensive exploration of natural degradation of poly(lactic acid) blends in various degradation media: A review," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 187. Elsevier B.V., pp. 732–741, Sep. 30, 2021. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.07.196.
- [142] P. Feng, J. Jia, M. Liu, S. Peng, Z. Zhao, and C. Shuai, "Degradation mechanisms and acceleration strategies of poly (lactic acid) scaffold for bone regeneration," *Mater Des*, vol. 210, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.matdes.2021.110066.
- [143] G. Kale, R. Auras, and S. P. Singh, "Comparison of the degradability of poly(lactide) packages in composting and ambient exposure conditions," *Packaging Technology and Science*, vol. 20, no. 1, pp. 49–70, Jan. 2007, doi: 10.1002/pts.742.
- [144] K. Tomita, H. Tsuji, T. Nakajima, Y. Kikuchi, K. Ikarashi, and N. Ikeda, "Degradation of poly(d-lactic acid) by a thermophile," *Polym Degrad Stab*, vol. 81, no. 1, pp. 167–171, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0141-3910(03)00086-7.
- [145] S. Lv, Y. Zhang, J. Gu, and H. Tan, "Biodegradation behavior and modelling of soil burial effect on degradation rate of PLA blended with starch and wood flour," *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 159, pp. 800–808, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.colsurfb.2017.08.056.
- [146] N. A. Rosli, I. Ahmad, F. H. Anuar, and I. Abdullah, "The contribution of eco-friendly bio-based blends on enhancing the thermal stability and biodegradability of Poly(lactic acid)," *J Clean Prod*, vol. 198, pp. 987–995, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.119.
- [147] M. P. Balaguer, C. Aliaga, C. Fito, and M. Hortal, "Compostability assessment of nano-reinforced poly(lactic acid) films," *Waste Management*, vol. 48, pp. 143–155, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.WASMAN.2015.10.030.
- [148] K. Fukushima, D. Tabuani, M. Dottori, I. Armentano, J. M. Kenny, and G. Camino, "Effect of temperature and nanoparticle type on hydrolytic degradation of poly(lactic acid) nanocomposites," *Polym Degrad Stab*, vol. 96, no. 12, pp. 2120–2129, Dec. 2011, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2011.09.018.

- [149] R. Neppalli, V. Causin, C. Marega, M. Modesti, R. Adhikari, S. Scholtyssek, S. Ray, A. Marigo, "The effect of different clays on the structure, morphology and degradation behavior of poly(lactic acid)," *Appl Clay Sci*, vol. 87, pp. 278–284, Jan. 2014, doi: 10.1016/J.CLAY.2013.11.029.
- [150] Y. Luo, Z. Lin, and G. Guo, "Biodegradation Assessment of Poly (Lactic Acid) Filled with Functionalized Titania Nanoparticles (PLA/TiO₂) under Compost Conditions," *Nanoscale Res Lett*, vol. 14, 2019, doi: 10.1186/s11671-019-2891-4.
- [151] X. Sun *et al.*, "Structural conversion of PLLA/ZnO composites facilitated by interfacial crystallization to potential application in oil-water separation," *Appl Surf Sci*, vol. 517, p. 146135, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.APSUSC.2020.146135.
- [152] A. Anžlovar, A. Kržan, and E. Žagar, "Degradation of PLA/ZnO and PHBV/ZnO composites prepared by melt processing," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 11, no. 3, pp. 343–352, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.ARABJC.2017.07.001.
- [153] Y. Fan, H. Nishida, T. Mori, Y. Shirai, and T. Endo, "Thermal degradation of poly(l-lactide): effect of alkali earth metal oxides for selective l,l-lactide formation," *Polymer (Guildf)*, vol. 45, no. 4, pp. 1197–1205, Feb. 2004, doi: 10.1016/J.POLYMER.2003.12.058.
- [154] J. Duan, Y. Xie, J. Yang, T. Huang, N. Zhang, Y. Wang, J. Zhang,., "Graphene oxide induced hydrolytic degradation behavior changes of poly(l-lactide) in different mediums," *Polym Test*, vol. 56, pp. 220–228, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2016.10.015.
- [155] Y. Lemmouchi, M. Murariu, A. M. Dos Santos, A. J. Amass, E. Schacht, and P. Dubois, "Plasticization of poly(lactide) with blends of tributyl citrate and low molecular weight poly(d,l-lactide)-b-poly(ethylene glycol) copolymers," *Eur Polym J*, vol. 45, no. 10, pp. 2839–2848, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2009.07.006.
- [156] Y. Yang, M. Zhang, Z. Ju, P. Tam, T. Hua, M. Younas, H. Kamrul, H. Hu, "Poly(lactic acid) fibers, yarns and fabrics: Manufacturing, properties and applications," *Textile Research Journal*, vol. 91, no. 13–14. SAGE Publications Ltd, pp. 1641–1669, Jul. 01, 2021. doi: 10.1177/0040517520984101.
- [157] A. K. Agrawal and R. Bhalla, "Advances in the Production of Poly(Lactic Acid) Fibers. A Review," *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*, vol. 43, no. 4. pp. 479–503, Nov. 2003. doi: 10.1081/MC-120025975.
- [158] E. A. M. Hassan, S. E. Elarabi, Y. Wei, and M. Yu, "Biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylene succinate) fibers with high elongation for health care products," *Textile Research Journal*, vol. 88, no. 15, pp. 1735–1744, Aug. 2018, doi: 10.1177/0040517517708538.
- [159] N. Ketata, B. Seantier, N. Guermazi, and Y. Grohens, "Processing and properties of flax fibers reinforced PLA/PBS biocomposites," *Mater Today Proc*, vol. 53, pp. 228–236, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.MATPR.2022.01.047.
- [160] K. Panichsombat, W. Panbangpong, N. Poompiew, and P. Potiyaraj, "Biodegradable fibers from poly (lactic acid)/poly (butylene succinate) blends," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, Aug. 2019. doi: 10.1088/1757-899X/600/1/012004.
- [161] L. Li, W. Huang, B. Wang, W. Wei, Q. Gu, and P. Chen, "Properties and structure of polylactide/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PLA/PHBV) blend fibers," *Polymer (Guildf)*, vol. 68, pp. 183–194, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.05.024.
- [162] X. X. Huang, X. M. Tao, Z. H. Zhang, and P. Chen, "Properties and performances of fabrics made from bio-based and degradable polylactide acid/poly (hydroxybutyrate- co-hydroxyvalerate) (PLA/PHBV) filament yarns," *Textile Research Journal*, vol. 87, no. 20, pp. 2464–2474, Dec. 2017, doi: 10.1177/0040517516671128.
- [163] A. C. Vieira, J. C. Vieira, J. M. Ferra, F. D. Magalhães, R. M. Guedes, and A. T. Marques, "Mechanical study of PLA–PCL fibers during in vitro degradation," *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 4, no. 3, pp. 451–460, Apr. 2011, doi: 10.1016/J.JMBBM.2010.12.006.
- [164] M. Herrero-Herrero, S. Alberdi-Torrws, M. L. González-Fernández, G. Vilarino-Feltrer, J. C. Rodriguez-Hernández, A. Vallés-Lluch, V. Villar-Suárez, "Influence of chemistry

- and fiber diameter of electrospun PLA, PCL and their blend membranes, intended as cell supports, on their biological behavior,” *Polym Test*, vol. 103, p. 107364, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2021.107364.
- [165] M. J. John, R. Anandjiwala, K. Oksman, and A. P. Mathew, “Melt-spun polylactic acid fibers: Effect of cellulose nanowhiskers on processing and properties,” *J Appl Polym Sci*, vol. 127, no. 1, pp. 274–281, Jan. 2013, doi: 10.1002/app.37884.
- [166] A. Mujica-Garcia, S. Hooshmand, M. Skrifvars, J. M. Kenny, K. Oksman, and L. Peponi, “Poly(lactic acid) melt-spun fibers reinforced with functionalized cellulose nanocrystals,” *RSC Adv*, vol. 6, no. 11, pp. 9221–9231, 2016, doi: 10.1039/c5ra22818b.
- [167] C. Annandarajah, E. Norris, R. Funk, C. Xiang, D. Grewell, J. Coats, D. Mishek, B. Maloy, “Biobased plastics with insect-repellent functionality,” *Polym Eng Sci*, vol. 59, no. s2, pp. E460–E467, Mar. 2019, doi: 10.1002/pen.25083.
- [168] A. S. Doumbia, H. Vezin, M. Ferreira, C. Campagne, and E. Devaux, “Studies of polylactide/zinc oxide nanocomposites: Influence of surface treatment on zinc oxide antibacterial activities in textile nanocomposites,” *J Appl Polym Sci*, vol. 132, no. 17, May 2015, doi: 10.1002/app.41776.
- [169] G. M. Nazmul Islam, S. Collie, M. Qasim, and M. Azam Ali, “Highly stretchable and flexible melt spun thermoplastic conductive yarns for smart textiles,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 12, pp. 1–23, Dec. 2020, doi: 10.3390/nano10122324.
- [170] A. Andres Leal, M. Naeimirad, L. Gottardo, P. Schuetz, A. Zadhoush, and R. Hufenus, “Microfluidic behavior in melt-spun hollow and liquid core fibers,” *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, vol. 65, no. 9, pp. 451–456, Jun. 2016, doi: 10.1080/00914037.2015.1129957.
- [171] M. Naeimirad, A. Zadhoush, R. Esmacely Neisiany, S. Salimian, and R. Kotek, “Melt-spun PLA liquid-filled fibers: physical, morphological, and thermal properties,” *Journal of the Textile Institute*, vol. 110, no. 1, pp. 89–99, Jan. 2019, doi: 10.1080/00405000.2018.1465336.
- [172] A. Ujhelyiová, K. Baníková, J. Ryba, R. Plavec, V. Hrabovská, and M. Hricová, “Fibres from biodegradable polymers and additives for textile applications,” *Fibres and Textiles*, no. 3, pp. 132–137, 2020.
- [173] M. Jałbrzykowski and J. Mystkowska, “Oznaczanie wskaźnika szybkości płynięcia tworzyw termoplastycznych - MFR, MVR,” Białystok, 2017.
- [174] A. Thakur, W. : Www, and T. Amare, “Melt Flow Rate Study of Recycled High Density Polyethylene A Review on Lean Manufacturing Implementation Techniques: A Conceptual Model of Lean Manufacturing Dimensions View project Optimization View project International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering Melt Flow Rate Study of Recycled High Density Polyethylene,” 2008. [Online]. Available: www.ijetae.com
- [175] A. J. Nowak and A. Lis, “Własności przetwórcze materiałów polimerowych – oznaczenie współczynnika szybkości płynięcia (MFI),” *LAB*, vol. 25, no. 4, pp. 26–29, 2020.
- [176] I. R. Mustapa, R. A. Shanks, I. Kong, and I. R. Mustapa, “Poly(lactic acid)-Hemp-Nanosilica Hybrid Composites: Thermomechanical, Thermal Behavior and Morphological Properties,” 2013. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/263582209>
- [177] S. Podzimek, *Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation*. John Wiley & Sons, Inc, 2011. doi: 10.1002/9780470877975.index.
- [178] M. Kurata and Y. Tsunashima, *Viscosity-Molecular Weight Relationship and Unperturbed Dimensions of Linear Chain Molecules. Polymer Handbook*, vol. IV. J.Wiley, 1975.
- [179] J. Dorgan, J. Janzen, D. Knauss, S. Hait, B. Limoges, and M. Hutchinson, “Fundamental solution and single-chain properties of polylactides,” *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 43, pp. 3100–3111, Oct. 2005, doi: 10.1002/polb.20577.
- [180] S. A. Khan, S. B. Khan, L. U. Khan, A. Farooq, K. Akhtar, and A. M. Asiri, “Fourier transform infrared spectroscopy: Fundamentals and application in functional groups and

- nanomaterials characterization,” in *Handbook of Materials Characterization*, Springer International Publishing, 2018, pp. 317–344. doi: 10.1007/978-3-319-92955-2_9.
- [181] B. Smith, *FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY Fundamentals of Second Edition*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2011.
- [182] R. M. Silverstein and et al., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley&Sons, Inc., 2005.
- [183] K. Job and J. Składzień, “The suitability of scanning electron microscopy in the evaluation of bone structure surfaces and selection of alloplastic materials for facial skeletal reconstruction,” *Otolaryngologia Polska*, vol. 75, no. 4, pp. 1–6, Dec. 2020, doi: 10.5604/01.3001.0014.6174.
- [184] W. Machnowski and H. Wrzosek, “Metody mikroskopowe w ocenie procesów wykończania wyrobów włókienniczych Evaluation of finishing processes for textile products using the microscopic methods,” *Technologia i Jakość Wyrobów*, vol. 65, pp. 4–20, 2020.
- [185] M. Birkholz, P. F. Fewster, and C. Genzel, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, 2006.
- [186] L. Cormier, J. Akira Takada, A. Parker, and K. B. Duran, “Teaching Glass Better: 10th Anniversary of the ICG Summer School , ICG033, ICG; International Commission of Glass,” 2018. [Online]. Available: www.mdpi.com/journal/entropy
- [187] G. W. Urbańczyk, *Fiber physics*. PŁ(Łódź, Poland), 2002.
- [188] tomasz Bartuś, “Analiza regresji i korelacji dwóch zmiennych,” https://home.agh.edu.pl/~bartus/index.php?action=dydaktyka&subaction=statystyka&item=regresja_i_korelacja. Dostęp: 04,09,2023
- [189] C. A. Kelly and M. J. Jenkins, “Modeling the crystallization kinetics of polymers displaying high levels of secondary crystallization,” *Polym J*, vol. 54, no. 3, pp. 249–257, Mar. 2022, doi: 10.1038/s41428-021-00581-0.
- [190] R. S. Payal and J. U. Sommer, “Crystallization of polymers under the influence of an external force field,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 13, Jul. 2021, doi: 10.3390/polym13132078.
- [191] M. C. Zhang, B. H. Guo, and J. Xu, “A review on polymer crystallization theories,” *Crystals*, vol. 7, no. 1. MDPI AG, Jan. 01, 2017. doi: 10.3390/cryst7010004.
- [192] S. Abbina and G. Du, “Zinc-catalyzed highly isoselective ring opening polymerization of rac -lactide,” *ACS Macro Lett*, vol. 3, no. 7, pp. 689–692, Jul. 2014, doi: 10.1021/mz5002959.
- [193] J. K. Lee, K. H. Lee, and B. S. Jin, “Structure development and biodegradability of uniaxially stretched poly(l-lactide),” *Eur Polym J*, vol. 37, no. 5, pp. 907–914, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00213-5](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00213-5).
- [194] D. Cohn and H. Younes, “Biodegradable PEO/PLA block copolymers,” *J Biomed Mater Res.*, vol. 22, no. 11, pp. 993–1009, 1988.
- [195] A. Larrañaga and J. R. Sarasua, “Effect of bioactive glass particles on the thermal degradation behaviour of medical polyesters,” *Polym Degrad Stab*, vol. 98, no. 3, pp. 751–758, Mar. 2013, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2012.12.015.
- [196] A. Larrañaga, A. Guay-Bégin, P. Chevallier, G. Sabbatie, J. Fernández, G. Laroche, J. Sarasua, “Grafting of a model protein on lactide and caprolactone based biodegradable films for biomedical applications,” *Biomatter*, vol. 4, p. e27979, 2014, doi: 10.4161/biom.27979.
- [197] P. E. Le Marec, L. Ferry, J. C. Quantin, J. C. Benezet, F. Bonfils, S. Guilbert, A. Bergeret, “Influence of melt processing conditions on poly(lactic acid) degradation: Molar mass distribution and crystallization. Influence of melt processing conditions on poly(lactic acid) degradation: Molar mass distribution and crystallization. Polymer Degradation and Stability Influence of melt processing conditions on poly(lactic acid) degradation: Molar mass distribution and crystallization,” vol. 110, pp. 353–363, 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.003i.
- [198] M. Yasuniwa, K. Sakamo, Y. Ono, and W. Kawahara, “Melting behavior of poly(l-lactic acid): X-ray and DSC analyses of the melting process,” *Polymer (Guildf)*, vol. 49, pp. 1943–1951, 2008, <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:138070761>

- [199] A. M. Hindeleh and D. J. Johnson, "Crystallinity and Crystallite Size Measurement in Polyamide and Polyester Fibers," *Polymer (Guildf)*, pp. 27–32, 1978.
- [200] G. Stoclet, R. Seguela, J. M. Lefebvre, and C. Rochas, "New insights on the strain-induced mesophase of poly(d, l-lactide): In situ WAXS and DSC study of the thermo-mechanical stability," *Macromolecules*, vol. 43, no. 17, pp. 7228–7237, Sep. 2010, doi: 10.1021/ma101430c.
- [201] M. Puchalski, S. Kwolek, G. Szparaga, M. Chrzanowski, and I. Krucinska, "Investigation of the influence of PLA molecular structure on the crystalline forms (α' and α) and Mechanical Properties of Wet Spinning Fibres," *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 1, 2017, doi: 10.3390/polym9010018.
- [202] E. Chmal-Fudali, D. Basińska, A. Kucharska-Jastrzębek, M. Struszczyk, M. Muzalewska, M. Wyleżół, M. Wątrobiński, J. Andrzejewski, N. Tarzyńska, K. Gzyra-Jagiela, "Effect of the Advanced Cranial and Craniofacial Implant Fabrication on Their Degradation Affinity," *Materials*, vol. 16, no. 17, p. 6070, Sep. 2023, doi: 10.3390/ma16176070.
- [203] W. Dong, B. Zou, Y. Yan, P. Ma, and M. Chen, "Effect of chain-extendors on the properties and hydrolytic degradation behavior of the poly(lactide)/ poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends," *Int J Mol Sci*, vol. 14, no. 10, pp. 20189–20203, Oct. 2013, doi: 10.3390/ijms141020189.
- [204] R. Vaid, E. Yildirim, M. A. Pasquinelli, and M. W. King, "Hydrolytic degradation of polylactic acid fibers as a function of ph and exposure time," *Molecules*, vol. 26, no. 24, Dec. 2021, doi: 10.3390/molecules26247554.
- [205] W. Dong, B. Zou, Y. Yan, P. Ma, and M. Chen, "Effect of chain-extendors on the properties and hydrolytic degradation behavior of the poly(lactide)/ poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends," *Int J Mol Sci*, vol. 14, no. 10, pp. 20189–20203, Oct. 2013, doi: 10.3390/ijms141020189.
- [206] L. Santonja-Blasco, A. Ribes-Greus, and R. G. Alamo, "Comparative thermal, biological and photodegradation kinetics of polylactide and effect on crystallization rates," *Polym Degrad Stab*, vol. 98, no. 3, pp. 771–784, 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.012.
- [207] W. Limsukon, M. Rubino, M. Rabnawaz, L. T. Lim, and R. Auras, "Hydrolytic degradation of poly(lactic acid): Unraveling correlations between temperature and the three phase structures," *Polym Degrad Stab*, vol. 217, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110537.
- [208] A. Chamas, H. Moon, J. Zheng, Y. Qiu, T. Tabassum, J. Jang, M. Abu-Omar, S. Scott, S. Suh, "Degradation Rates of Plastics in the Environment," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 8, no. 9, pp. 3494–3511, Mar. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b06635.
- [209] A. Leroy, S. Ribeiro, C. Grossiord, A. Alves, R. Vestberg, V. Salles, C. Brunon, K. Gritsch, B. Grosogeat, Y. Bayon, "FTIR microscopy contribution for comprehension of degradation mechanisms in PLA-based implantable medical devices," *J Mater Sci Mater Med*, vol. 28, no. 6, Jun. 2017, doi: 10.1007/s10856-017-5894-7.
- [210] P. Miros-Kudra, K. Gzyra-Jagiela, and M. Kudra, "Physicochemical assessment of the biodegradability of agricultural nonwovens made of PLA," *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, vol. 29, no. 1, pp. 26–34, 2021, doi: 10.5604/01.3001.0014.2398.
- [211] A. Gutowska, J. Jóźwicka, S. Sobczak, W. Tomaszewski, K. Sulak, P. Miros, M. Owczarek, M. Szalczyńska, D. Ciechańska, I. Krucińska, "In-Compost Biodegradation of PLA Nonwovens," *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, vol. 22, no. 5 pp. 99–106 2014.
- [212] I. Velghe, B. Buffel, V. Vandeginste, W. Thielemans, and F. Desplentere, "Review on the Degradation of Poly(lactic acid) during Melt Processing," *Polymers*, vol. 15, no. 9. MDPI, May 01, 2023. doi: 10.3390/polym15092047.
- [213] Á. D. Virág, C. Tóth, and K. Molnár, "Photodegradation of polylactic acid: Characterisation of glassy and melt behaviour as a function of molecular weight," *Int J Biol Macromol*, vol. 252, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.126336.
- [214] D. Kosmalska, K. Janczak, A. Raszowska-Kaczor, A. Stasiak, and T. Ligor, "Polylactide as a Substitute for Conventional Polymers—Biopolymer Processing under Varying Extrusion Conditions," *Environments - MDPI*, vol. 9, no. 5, May 2022, doi: 10.3390/environments9050057.

- [215] J. Dreier, C. Brütting, H. Ruckdäschel, V. Altstädt, and C. Bonten, “Investigation of the thermal and hydrolytic degradation of polylactide during autoclave foaming,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 16, Aug. 2021, doi: 10.3390/polym13162624.
- [216] A. G. Morozov, D.A. Razborov, T.A. Egiazaryan, M. A.Baten'kin, D. Y. Aleynik, M.N. Egorikhia, Y.P. Rubtsova, I.N. Charikova, S.A. Chesnokov, I.L. Feushkin “In Vitro Study of Degradation Behavior, Cytotoxicity, and Cell Adhesion of the Atactic Polylactic Acid for Biomedical Purposes,” *J Polym Environ*, vol. 28, no. 10, pp. 2652–2660, Oct. 2020, doi: 10.1007/s10924-020-01803-x.
- [217] A. Kulkarni, J. Reiche, and A. Lendlein, “Hydrolytic degradation of poly(rac-lactide) and poly[(rac-lactide)-co- glycolide] at the air-water interface,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 39, no. 9, pp. 740–746, Sep. 2007, doi: 10.1002/sia.2580.
- [218] B. Kost, M. Basko, M. Bednarek, M. Socka, B. Kopka, G. Łapienis, T.Biela, P. Kubisa, M. Brzeziński, “The influence of the functional end groups on the properties of polylactide-based materials,” *Progress in Polymer Science*, vol. 130. Elsevier Ltd, Jul. 01, 2022. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2022.101556.
- [219] F. Codari, S. Lazzari, M. Soos, G. Storti, M. Morbidelli, and D. Moscatelli, “Kinetics of the hydrolytic degradation of poly(lactic acid),” *Polym Degrad Stab*, vol. 97, no. 11, pp. 2460–2466, 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.026.

6. Spis schematów

Schemat 1. Podział teorii plastyfikacji polimerów	20
Schemat 2. Mechanizm działania plastyfikatora	22
Schemat 3. Teoria wolnej objętości	22
Schemat 4. Schemat procesu formowania włókien metodą stopową	29
Schemat 5. Przykładowe czynniki wpływu na degradację polimerów	33
Schemat 6. Proces modyfikacji poli(kwasu mlekowego)	64
Schemat 7. Mechanizm polikondensacji	65
Schemat 8. Proces otrzymywania włókna metodą przędzenia ze stopu	67

7. Spis równań

Równanie 1. Wzór na stopień krystaliczności	57
Równanie 2. Równanie reakcji Karla-Fischera	63
Równanie 3. Reakcja utleniania jodku	63
Równanie 4. Wzór do obliczania fazy krystalicznej i mezomorficznej	124
Równanie 5. Wzór do obliczenia rozmiaru krystalitów prostopadłych	124

8. Spis tabel

Tabela 1. Wybrane literaturowe plastyfikatory PLA	25
Tabela 2. Mikroorganizmy i enzymy degradujące PLA.....	38
Tabela 3. Właściwości zastosowanego polimeru	53
Tabela 4. Zastosowane modyfikatory.....	53
Tabela 5. Wzory strukturalne modyfikatorów	54
Tabela 6. Charakterystyka zsyntetyzowanych kopoliestrów	66
Tabela 7. Parametry procesu przędzenia	68
Tabela 8. Parametry procesu rozciągania	69
Tabela 9. Wartości współczynników funkcji liniowych $f(C_p)$	78
Tabela 10. Parametry termiczne modyfikowanych regranulatów.....	79
Tabela 11. Wartości współczynników determinacji dla funkcji liniowych $f(C_p)$	83
Tabela 12. Parametry molekularne modyfikowanych regranulatów.....	84
Tabela 13. Parametry termiczne modyfikowanych blend	89
Tabela 14. Parametry molekularne blend	89
Tabela 15. Analiza termiczna modyfikowanych włókien z I ogrzewania.....	92
Tabela 16. Parametry molekularne modyfikowanych włókien	96
Tabela 17. Parametry fizyko-mechaniczne modyfikowanych włókien.....	97
Tabela 18. Zdjęcia SEM modyfikowanych włókien	99
Tabela 19. Wartości statystyczne średnicy elementarnych włókien	102
Tabela 20. Wartości statystyczne testu Shapiro-Wilka.....	103
Tabela 21. Parametry ekstraktu wodnego z włókien.....	109
Tabela 22. Zawartość modyfikatora w badanych próbach	117
Tabela 23. Intensywność pasm w czasie hydrolizy in vitro	131
Tabela 24. Parametry molekularne prób w czasie procesu hydrolizy.....	140

Tabela 25. Wzory wykresy funkcji w zależności od rzędowości funkcji	146
Tabela 26. Parametry badanych prób w czasie hydrolizy	154
Tabela 27. Dokumentacja fotograficzna prób po hydrolizie	155
Tabela 28. Dokumentacja fotograficzna prób po biodegradacji.....	159
Tabela 29. Parametry molekularne prób w czasie procesu biodegradacji	162
Tabela 30. Parametry badanych prób w czasie biodegradacji.....	175
Tabela 31. Zmiana wartości absorbancji dla wybranych długości fali w czasie biodegradacji	187

9. Spis rysunków

Rysunek 1. Dane ekonomiczne rynku biotworzyw	7
Rysunek 2. Podział polimerów biodegradowalnych wg. pochodzeni	11
Rysunek 3. Podział biopolimerów ze względu na pochodzenie i podatność na biodegradację	12
Rysunek 4. Źródła kwasu mlekowego.....	15
Rysunek 5. Formy kwasu mlekowego w zależności od źródła pochodzenia	16
Rysunek 6. Schemat syntezy polilaktydu różnymi metodami	17
Rysunek 7. Rodzaje faz supramolekularnych w polimerze	18
Rysunek 8. Przemiany fazowe w polimerach	18
Rysunek 9. Wykres rozkładu mas molowych.....	19
Rysunek 10. Orientacja molekuł polimeru wzdłuż linii kapilary przędzalniczej	30
Rysunek 11. Mechanizm hydrolizy PLA	35
Rysunek 12. Erozja powierzchniowa (A) i objętościowa (B)	36
Rysunek 13. Mechanizm biodegradacji.....	37
Rysunek 14. Mechanizm działania proteazy k.....	40
Rysunek 15. Penetracja przez cząsteczki wody struktury polimeru	42
Rysunek 16. Zmiany parametrów i właściwości w czasie procesu degradacji	43
Rysunek 17. Wpływ modyfikatorów na temperaturę zeszklenia.....	72
Rysunek 18. Wpływ modyfikatorów na masowy współczynnik płynięcia stopu.....	72
Rysunek 19. Wpływ modyfikatorów na wartość wydłużenia przy zerwaniu.....	73
Rysunek 20. Wpływ modyfikatorów na wartość modułu Younga	73
Rysunek 21. Wykres zależności MFR od stężenia modyfikatorów	75
Rysunek 22. Wykres zależności MFR od stężenia modyfikatora-TEC	76
Rysunek 23. Wykres zależności MFR od stężenia modyfikatora-TBC	76
Rysunek 24. Wykres zależności MFR od stężenia modyfikatora-ADO	77

Rysunek 25. Wykres zależności współczynnik a MFR od stężenia modyfikatora-SDO.....	77
Rysunek 26. Zależność temperatury zeszklenia od zawartości modyfikatora dla otrzymanych regranulatów	80
Rysunek 27. Wykres zależności wartości temperatury zeszklenia PLA od stężenia modyfikatora-TEC	81
Rysunek 28. Wykres zależności wartości temperatury zeszklenia PLA od stężenia modyfikatora-TBC	81
Rysunek 29. Wykres zależności wartości temperatury zeszklenia od stężenia modyfikatora-ADO	82
Rysunek 30. Wykres zależności wartości temperatury zeszklenia od stężenia modyfikatora-SDO.....	82
Rysunek 31. Rozkład mas molowych PLA modyfikowanego -TEC.....	85
Rysunek 32. Rozkład mas molowych modyfikowanych regranulatów-TBC	85
Rysunek 33. Rozkład mas molowych modyfikowanych regranulatów-ADO.....	86
Rysunek 34. Rozkład mas molowych modyfikowanych regranulatów-SDO	86
Rysunek 35. Wyniki analizy współczynnika MFR po modyfikacji	88
Rysunek 36. Zależność temperatury zeszklenia od zawartości modyfikatora	88
Rysunek 37. Rozkład mas molowych modyfikowanych bioregranulatów z IBPE	90
Rysunek 38. Rozkład mas molowych modyfikowanych bioregranulatów z oligoIBPE	90
Rysunek 39. Wartości temperatury zeszklenia dla bioregranulatów i włókien	93
Rysunek 40. Wartość stopnia krysztaliczności dla włókien	93
Rysunek 41. Średnica włókien elementarnych	101
Rysunek 42. Wykres normalności i histogram rozkładu dla bazowego włókna PLA	104
Rysunek 43. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 5% wag. TEC Rc-2,80	104
Rysunek 44. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 5% wag. TEC Rc-3,28	104

Rysunek 45. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 7% wag. TEC Rc-2,80.....	105
Rysunek 46. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 7% wag. TEC Rc-3,28.....	105
Rysunek 47. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 5% wag. ADO Rc-2,80.....	105
Rysunek 48. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 5% wag. ADO Rc-3,28.....	106
Rysunek 49. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 7% wag. ADO Rc-2,80.....	106
Rysunek 50. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 7% wag. ADO Rc-3,28.....	106
Rysunek 51. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 5% wag. IBPE Rc-2,80.....	107
Rysunek 52. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 5% wag. IBPE Rc-3,28.....	107
Rysunek 53. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 10% wag. oligoIBPE Rc-2,80.....	107
Rysunek 54. Wykres normalności i histogram rozkładu dla modyfikowanych włókien - 10% wag. oligoIBPE Rc-3,28.....	108
Rysunek 55. Widmo UV-VIS w zakresie 220- 360 nm dla ekstraktu z włókna bazowego PLA Rc-3,35	111
Rysunek 56. Widma UV-VIS w zakresie 220- 360 nm dla ekstraktu z włókna modyfikowanego 5% wag. TEC	111
Rysunek 57. Widma UV-VIS w zakresie 220- 360 nm dla ekstraktu z włókna modyfikowanego 7% wag. TEC	112
Rysunek 58. Widma UV-VIS w zakresie 220- 360 nm dla ekstraktu z włókna modyfikowanego 5% wag. ADO	112
Rysunek 59. Widmo UV-VIS w zakresie 220- 360 nm dla ekstraktu z włókna modyfikowanego 7% wag. ADO	113
Rysunek 60. Widma UV-VIS w zakresie 220- 360 nm dla ekstraktu z włókna modyfikowanego 10% wag. oligoIBPE	113

Rysunek 61. Widma UV-VIS w zakresie 220- 360 nm dla ekstraktu z włókna modyfikowanego 5% wag. IBPE	114
Rysunek 62. Przykładowy chromatogram GPC/SEC uzyskany dla włókien PLA z 5% wag. ADO i TEC	115
Rysunek 63. Krzywe wzorcowe dla TEC.....	116
Rysunek 64. Krzywe wzorcowe dla ADO.....	116
Rysunek 65. Widma FTIR-ATR w zakresie 3100- 2600 cm^{-1}	118
Rysunek 66. Widma FTIR-ATR w zakresie 2000- 1200 cm^{-1}	119
Rysunek 67. Widma FTIR-ATR w zakresie 1500- 600 cm^{-1}	119
Rysunek 68. Dekonwolucja pasma 1730 cm^{-1} grupy estrowej.....	120
Rysunek 69. Krzywe DSC dla włókna bazowego PLA po rozciąganiu przy Rc-3,35	121
Rysunek 70. Krzywe DSC dla włókna modyfikowanego 7% wag. ADO po rozciąganiu przy Rc-3,28	122
Rysunek 71. Krzywe DSC dla włókna modyfikowanego 7% wag. TEC po rozciąganiu przy Rc-3,28	122
Rysunek 72. Krzywe DSC dla włókna modyfikowanego 7% wag. TEC przed rozciąganiem.....	123
Rysunek 73. Profile dyfrakcji rentgenowskiej badanych włókien z dekonwolucją bazowych włókien PLA oraz zawartość kryształów i mezofaz w funkcji składu materiałów	125
Rysunek 74. Krzywa krystalizacji polimerów.....	126
Rysunek 75. Krzywa zmiany wartości pH roztworu Ringera w czasie hydrolizy dla włókien modyfikowanych TEC	129
Rysunek 76. Krzywa zmiany wartości pH roztworu Ringera w czasie hydrolizy dla włókien modyfikowanych ADO	129
Rysunek 77. Krzywa zmiany wartości pH roztworu Ringera w czasie hydrolizy dla włókien modyfikowanych IBPE i oligo IBPE.....	130
Rysunek 78. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien bazowych PLA w zakresie 4000- 500 cm^{-1}	132
Rysunek 79. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien bazowych w zakresie 2200- 500 cm^{-1}	132

Rysunek 80. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm ⁻¹	133
Rysunek 81. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 2200- 500 cm ⁻¹	133
Rysunek 82. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm ⁻¹	134
Rysunek 83. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 7%wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 2200- 500 cm ⁻¹	134
Rysunek 84. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm ⁻¹	135
Rysunek 85. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 2200- 500 cm ⁻¹	135
Rysunek 86. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm ⁻¹	136
Rysunek 87. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 2200- 500 cm ⁻¹	136
Rysunek 88. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 10% wag. oligoIBPE Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm ⁻¹	137
Rysunek 89. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 10% wag. oligoIBPE Rc-2,80 w zakresie 2200- 500 cm ⁻¹	137
Rysunek 90. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. IBPE Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm ⁻¹	138
Rysunek 91. Widma FTIR-ATR w czasie hydrolizy dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. IBPE Rc-2,80 w zakresie 2200- 500 cm ⁻¹	138
Rysunek 92. Stopień krystaliczności prób w czasie hydrolizy	139
Rysunek 93. Rozkład mas molowych w czasie hydrolizy dla włókien bazowych PLA	142
Rysunek 94. Rozkład mas molowych w czasie hydrolizy dla włókien modyfikowanych TEC	143
Rysunek 95. Rozkład mas molowych w czasie hydrolizy dla włókien modyfikowanych ADO.....	143

Rysunek 96. Rozkład mas molowych w czasie hydrolizy dla włókien modyfikowanych kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym	144
Rysunek 97. Rozkład mas molowych po 250 dniach hydrolizy dla wybranych modyfikowanych włókien	144
Rysunek 98. Rozkład mas molowych po 250 dniach hydrolizy dla wybranych modyfikowanych włókien TEC	145
Rysunek 99. Rozkład mas molowych po 250 dniach hydrolizy dla włókien modyfikowanych ADO	145
Rysunek 100. Rozkład mas molowych po 250 dniach hydrolizy dla włókien modyfikowanych kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym	146
Rysunek 101. Zależność wartości masy molowej od czasu hydrolizy dla włókien bazowych PLA Rc-3,35	147
Rysunek 102. Hydroliza włókien bazowych PLA Rc-3,35 zgodnie z reakcją I- rzędu	147
Rysunek 103. Zależność wartości masy molowej od czasu hydrolizy dla włókien modyfikowanych 5% wag. TEC o Rc-2,80 i 3,28	148
Rysunek 104. Hydroliza włókien modyfikowanych 5% TEC wag. Rc-2,80 i 3,28 zgodnie z reakcją I- rzędu	148
Rysunek 105. Zależność wartości masy molowej od czasu hydrolizy dla włókien modyfikowanych 7% wag. TEC Rc-2,80 i 3,28	149
Rysunek 106. Hydroliza włókien modyfikowanych 7% wag. TEC Rc-2,80 i 3,28 zgodnie z reakcją I- rzędu	149
Rysunek 107. Zależność wartości masy molowej od czasu hydrolizy dla włókien modyfikowanych 5% wag. ADO Rc-2,80 i 3,28	150
Rysunek 108. Hydroliza włókien modyfikowanych 5% wag. ADO Rc-2,80 i 3,28 zgodnie z reakcją I- rzędu	150
Rysunek 109. Zależność wartości masy molowej od czasu hydrolizy dla włókien modyfikowanych 7% wag. ADO Rc-2,80 i 3,28	151
Rysunek 110. Hydroliza włókien modyfikowanych 7% wag. ADO Rc-2,80 i 3,28 zgodnie z reakcją I- rzędu	151
Rysunek 111. Zależność wartości masy molowej od czasu hydrolizy dla włókien modyfikowanych 10% wag. oligo IBPE Rc-2,80 i 3,28	152

Rysunek 112. Hydroliza włókien modyfikowanych 10% wag. oligoIBPE Rc-2,80 i 3,28 zgodnie z reakcją I- rzędu.....	152
Rysunek 113. Zależność wartości masy molowej od czasu hydrolizy dla włókien modyfikowanych 10% wag. IBPE o Rc-2,80 i 3,28	153
Rysunek 114. Hydroliza włókien modyfikowanych 5% wag. IBPE Rc-2,80 i 3,28 zgodnie z reakcją I- rzędu.....	153
Rysunek 115. Ubytek masy w czasie biodegradacji dla włókien bazowych PLA Rc-3,25 i modyfikowanych 5, 7% TEC Rc-2,80	157
Rysunek 116. Ubytek masy w czasie biodegradacji dla włókien bazowych PLA Rc-3,25 i modyfikowanych 5, 7% ADO Rc-2,80	158
Rysunek 117. Ubytek masy w czasie biodegradacji dla włókien bazowych PLA Rc-3,25 i modyfikowanych 5 % IBPE i 10% oligoIBPE Rc-2,80	158
Rysunek 118. Rozkład mas molowych w czasie biodegradacji dla włókien bazowych PLA Rc-3,35	163
Rysunek 119. Rozkład mas molowych w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. TEC Rc-2,80	163
Rysunek 120. Rozkład mas molowych w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. TEC Rc-2,80	164
Rysunek 121. Rozkład mas molowych w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. ADO Rc-2,80	164
Rysunek 122. Rozkład mas molowych w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. ADO Rc-2,80	165
Rysunek 123. Rozkład mas molowych w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 10% wag. oligoIBPE Rc-2,80	165
Rysunek 124. Rozkład mas molowych w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. IBPE Rc-2,80	166
Rysunek 125. Rozkład mas molowych w czasie biodegradacji dla wybranych prób po 28 dniach biodegradacji Rc-2,80	166
Rysunek 126. Rozkład mas molowych w czasie biodegradacji dla wybranych prób po 140 dniach biodegradacji.....	167
Rysunek 127. Zależność wartości masy molowej od czasu biodegradacji dla włókien bazowych PLA Rc-3,35.....	168

Rysunek 128. Biodegradacja włókien bazowych PLA Rc-3,35 zgodnie z reakcją I- rzędu	168
Rysunek 129. Zależność wartości masy molowej od czasu biodegradacji dla włókien modyfikowanych 5% wag. TEC Rc-2,80.....	169
Rysunek 130. Biodegradacja włókien PLA+5% wag. TEC Rc-2,80 zgodnie z reakcją II-rzędu.....	169
Rysunek 131. Zależność wartości masy molowej od czasu biodegradacji dla włókien modyfikowanych 7% wag. TEC Rc-2,80.....	170
Rysunek 132. Biodegradacja włókien PLA+7% wag. TEC Rc-2,80 zgodnie z reakcją II-rzędu.....	170
Rysunek 133. Zależność wartości masy molowej od czasu biodegradacji dla włókien modyfikowanych 5% wag. ADO Rc-2,80.....	171
Rysunek 134. Biodegradacja włókien PLA+5% wag. ADO Rc-2,80 zgodnie z reakcją II- rzędu.....	171
Rysunek 135. Zależność wartości masy molowej od czasu biodegradacji dla włókien modyfikowanych 7% wag. ADO Rc-2,80.....	172
Rysunek 136. Biodegradacja włókien PLA+7% wag. ADO Rc-2,80 zgodnie z reakcją II- rzędu.....	172
Rysunek 137. Zależność wartości masy molowej od czasu biodegradacji dla włókien modyfikowanych 10% wag. oligoIBPE Rc-2,80.....	173
Rysunek 138. Biodegradacja włókien PLA+10% wag. oligoIBPE Rc-2,80 zgodnie z reakcją II- rzędu	173
Rysunek 139. Zależność wartości masy molowej od czasu biodegradacji dla włókien modyfikowanych 5% wag. IBPE Rc-2,80.....	174
Rysunek 140. Biodegradacja włókien PLA+5% wag. IBPE Rc-2,80 zgodnie z reakcją II- rzędu.....	174
Rysunek 141. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien bazowych w zakresie 4000- 500 cm ⁻¹	175
Rysunek 142. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien bazowych w zakresie 4000- 2400 cm ⁻¹	176
Rysunek 143. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien bazowych w zakresie 2000- 500 cm ⁻¹	176

Rysunek 144. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm ⁻¹	177
Rysunek 145. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 4000- 2500 cm ⁻¹	177
Rysunek 146. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 1800- 500 cm ⁻¹	178
Rysunek 147. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm ⁻¹	178
Rysunek 148. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 4000- 2100 cm ⁻¹	179
Rysunek 149. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. TEC Rc-2,80 w zakresie 2400- 500 cm ⁻¹	179
Rysunek 150. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm ⁻¹	180
Rysunek 151. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 4000- 2400 cm ⁻¹	180
Rysunek 152. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 1900- 500 cm ⁻¹	181
Rysunek 153. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm ⁻¹	181
Rysunek 154. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 4000- 2400 cm ⁻¹	182
Rysunek 155. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 7% wag. ADO Rc-2,80 w zakresie 1700-500 cm ⁻¹	182
Rysunek 156. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 10% wag. oligoIBPE Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm ⁻¹	183
Rysunek 157. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 10% wag. oligoIBPE Rc-2,80 w zakresie 4000- 2600 cm ⁻¹	183
Rysunek 158. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 10% wag. oligoIBPE Rc-2,80 w zakresie 1800- 500 cm ⁻¹	184
Rysunek 159. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. IBPE Rc-2,80 w zakresie 4000- 500 cm ⁻¹	184

Rysunek 160. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. IBPE Rc-2,80 w zakresie 4000- 2600 cm ⁻¹	185
Rysunek 161. Widma FTIR-ATR w czasie biodegradacji dla włókien PLA modyfikowanych 5% wag. IBPE Rc-2,80 w zakresie 2000- 500 cm ⁻¹	185
Rysunek 162. Mechaniz hydrolizy wiązania estowego	188

10. Zestawienie dokonań naukowych w trakcie studiów doktoranckich

PUBLIKACJE

1. Owczarek M, Szkopiecka M, Jagodzińska S, Dymel M, Kudra M, **Gzyra-Jagiela K**, Miros-Kudra P. Biodegradable Nonwoven of an Aliphatic-Aromatic Copolyester with an Active Cosmetic Layer. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 2019; 27, 6(138): 102-109. doi: 10.5604/01.3001.0013.4475
2. **Gzyra-Jagiela K**, Pęczek B, Wiśniewska-Wrona M, Gutowska N. *Physicochemical Properties of Chitosan and its Degradation Products. Chitin and Chitosan: Properties and Applications* John Wiley & Sons Ltd; 2020; 29. doi:10.1002/9781119450467.ch3
3. **Gzyra-Jagiela K.**, Owczarek M, Szkopiecka M, Jagodzińska S, Dymel M, Kudra Miros P, Kudra M. Biodegradable nonwoven activated polyester with chitosan: potential application in the cosmetic industry. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*, Volume XXV, 2020 doi: 10.15259/PCACD.25.007
4. Miros-Kudra P, **Gzyra-Jagiela K**, Kudra M. Zarządzanie recyklingiem odpadami opakowaniowymi w Polsce. *Recykling- zło konieczne czy ratunek dla świata? Przedsiębiorczość i Zarządzanie* 2020; 21;1:85-100. ISSN 2543-8190.
5. **Gzyra-Jagiela K**, Miros-Kudra P, Kopania E. Papier kontra pozostałe surowce-recykling opakowań w Polsce. *Przegląd Papierniczy* 76, 2020. doi: 10.15199/54.2020.7.1
6. Miros-Kudra P, **Gzyra-Jagiela K**, Kudra M. Physicochemical Assessment of the Biodegradability of Agricultural Nonwovens Made of PLA. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 2021; 29, 1(145): 26-34. doi: 10.5604/01.3001.0014.2398
7. Sikorski D, **Gzyra-Jagiela K**, Draczyński Z. The Kinetics of Chitosan Degradation in Organic Acid Solutions. *Mar. Drugs* 2021, 19(5), 236. doi:10.3390/md19050236
8. Miros-Kudra P, **Gzyra-Jagiela K**, Kudra M. Badania fizykochemiczne kompostowalnych agrowłóknin wytworzonych z polilaktydu. Wybrane problemy środowiska przyrodniczego w ujęciu naukowym. Wydawnictwo Naukowe TYGIEL 2021; 114-137. ISBN 978-83-66489-62-2.
9. **Gzyra-Jagiela K**, Sulak K, Draczyński Z, Podzimek S, Gałęcki S, Jagodzińska S, Borkowski D. Modification of Poly(lactic acid) by the Plasticization for Application in the Packaging Industry. *Polymers* 2021, 13, 3651. doi: 10.3390/polym13213651
10. Krawczyk-Walach M, **Gzyra-Jagiela K**, Milczarek A, Jóźwik-Pruska J. Characterization of Potential Pollutants from Poly(lactic acid) after the Degradation Process in Soil under Simulated Environmental Conditions. *AppliedChem* 2021, 1, 156-172. doi:10.3390/appliedchem1020012
11. Madej-Kiełbik L, **Gzyra-Jagiela K**, Jóźwik-Pruska J, Wiśniewska-Wrona M, Dymel M. Biodegradable Nonwoven Materials with Antipathogenic Layer. *Environments* 2022, 9, doi:10.3390/environments 9070079
12. **Gzyra-Jagiela K**, Sulak K, Draczyński Z, Madej-Kiełbik L, Jagodzińska S. Wpływ modyfikacji na właściwości mechaniczne PLA w zakresie niskich temperatur. *Monografia w Nowe sposoby otrzymywania i wykorzystania wybranych materiałów*

- i komponentów 2022. Kamil Maciąg, Alicja Danielewska Wydawca: Wydawnictwo Naukowe TYGIEL Lublin. ISBN 978-83-67104-42-5
13. Madej-Kiełbik L, **Gzyra-Jagiela K**, Maski ochronne na bazie polimerów przyjaznych dla środowiska. Monografia w Nowe sposoby otrzymywania i wykorzystania wybranych materiałów i komponentów 2022. Kamil Maciąg, Alicja Danielewska Wydawca: Wydawnictwo Naukowe TYGIEL Lublin. ISBN 978-83-67104-42-5
 14. **Gzyra-Jagiela K**, Sulak K, Draczyński Z, Kiełbik- Madej L, Jagodzińska S, Borkowski D. Influence of the Structure of Low Molecular Weight Esters on Poly(lactic acid) in the Plasticization Process - part 1 Fibres & Textiles in Eastern Europe 2022. doi:10.2478/ftce-2022-0027
 15. Madej-Kiełbik L, **Gzyra-Jagiela K**, Jóźwik-Pruska J, Wiśniewska-Wrona M, Dymel M. Biodegradable Nonwoven Materials with Antipathogenic Layer. *Environments* 2022; 9, doi:10.3390/environments 9070079
 16. Madej-Kiełbik L, **Gzyra-Jagiela K**, Jóźwik-Pruska J, Dziuba R, Bednarowicz A. Biopolymer Composites with Sensors for Environmental and Medical Applications. *Materials* 2022, 15, 7493,11-25. doi:10.3390/ma15217493
 17. Miros-Kudra P, Sobczak P, **Gzyra-Jagiela K**, Ciepliński, M. Removal of Zinc Ions from Aqueous Solutions with the Use of Lignin and Biomass Part II. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 2023, vol.33;2. doi:10.2478/ftce-2023-0012
 18. Chmal-Fudali E, Basińska D, Kucharska-Jastrzębek A, Struszczyk M.H, Muzalewska M, Wylezoł M, Wątrobiński M, Andrzejewski J, Tarzyńska N, **Gzyra-Jagiela K**. Effect of the Advanced Cranial and Craniofacial Implant Fabrication on Their Degradation Affinity. *Materials* 2023, 16, 6070. doi:10.3390/ma16176070
 19. Madej-Kiełbik L; Jóźwik-Pruska J, Dziuba R, **Gzyra-Jagiela K**, Tarzyńska N. The Impact of the COVID-19 Pandemic on the Amount of Plastic Waste and Alternative Materials in the Context of the Circular Economy. *Sustainability* 2024, 16, 1555. doi:10.3390/su16041555
 20. Nowakowska A; Jóźwik-Pruska J; Madej-Kiełbik L; **Gzyra-Jagiela K**. From Traditional Industry to Smart Regional Specialisation: Textile Industry Transformation in the Łódź Region. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 2024,32(1) 25-39. doi:10.2478/ftce-2024-0004
 21. **Gzyra-Jagiela K**; Sulak,K; Draczyński Z; Kęska S; Puchalski M; Madej-Kiełbik L. Influence of Low-Molecular-Weight Esters on Melt Spinning and Structure of Poly(lactic acid) Fibers. *Materials* 2024, 17, 1268. doi:10.3390/ma17061268

KONFERENCJE W FORMIE WYSTĄPIEŃ

1. **Gzyra-Jagiela K.**, Owczarek M, Szkopiecka M, Jagodzińska S, Dymel M, Kudra M, Miros-Kudra P. "Biodegradowalna włóknina z kopoliestru alifatyczno-aromatycznego z aktywną warstwą kosmetyczną", II Konferencja Innowacyjne Oblicza Włókiennictwa 2018, IBWCh
2. **Gzyra-Jagiela K.**, Owczarek M, Szkopiecka M, Jagodzińska S. Dymel M, Miros-Kudra P, Kudra M. -„Modyfikacja włókniny z kopoliestru alifatyczno-aromatycznego chitozanem oraz substancjami naturalnymi” III Ogólnopolska Konferencja Naukowa Innowacyjne Oblicza Przemysłu Włókienniczego, 5 grudnia 2019 r., Łódź
3. Madej-Kiełbik L, Sulak K, **Gzyra-Jagiela K.**, Borkowski D. „Bezpieczeństwo stosowania wyrobów medycznych na bazie polimerów- zarządzanie ryzykiem w procesie projektowania” III Ogólnopolska Konferencja „Polimery w Medycynie” 28.10.2020r. Łódź
4. **Gzyra-Jagiela K.**, Sulak K, Madej-Kiełbik L, Borkowski D. „Przetwórstwo i zastosowanie tworzyw termoplastycznych w medycynie” III Ogólnopolska Konferencja „Polimery w Medycynie” 28.10.2020r. Łódź
5. Madej-Kiełbik, **Gzyra-Jagiela K.**, Sulak K, Maciejewski G, Borkowski D. „Włókniny filtracyjne do ochrony przed patogenami wirusowymi– technologie wytwarzania” XIII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2021 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju” 25-28 marzec 2021. Lublin
6. **Gzyra-Jagiela K.**, Sulak K, Draczyński Z, Borkowski D, Madej-Kiełbik L. „Wpływ plastyfikacja na właściwości kwasu (poli-mlekowego)” XIII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2021 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju” 25-28 marzec 2021. Lublin
7. Miros-Kudra P, **Gzyra-Jagiela K.**, Kudra M. „Badania fizykochemiczne kompostowalnych agrowłóknin wytworzonych z polilaktydu” XIII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2021 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju” 25-28 marzec 2021. Lublin
8. Madej- Kiełbik L, Sulak K. **Gzyra-Jagiela K.**, Maciejewski G, Borkowski D. Ochrona układu oddechowego przed patogenami wirusowymi z wykorzystaniem materiałów włóknistych. 16.04.2021 Dzień Włókniarza Ł-IW Łódź
9. Krawczyk-Walach M, **Gzyra-Jagiela K.**, Milczarek A. „Zastosowanie różnych technik analitycznych w badaniach gleby po procesie biodegradacji PLA” 63 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego. 13-17 wrzesień. 2021 Łódź
10. Madej-Kiełbik L, **Gzyra-Jagiela K.**, Sulak K, Borkowski D. „Ekologiczna maska ochronna na bazie polimerów przyjaznych dla środowiska” III Ogólnopolska konferencja Naukowa, GOZ 25.11.2021
11. **Gzyra-Jagiela K.**, Sulak K, Draczyński Z, Madej-Kiełbik L, Jagodzińska S, Borkowski D. „Wpływ struktury małowcząsteczkowych estrów na właściwości poli(kwasu mlekowego)” III Ogólnopolska konferencja Naukowa, GOZ 25.11.2021
12. Krawczyk-Wlach M, **Gzyra-Jagiela K.**, Milczarek A. „Mikroplastik- olbrzymi problem współczesnego świata” III Ogólnopolska konferencja Naukowa, GOZ 25.11.2021

13. **Gzyra-Jagiela K**, Sulak K, Draczyński Z, Madej-Kiełbik L, Jagodzińska S. „Wpływ modyfikacji na właściwości mechaniczne PLA w zakresie niskich temperatur” XIV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2022 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju” konferencja Lublin/online 24-27 marca 2022 r.
14. Madej-Kiełbik L, Gzyra-Jagiela K. „Maska ochronna na bazie polimerów przyjaznych dla środowiska” XIV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2022 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju” konferencja Lublin/online 24-27 marca 2022 r.
15. Miros-Kudra P, Kopania E, **Gzyra-Jagiela K**, Ciepliński M. „Zastosowanie lignin i odpadów pochodzenia naturalnego w oczyszczaniu roztworów wodnych z metali ciężkich” XIV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2022 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju” konferencja Lublin/online 24-27 marca 2022 r.
16. Madej-Kiełbik L, **Gzyra-Jagiela K**. „Biodegradable nonwoven with an active layer” 1st Baltic Symposium on Polymer and (Bio)Materials Science (BioMat) From Materials Design to Advanced Structures, 22-23.09.2022 Szczecin (międzynarodowa konferencja)
17. **Gzyra-Jagiela K**, Madej-Kiełbik L, Józwik-Pruska J, Milczarek A, Cichacz P, Bednarowicz A, Zielińska D. „Polimery biodegradowalne – ocena procesu biodegradacji w aspekcie inżynierii materiałowej i środowiskowej” Krajowa Konferencja EkoBioTox Znaczenie ekotoksykologii, bioindykacji, biodegradacji w identyfikacji i rozwiązywaniu problemów środowiskowych w dobie antropocenu i zmiany klimatu od skali molekularnej do krajobrazowej. 19-21.04.2023 Łódź e-ISBN 978-83-8331-193-7
18. Madej-Kiełbik L, **Gzyra-Jagiela K**, Wiśniewska-Wrona M, Dymel M, Józwik-Pruska J. „Biodegradowalna włóknina do zadań specjalnych” Krajowa Konferencja EkoBioTox Znaczenie ekotoksykologii, bioindykacji, biodegradacji w identyfikacji i rozwiązywaniu problemów środowiskowych w dobie antropocenu i zmiany klimatu od skali molekularnej do krajobrazowej. 19-21.04.2023 Łódź e-ISBN 978-83-8331-193-7
19. Bednarowicz A, **Gzyra-Jagiela K**, Madej-Kiełbik L, Majchrzak S, Zielińska D, Czarnecki P, Cichacz P, Jagodzińska S. „Degradacja hydrolityczna włóknin z biopolimerów” IV Ogólnopolska Konferencja Naukowa Polimery w Medycynie; Łódź, 23-24.05.2023.
20. Zielińska D, **Gzyra-Jagiela K**, Madej-Kiełbik L, Bednarowicz A, Cichacz P, Kęska S. „Badania przyspieszonego starzenia włóknin na bazie biopolimerów. IV Ogólnopolska Konferencja Naukowa Polimery w Medycynie; Łódź, 23-24.05.2023.
21. **Gzyra-Jagiela K**, Guzińska K, Majchrzak S, Dymel M, Madej-Kiełbik L, Kaźmierczak D. “Probiotic modified textiles” InnovaTex 2023 Conference - Innovative aspects of the textile industry - November 22nd to 24th, 2023
22. **Gzyra-Jagiela K**, Guzińska K, Majchrzak S, Dymel M, Madej-Kiełbik L, Kazimierska D, „Włókniny modyfikowane probiotykami.” X Ogólnopolskie sympozjum Biomedyczne Eskulap, 2.12.2023r.

23. **Gzyra-Jagiela K**, Madej-Kiełbki L, Bednarowicz A, Zielińska D, Jóźwik-Pruska J. „Degradacja biopolimerów- analiza strukturalna” MIEDZYNARODOWE BRANŻOWE TARGI PRZEMYSŁU TWORZYW SZTUCZNYCH 6-7.02.24r. Warszawa
24. Madej-Kiełbik L, **Gzyra-Jagiela K**, Zielińska D, Jóźwik-Pruska J. Wybrane biopolimery i wytworzone na ich bazie materiały przyjazne dla środowiska. II Krajowa Konferencja EkoBioTox Łódź, 24-26 kwietnia, 2024r.
25. Madej-Kiełbik L, **Gzyra-Jagiela K**, Wiśniewska-Wrona M, Dymel M. Materiał kompozytowy o właściwościach antybakteryjnych do zastosowań medycznych. V Ogólnopolska Konferencja Polimery w Medycynie 21.05.24r.

KONFERENCJE W FORMIE POSTERÓW

1. **Gzyra-Jagiela K**, Gutowska N, Krawczyk-Walach M, Milczarek A, Kęska A. „Fizykochemiczne właściwości chitozanu i produktów degradacji chitozanu” II Konferencja Innowacyjne Oblicza Włókiennictwa 2018, IBWCh, Łódź
2. **Gzyra-Jagiela K**, Dymel M, Owczarek M, Szkopiecka M, Jagodzińska S, Kudra M, Miros-Kudra P. „The synthetic nonwoven activated chitosan” Toruń 25-27.09.2019 XXIV Conference of Polish Chitin Society „NEW ASPECTS ON CHEMISTRY AND APPLICATION OF CHITIN AND ITS DERIVATIVES
3. **Gzyra-Jagiela K**, Draczyński Z, Sulak K, Gutowska N, Cichacz, Podzimek S. „Analiza strukturalna foli PLA modyfikowanej alkoholem dihydroksylowym” II Ogólnopolska Konferencja Naukowa “Gospodarka o obiegu Zamkniętym” 6-7 11. 2019, IBWCh, Łódź
4. **Gzyra-Jagiela K**, Gutowska N, Krawczyk-Walach M, Kęska A, Milczarek A, Owczarek M. „Stabilności molekularna kwasu hialuronowego” II Ogólnopolska Konferencja Naukowa “Gospodarka o obiegu Zamkniętym” 6-7 11. 2019, IBWCh, Łódź
5. Krawczyk- Walach M, Gutowska N, Milczarek A, **Gzyra-Jagiela K**, Kęska A, Rosłonek A. „Dyrektywa Plastikowa -Nowe regulacje prawne dotyczące tworzyw sztucznych” , II Ogólnopolska Konferencja Naukowa “Gospodarka o obiegu Zamkniętym” 6-7 11. 2019, IBWCh, Łódź
6. Rosłonek A, Gutowska N, Milczarek A, Krawczyk-Walach M, **Gzyra-Jagiela K**, Olszewska A. „Konopie w przemyśle włókienniczym” III Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Innowacyjne Oblicza Włókiennictwa” 5.12 2019, IBWCh, Łódź
7. Borkowski D, Sulak K, **Gzyra-Jagiela K**, Madej-Kiełbik L, Szkopiecka M, Maciejwski G, Gałęcki S, Kęska S. „Biotowrzywa w medycynie- nowoczesne rozwiązanie „zielonej,, technologii” III Ogólnopolska Konferencja „Polimery w Medycynie” 28.10.2020r. Łódź
8. Krawczyk-Walach M, Milczarek A, **Gzyra-Jagiela K**. „Nie wyrzucaj-wykorzystaj czyli recykling w modzie” IV Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Innowacyjne Oblicza Włókiennictwa” 10 czerwiec 2021,Ł-IBWCh Łódź

9. Krawczyk-Walach M, Gzyra-Jagiela K, Milczarek A. „PLA – biodegradowalna alternatywa dla tworzyw sztucznych” 63 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego. 13-17 wrzesień. 2021 Łódź
10. Madej-Kielbik L, **Gzyra-Jagiela K**, Sulak K, Wiśniewska-Wrona M, Owczarek M, Dymel M. “Biodegradable nonwoven with an active layer based on chitosan” XXVI Conference of Polish Chitin Society. „NEW ASPECTS ON CHEMISTRY AND APPLICATION OF CHITIN AND ITS DERIVATIVES” 23 –24 Wrzesień 2021
11. Wiśniewska-Wrona M, Jóźwik-Pruska J, **Gzyra-Jagiela K**. „Functional chitosan-based indicator dressings to signal wound infection” 4th International EPNOE Junior Scientist Meeting, 03-04.02.2021
12. Madej-Kielbik L, **Gzyra-Jagiela K**, Sulak K, Wiśniewska-Wrona M, Owczarek M, Dymel M. „Włóknina z warstwą aktywną o właściwościach antybakteryjnych na bazie biopolimerów”III Ogólnopolska konferencja Naukowa, GOZ 25.11.2021
13. Miros-Kudra P, Kopania E, **Gzyra-Jagiela K**, Sobczak P. „Zastosowanie ligniny i odpadów biomasowych w oczyszczaniu wody z jonów metali” III Ogólnopolska konferencja Naukowa, GOZ 25.11.2021
14. Krawczyk-Walach M, **Gzyra-Jagiela K**, Milczarek A. „Badanie gleby po procesie biodegradacji PLA z zastosowaniem wybranych technik chromatograficznych (GC/MS, Py-GC/MS, GPC/SEC).”III Ogólnopolska konferencja Naukowa, GOZ 25.11.2021
15. **Gzyra-Jagiela K**, Madej-Kielbik L, Sulak K, Draczyński Z. “Poly(lactic acid) fibres modified by low-molecular-weight esters” 1st Baltic Symposium on Polymer and (Bio)Materials Science (BioMat) From Materials Design to Advanced Structures, 22-23.09.2022 Szczecin (międzynarodowa konferencja)
16. Madej-Kielbik L, Bednarowicz A, **Gzyra-Jagiela K**, Majchrzak S, Zielińska D. „Włókniste elementy biodegradowalne modyfikowane cytrynianem trietylu ”Krajowa Konferencja EkoBioTox Znaczenie ekotoksykologii, bioindykacji, biodegradacji w identyfikacji i rozwiązywaniu problemów środowiskowych w dobie antropocenu i zmiany klimatu od skali molekularnej do krajobrazowej. 19-21.04.2023 Łódź e-ISBN 978-83-8331-193-7
17. **Gzyra-Jagiela K**, Bednarowicz A, Madej-kielbik L, Majchrzak S, Zielińska D „Biomateriały z poli(kwasu mlekowego) o strukturze porowatej” IV Ogólnopolska Konferencja Naukowa Polimery w Medycynie; Łódź, 23-24.05.2023.
18. Sulak K, **Gzyra-Jagiela K**, Borkowski D, Czarnecki P, Kęska S, Gałęcki S. „Wpływ plastyfikacji polilaktydu na jego właściwości mechaniczne w zakresie niskich temperatur” VIII Konferencja Naukowa Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2023 Międzyzdroje 24-26.06.2023
19. Wiśniewska-Wrona M, Piekarska K, Wojtala A, Warzala M, Pietruszka A, Madej-Kielbik L, Sikora M, **Gzyra-Jagiela K**, Sulak K, Adamiec W, Cichacz P, Wiecek P. „Development of thermoplastic chitosan enriched with unique biomodifiers intended for processing by extrusion”. XXVIII Conference of Polish Chitin Society, Gdańsk, September 25-27th 2023

20. Zielińska D, **Gzyra-Jagiela K**, Cichacz P, Madej-Kiełbik L, Sulak K, Draczyński Z. “DEGRADATION OF MODIFIED POLYLATIDE FIBRES” InnovaTex 2023 Conference - Innovative aspects of the textile industry - November 22nd to 24th, 2023
21. Gzyra- Jagiela K, Jóźwik-Pruska J, Madej-Kiełbik L. Biopolimery i polimery biodegradowalne w przemyśle kosmetycznym. Zrównoważony rozwój w obszarze kosmetyków i detergentów. 12.04.24r. Kędzierzyn-Koźle
22. **Gzyra-Jagiela K**, Kopyciński B, Słabęcka N, Zielińska D, Bednarowicz A, Duda A. Biopolimerowa matryca z ekstraktami z *Vaccinium myrtillus* i *Sambucus nigra*” II Krajowa Konferencja EkoBioTox Łódź, 24-26 kwietnia, 2024
23. Śniarowski P, Kozłowski M, **Gzyra-Jagiela K**, Bednarowicz A, Czarnecki P, Cichacz P. Chemiczno- termiczna modyfikacja włókniny spun-bonded z Bioplastu. V Ogólnopolska Konferencja Polimery w Medycynie 21.05.24r.
24. Bednarowicz A, **Gzyra-Jagiela K**, Kopyciński B, Zielińska D, Duda A, Tarzyńska N, Madej-Kiełbik L, Czarnecki P. Modyfikacja włókniny z pbs ekstraktami z *Vaccinium myrtillus* i *Sambucus nigra*. V Ogólnopolska Konferencja Polimery w Medycynie 21.05.24r.

PATENTY

1. P.441968 Kompozytowy materiał filtracyjny skonfigurowany do stosowania z tekstylną maską ochronną na twarz. 2022-08-08
2. P.444411 Sposób wytwarzania biodegradowlanej włókniny spun-bonded z aktywną warstwą antypatogenową. 2023-04-14
3. Włókna z polilaktydu wytwarzane metodą stopową, o przyspieszonej biodegradowalności i polepszonych właściwościach wytrzymałościowych oraz sposób ich wytwarzania" zgłoszenie nr P. 447047.

SKOLENIA I STARZE

1. Next Generation Strategies and Insights on Large Molecule Charakterization, Zabrze 28-29.05.2019
2. Staż zagraniczny w ramach programu PROM – Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej finansowanego przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej w 2019r. Czechy Synpo
3. Szkolenie dla audytorów wewnętrznych w oparciu o wytyczne dotyczące systemów zarządzania zgodnie z norma PN-EN ISO 19011:2018-08 Łódź 4.02.2019
4. Analiza wyników badań laboratoryjnych z zastosowaniem metod statystycznych-warsztaty komputerowe. MSEdu 14-15.11.2019r. Łódź
5. Analiza wielopierwiastkowa, spektroskopia molekularna i techniki przygotowania próbek, Perlan 22.11.2019r. Warszawa
6. Udział w szkoleniu " Zapewnienie kontroli jakości badań, analiza wyników planowanych ocen metod, kompetencji personelu oraz zleconych badań" -Ł-IBWCh 09.01.2020
7. Szkolenie z zarządzania projektami B+R „Cykl życia projektu. Drzewo problemów/formowanie celów projektu” 17-18.02.2020, Łódź
8. Workshop- EPNOE “Modern analytical approaches in biopolymer characterization”, BOKU Vienna, UFT Tulln, 26-27.02.2020, Austria.
9. Szkolenie z zarządzania projektami „PRINCE2 Foundation 6th edition” 5-7.10.2020 online
10. Szkolenie z zarządzania projektami „PRINCE2 Practitioner 6th edition” 8-9.10.2020 online
11. Udział w II edycji wirtualnych warsztatów na temat : "Spektroskopii w przemyśle polimerowym" organizowanego przez firmę MS Spectrum 18.11.2020
12. Udział w cyklu wykładów w ramach webinarium „Bioplastik – nowoczesny materiał dla ochrony środowiska lądowego i morskiego w Europie” organizowanego przez ProAkademia 08.12.20
13. Udział w szkoleniu on-line przeprowadzonym przez Narodowe Centrum Nauki: Szkolenie dla wnioskodawców 16.02.2021
14. Udział w cyklu wykładów Wykłady profesorów – członków Łódzkiego Towarzystwa Naukowego dla doktorantów łódzkich uczelni z cyklu: „ Współczesny świat i jego

poznanie rezultaty badań łódzkich naukowców” w roku akademickim 2020/2021 XII edycja : „Życie w czasach pandemii.

15. Udział w seminarium firmy Technolutions „Seminaria aparaturowe dla nauki, przemysłu, inżynierii materiałowej i biomedycyny” 20.10.2021
16. Fibres and Textiles in Eastern Europe - Editorial Manager 1st training-Szkolenie dla reaktorów obszarowych czasopisma naukowego Fibres and Textiles in Eastern Europe z zakresu działania specjalistycznej platformy informatycznej do obsługi obiegu dokumentów. 6.04.22
17. Staż zagraniczny w ramach programu PROM – Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej finansowanego przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej w 2022r Finlandia UPM
18. 28.04.2022 Workshoch Knowledge Sharing and Internationalisation Opportunities in EU Research Funding
19. Cykl warsztatów | Horyzont Europa - MODUŁ IV cz.1. 12.05.22
20. EPNOE Research Roadmap 2040 launch event, 31.01.23 Udział bierny w konferencji organizowanej w Thermotechnisch Instituut, Kasteelpark Arenberg 41, Heverlee (Leuven, Belgium).
21. Polish Conference on Biocybernetics and Biomedical Engineering 2023, Łódź, 27-29. 09. 2023 r.