

Politechnika Łódzka
Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów
Instytut Włókiennictwa
oraz
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny



Rozprawa doktorska

**Zaprojektowanie oraz wytworzenie kaskadowego systemu
filtrów o selektywnej sorpcji jonów fosforanowych
i amonowych, a także metali ciężkich**

mgr inż. Dominik Borkowski

Promotor: dr hab. inż. Zbigniew Draczyński, prof. PŁ
Promotor pomocniczy: dr inż. Konrad Sulak

Łódź, 2024

Na wstępie chciałbym serdecznie podziękować mojemu Promotorowi, dr hab. inż. Zbigniewowi Draczyńskiemu, prof. PŁ, za nieocenioną pomoc, wsparcie i cenne wskazówki podczas realizacji niniejszej pracy. Jego wiedza, doświadczenie i cierpliwość były dla mnie nieocenionym źródłem inspiracji i motywacji.

Szczególne wyrazy wdzięczności kieruję również do mojego Promotora Pomocniczego, dr inż. Konrada Sulaka za jego zaangażowanie, konstruktywne uwagi oraz wsparcie merytoryczne, które znacząco przyczyniły się do ukończenia tej rozprawy.

Chciałbym również podziękować moim koleżankom, kolegom z Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny w szczególności Piotrowi, Sławkowi oraz Maćkowi, którzy w trakcie realizacji projektu wspierali mnie swoimi cennymi sugestiami i pomocą. Wasze wsparcie było dla mnie niezwykle ważne i przyczyniło się do realizacji wielu aspektów tej pracy.

Słowa podziękowania należą się także moim rodzicom, którzy zawsze byli przy mnie, dając mi wiarę w siebie oraz motywację dążenia do celu. Wasze wsparcie emocjonalne oraz ciągła pomoc na różnych etapach życia są nieocenione.

Na koniec, z całego serca dziękuję mojej Żonie, Monice, za jej bezwarunkową miłość, cierpliwość i wyrozumiałość. Dzięki Tobie mogłem skupić się na pracy, wiedząc, że zawsze mogę liczyć na Twoje wsparcie i zrozumienie.

Spis treści

WYKAZ SKRÓTÓW	8
STRESZCZENIE	12
ABSTRACT	14
I WSTĘP.....	16
II CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	18
1. Zasoby wodne na świecie oraz źródła jej zanieczyszczenia	18
1.1. Zjawisko eutrofizacji wód powierzchniowych.....	19
1.2. Zanieczyszczenia metalami ciężkimi	20
1.3. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne.....	22
2. Rodzaje oraz sposoby oczyszczania wód powierzchniowych	24
2.1. Metody chemiczne.....	24
2.2. Metody fizyczne	26
2.3. Metody biologiczne	27
3. Biodegradowalne i/lub kompostowalne polimery.....	29
3.1. Poli(kwas mlekowy) – PLA	31
3.2. Poli(bursztynian) butylenu – PBS	32
3.3. Polihydroksymaślan – PHB.....	33
3.4. Polikaprolakton – PCL	33
3.5. Termoplastyczna skrobia	34
4. Metody przetwórcze polimerów	36
4.1. Metody otrzymywania włókien	36
4.1.1. Metoda z roztworu na sucho.....	37
4.1.2. Metoda z roztworu na mokro.....	38
4.1.3. Metoda ze stopu polimeru	39
4.2. Metody otrzymywania włókien	40
4.2.1. Metoda pneumatyczna (melt blown)	40
4.2.2. Metoda elektoprzędzenia (elektrospinning)	41
4.2.3. Metoda spod filiery (spunbond)	42
4.2.4. Włókniny igłowane	43
5. Wybrane metody modyfikacji właściwości struktur włóknistych.....	45
5.1. Modyfikacje fizyczne	45
5.2. Modyfikacje chemiczne.....	47
5.3. Metody biologiczne	48
5.4. Modyfikacja nanododatkami	49
6. Modyfikatory wyrobów włóknistych	52
6.1. Sorbenty.....	52
6.1.1. Opoka	53

6.1.2.	Bentonit	54
6.1.3.	Tlenek glinu	55
6.1.4.	Węglan wapnia	56
6.1.5.	Słoma owsiana	56
6.1.6.	Słoma konopna	57
6.1.7.	Węgiel aktywny	58
6.2.	Nanomateriały o właściwościach bakteriobójczych	59
6.2.1.	Siarczek cynku	59
6.2.2.	Tlenek tytanu (IV)	61
6.2.3.	Srebro	62
III HIPOTEZA ORAZ CEL I ZAKRES PRACY BADAWCZEJ		64
IV CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA		66
1.	Charakterystyka użytych polimerów	66
1.1.	Zastosowane polimery - materiał badawczy	66
1.2.	Badania właściwości fizyko-chemicznych użytych polimerów	66
1.2.1.	Wyznaczenie wskaźnika szybkości płynięcia stopu (MFR) dla stosowanych polimerów	67
1.2.2.	Analiza właściwości termicznych użytych granulatów – skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC).....	68
1.2.3.	Analiza termogravimetryczna (TGA) charakteryzowanych polimerów	71
1.2.4.	Wyznaczanie średnich wagowych mas molowych badanych polimerów wraz z rozkładem ich mas – chromatografia żelowa (GPC/SEC).....	72
2.	Otrzymanie materiałów włóknistych	74
2.1.	Włóknina igłowana	74
2.1.1.	Otrzymanie włókniny igłowanej	74
2.1.2.	Badania właściwości fizyko-chemicznych wytworzonych włókien igłowanych	77
2.1.2.1.	Wyznaczenie wskaźnika szybkości płynięcia stopu (MFR) dla włókien igłowanych	77
2.1.2.2.	Analiza wpływu temperatur przetwórczych na zmianę masy cząsteczkowej otrzymanych włókien igłowanych – chromatografia żelowa GPC/SEC.....	78
2.1.2.3.	Analiza wpływu temperatur przetwórczych na zmianę stopnia krystalizacji otrzymanych włókien igłowanych - skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)..	79
2.1.2.4.	Badanie właściwości mechanicznych włókien igłowanych.....	81
2.1.3.	Badanie wpływu hydrolizy na właściwości włókien igłowanych.....	82
2.1.3.1.	Biodegradacja włókien igłowanych w środowisku wodnym – badanie OECD 301B.....	84
2.1.3.2.	Wpływ hydrolizy na strukturę chemiczną otrzymanych włókien igłowanych – spektroskopia w podczerwieni (FT-IR ATR)	85
2.1.3.3.	Analiza wpływu hydrolizy na zmianę stopnia krystalizacji otrzymanych włókien igłowanych - skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)	92
2.1.3.4.	Analiza morfologii struktury powierzchniowej otrzymanych włókien igłowanych – skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).....	95
2.1.3.5.	Badania pH oraz przewodności wodnych ekstraktów po procesie hydrolizy włókien igłowanych	98
2.1.3.6.	Mikroskopia optyczna wodnych ekstraktów	99

2.2.	Włóknina spunbond	102
2.2.1.	Otrzymanie włókniny typu spunbond	102
2.2.2.	Badania właściwości fizyko-chemicznych wytworzonych włóknin typuspunbond	104
2.2.2.1.	Wyznaczenie wskaźnika szybkości płynięcia stopu (MFR) dla włóknin spunbond	104
2.2.2.2.	Analiza wpływu temperatur przetwórczych na zmianę masy cząsteczkowej otrzymanych włóknin spunbond – z zastosowaniem chromatografii żelowej GPC/SEC	105
2.2.2.3.	Analiza wpływu temperatur przetwórczych na zmianę stopnia krystalizacji otrzymanych włóknin typu spunbond – z użyciem skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC)	107
2.2.2.4.	Badanie właściwości mechanicznych włóknin spunbond	109
2.2.2.5.	Analiza porowatości włóknin typu spunbond z PLA oraz PBS	110
2.2.2.6.	Wyznaczenie skuteczności filtracyjnej włóknin typu spunbond	112
2.2.3.	Badanie wpływu hydrolizy na właściwości włóknin typu spunbond	113
2.2.3.1.	Biodegradacja włóknin spunbond w środowisku wodnym – badanie OECD 301B	114
2.2.3.2.	Wpływ procesu hydrolizy na struktury chemiczne otrzymanych włóknin spunbond - spektroskopia w podczerwieni (FT-IR ATR)	115
2.2.3.3.	Analiza wpływu hydrolizy na zmianę stopnia krystalizacji otrzymanych włóknin igłowanych - skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)	122
2.2.3.4.	Badanie właściwości mechanicznych - wytrzymałość na rozdieranie włóknin typu spunbond	125
2.2.3.5.	Analiza morfologii struktury powierzchniowej otrzymanych włóknin igłowanych – skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)	126
2.2.3.6.	Badania pH oraz przewodności wodnych ekstraktów po procesie hydrolizy włóknin typu spunbond	129
2.2.3.7.	Mikroskopia optyczna wodnych ekstraktów z włóknin typu spunbond	130
3.	Modyfikacja powierzchni włóknin igłowanych	133
3.1.	Opis modyfikacji struktur włóknistych	133
3.2.	Zakres badań	134
3.2.1.	Spektroskopia w podczerwieni (FT-IR ATR)	134
3.2.2.	Analiza oddziaływania promieniowania UV na proces polimeryzacji kwasu akrylowego - spektroskopia UV-VIS	139
3.2.3.	Badanie kąta zwilżania modyfikowanych włóknin	141
3.2.4.	Badanie wartości retencji wody (WRV) modyfikowanych włóknin	143
4.	Nadanie włókninom igłowanym właściwości adsorpcyjnych – sorpcja jonów fosforanowych	144
4.1.	Użyte materiały oraz opis modyfikacji włóknin filtracyjnych	144
4.2.	Badania właściwości fizyko-chemicznych zmodyfikowanych włóknin igłowanych	145
4.2.1.	Analiza struktury chemicznej zmodyfikowanych włókien igłowanych – spektroskopia w podczerwieni (FT-IR ATR)	145
4.2.2.	Analiza morfologii struktury powierzchniowej otrzymanych adsorbentów jonów fosforanowych - skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM-EDS)	155
4.2.3.	Badanie zawartości jonów fosforu - atomowa spektrometria emisyjna (ICP-OES)	164

4.2.4. Badanie zawartości jonów fosforu w wodnym roztworze – test kuwetowy fosforanu LCK 350.....	165
4.2.5. Badania pH oraz przewodności wodnych ekstraktów po procesie adsorpcji jonów fosforu.....	167
4.2.6. Analiza trwałości sorbentów adsorbujących jony fosforu na strukturze otrzymanych włókien – wodna ekstrakcja	170
5. Nadanie włókninom igłowanym właściwości adsorpcyjnych – sorpcja jonów amonowych.....	172
5.1. Zastosowane materiały oraz opis modyfikacji włókien filtracyjnych.....	172
5.2. Badania właściwości fizyko-chemicznych zmodyfikowanych włókien igłowanych	173
5.2.1. Analiza struktury chemicznej zmodyfikowanych włókien igłowanych – spektroskopia w podczerwieni (FT-IR ATR).....	173
5.2.2. Analiza morfologii struktury powierzchniowej otrzymanych adsorbentów jonów amonowych - skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM-EDS).....	178
5.2.3. Badania oznaczania zawartości azotu amonowego w wodzie.....	187
5.2.4. Badania pH oraz przewodności wodnych ekstraktów po procesie adsorpcji jonów amonowych.....	188
5.2.5. Analiza trwałości sorbentów adsorbujących jony amonowe na strukturze otrzymanych włókien – wodna ekstrakcja	190
6. Formowanie biodegradowalnych filtrów adsorbujących metale ciężkie – sorpcja metali na przykładzie ołowiu	192
6.1. Zastosowane materiały	192
6.2. Badania właściwości fizyko-chemicznych wytworzonych układów filtracyjnych	195
6.2.1. Badanie zawartości jonów ołowiu w otrzymanych układach filtracyjnych – atomowa spektrometria emisyjna (ICP-OES)	195
6.2.2. Badanie zawartości jonów ołowiu w wodnych ekstraktach – atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA)	197
6.2.3. Badania pH oraz przewodności wodnych ekstraktów po procesie sorpcji ołowiu	202
7. Analiza właściwości bakteriobójczych włókien filtracyjnych zawierających aktywne nanocząstki ZnS, TiO₂ oraz nano-Ag	204
7.1. Użyte materiały oraz opis nadania właściwości antybakteryjnych włóknin igłowanym	204
7.2. Badania właściwości fizyko-chemicznych i biologicznych otrzymanych materiałów antybakteryjnych	205
7.2.1. Oznaczenie właściwości antybakteryjnych zmodyfikowanych włókien igłowanych – badania mikrobiologiczne.....	205
7.2.2. Analiza struktury powierzchniowej otrzymanych materiałów antybakteryjnych – skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM-EDS)	210
7.2.3. Potwierdzenie obecności modyfikatorów na powierzchni włókien igłowanych – spektroskopia Ramana.....	223
7.2.4. Analiza trwałości właściwości antybakteryjnych związków na strukturze otrzymanych włókien – wodna ekstrakcja	235
V WNIOSKI I PODSUMOWANIE	237

VI LITERATURA	244
VII SPIS RYSUNKÓW	260
VIII SPIS TABEL	276

Wykaz skrótów

A – liczba komórek w kolbach zawierających próbki badane po 1 i 24 godz. kontaktu

A₀ – pole powierzchni pod pikiem na początku polimeryzacji

AdV – adenowirusy

Al – glin

Al₂O₃ – tlenek glinu

As – arsen

ASA – (z ang. Atomic Absorption Spectroscopy) - atomowa spektrometria absorpcyjna

AstV – astrowirusy

A_t – pole powierzchni pod pikiem po czasie

C₀ – liczba komórek w kolbach bez próbki po 1 i 24 godz. inkubacji

C – węgiel

c₀ – stężenie ołowiu dla ślepej próby

C₂₆H₅₀O₄ – DEHS – dietylo-heksylo-sebacynian

Ca – wapń

CaCO₃ – węglan wapnia

Cd – kadm

CO₂ – dwutlenek węgla

Cr - chrom

Cu – miedź

CVD – (z ang. Chemical Vapour Deposition) – chemiczne osadzanie z fazy gazowej

cz.d.a – czystość substancji

DIM – diiodometan

DNA – (z ang. Deoxyribonucleic Acid) - kwas deoksyrybonukleinowy

DSC – (z ang. Differential Scanning Calorimetry) – skaningowa kalorymetria różnicowa

E – ilość cząstek za filtrem

EDS – (z ang. Energy Dispersive Spectroscopy) - spektroskopia dyspersji energii

EV - enterowirusy

Fe – żelazo

f_p – udział polimeru w badanym materiale

FT-IR ATR – (z ang. Attenuated Total Reflection) – spektrofotometria w podczerwieni

GPC/SEC – (z ang. Gel Permeation Chromatography/Size Exclusion Chromatography) – chromatografia żelowa

Gram + – Gram dodatnie

Gram - – Gram ujemne

H₂O – woda

H₂S – siarkowodór

HAV – wirus zapalenia wątroby typu A

HCl – kwas solny

HDPE – (z ang. High Density PolyEthylene) -polietylen o wysokiej gęstości

Hg – rtęć

HNO₃ - kwas azotowy

I – ilość cząstek przed filtrem

ICP-OES - (z ang. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) - atomowa spektrometria emisyjna

k – współczynnik rozszerzenia

KCl - chlorek potasu

LDPE – (z ang. Low Density Polyethylene) - polietylen o niskiej gęstości

log – logarytm

LOQ - (z ang. - Limit of Quantification) - granica oznaczalności

m₁ – masa odwirowanej wilgotnej próbki

m₂ – masa wysuszonej próbki

MFR – (z ang. Melt Flow Rate) - wskaźnik szybkości płynięcia

Mn – mangan

M_w – średnia wagowo masa cząsteczkowa

N – azot

Na₂HPO₄ –wodorofosforan sodu

nano-Ag – nanosrebro

NH₃– amoniak

NH₄⁺ – jony amonowe

NH₄OH – woda amoniakalna

Ni – nikiel

NoV – norowirusy

O – tlen

O₃– ozon

OECD SIDS – (z ang. Screening Information Data Set) – zbiór danych przesiewowych

ONZ – Organizacja Narodów Zjednoczonych

P – fosfor

P% – proces polimeryzacji

Pb – ołów

Pb(NO₃)₂ – azotan ołowiu (II)

Pb²⁺ – jony ołowiu

PBS – poli(bursztynian) butylenu

PCL – polikaprolakton

PE – polietylen

PET – politereftalan etylenu

PHB – polihydroksymaślan

PHBH – poli(3-hydroksymaślan-co-3-hydroksyheksanoan)

PHBV – poli(3-hydroksymaślan-co-3-hydroksywalerianian)

PLA – poly(kwas mlekowy), polilaktyd

PO₄-P – fosfor całkowity

PP – polipropylen

PS – polistyren

PVC – polichlorek winylu

PVD (z ang. Physical Vapour Deposition) – fizyczne osadzanie z fazy gazowej

R – krotność rozciągu

R% – skuteczność filtracyjna

R₁ lub R₂ – wartość współczynnika (pole powierzchni pasma FT-IR ATR)

RNA – (z ang. Ribonucleic Acid) - kwasy rybonukleinowe

RV – rotawirusy

Si – krzem

SiO₂ – tlenek krzemu

T_{cc} – temperatura zimnej krystalizacji

T_g – temperatura zeszklenia

TGA – (z ang. Thermogravimetric Analysis) – analiza termogravimetryczna

TiO₂ – tlenek tytanu (IV)

T_m – temperatura topnienia

TPS – skrobia termoplastyczna

USEPA – (z ang. The Environmental Protection Agency) - Agencja Ochrony Środowiska

UV – (ang. Ultraviolet Radiation) – promieniowanie ultrafioletowe

UV – VIS – spektroskopia świetlna

v – drgania rozciągające

v_{as} – asymetryczne drgania rozciągające

v_s – symetryczne drgania rozciągające

W – woda demineralizowana

WHO – (z ang. World Health Organization) - Światowa Organizacja Zdrowotna

WRV – (z ang. Water Retention Value) - wartości retencji wody

X_c – procentowy udział fazy krystalicznej

Zn – cynk

ZnO – tlenek cynku

ZnS – siarczek cynku

α – poziom istotności

δ – drgania deformujące

δ_{as} – asymetryczne drgania deformujące

ΔC_p – entalpia ciepła właściwego

ΔH_{cc} – entalpia zimnej krystalizacji polimeru

ΔH_m^o – entalpia topnienia polimeru o 100% stopniu krystaliczności

ΔH_m – entalpia topnienia badanego polimeru

δ_s – symetryczne drgania deformujące

σ – odchylenie standardowe

Streszczenie

Zmniejszanie się dostępności wody poprzez zmiany klimatyczne oraz pogarszający się jej stan, który spowodowany jest intensywnym rozwojem przemysłu, techniki, rolnictwa, a także ciągłym wzrostem populacji ludzkiej generuje, coraz to większe niebezpieczeństwo dla ludzi oraz fauny i flory zasiedlającej nasz glob. W związku z tym w ramach niniejszej pracy doktorskiej podjęto działania w celu zaprojektowania wysokowydajnego, biodegradowalnego lub kompostowalnego układu do filtracji mokrej, niwelujących ilość niebezpiecznych substancji, w tym nadmiernej ilości pierwiastków biofilnych (azot oraz fosfor), metali ciężkich, a także bakterii z środowiska wodnego.

Celem przeprowadzonych badań było opracowanie dwóch rodzajów włóknin. Włókniny konstrukcyjnej (spunbond) stabilizującej i zapewniającej integralność całemu układowi oraz włókniny filtracyjnej (włóknina igłowana), która została poddana modyfikacji warstwy powierzchniowej w celu nadania jej specyficznych właściwości sorpcyjnych i antybakteryjnych. Obie włókniny zostały wytworzone z komercyjnie dostępnych polimerów tj. polilaktyd (PLA) oraz poli(bursztynian) butylenu (PBS). Po czym na powierzchnię włókniny igłowanej nanoszono roztwory adsorbentów i nanododatków antybakteryjnych w postaci wodnej zawiesiny techniką natryskową. Roztwory te były przygotowane poprzez homogenizację w wodnym roztworze adsorbentu lub nanododatku, kwasu akrylowego (w stosunku 1:1 adsorbent lub nanododatek/kwas akrylowy), środka sieciującego (monomer) (w stosunku 100:1 kwas akrylowy/środek sieciujący) oraz fotoinicjatora polimeryzacji (w stosunku 100:1 kwas akrylowy/fotoinicjator). Następnie, tak przygotowany i naniesiony na włókninę igłowaną układ był poddawany sieciowaniu inicjowanym promieniowaniem UV oraz pozostawieniu w stanie wolnym do całkowitego wyschnięcia.

W ramach prowadzonych badań zastosowano adsorbenty w postaci stałych cząstek Al_2O_3 , CaCO_3 , bentonit, Polonite®, węgiel aktywny, rozdrobniona słoma owsiana, paździerz konopny, które posiadają właściwości sorpcyjne pierwiastków biofilnych oraz metali ciężkich oraz TiO_2 , ZnS oraz nano-Ag, które posiadają właściwości antybakteryjne. Związki te charakteryzują się właściwościami sorpcyjnymi jonów amonowych oraz fosforanowych, metali ciężkich oraz właściwościami antybakteryjnymi. Zmodyfikowane w ramach realizacji pracy doktorskiej, włókniny umieszczano w mediach zawierających modelowe zanieczyszczenia występujące w wodach naturalnych, a następnie

wykorzystując techniki pomiarowo-badawcze między innymi: SEM, FT-IR ATR, spektroskopię Ramana, ICP-OES, test kuwetowy fosforanu LCK 350, ASA oraz badania mikrobiologiczne potwierdzono skuteczność przeprowadzonych modyfikacji.

Przeprowadzenie badania potwierdziły, że otrzymane układy mogą zostać użyte jako materiały filtracyjne, które mogą mieć potencjalne zastosowanie w oczyszczaniu obszarowym wód powierzchniowych z fizycznych, chemicznych oraz biologicznych zanieczyszczeń.

Abstract

The decreasing availability of water due to climate change and its deteriorating condition, caused by the intense development of industry, technology, agriculture and the continuous growth of the human population poses an increasing threat to humans as well as the fauna and flora inhabiting our planet. As a response to this, the actions undertaken in this doctoral dissertation aimed at designing a highly efficient, biodegradable or compostable for wet filtration, that reduces the presence of hazardous substances, including excessive amounts of bioavailable elements (nitrogen and phosphorus), heavy metals as well as bacteria from aquatic environments.

The goal of the conducted research was to develop two types of nonwoven fabrics. A structural nonwoven fabric (spunbond) that stabilizes filters and ensures the integrity of the entire system, and a filtration nonwoven fabric (needle-punched nonwoven), which was surface-modified to impart specific sorption and antibacterial properties. Both nonwoven fabrics were made from commercially available polymers, namely polylactic acid (PLA) and poly(butylene succinate) (PBS). Following this, the needle-punched nonwoven fabric was coated with solutions of adsorbents and antibacterial nanoadditives in the form of aqueous suspensions using a spray technique. These solutions were prepared by homogenizing the adsorbent or nanoadditive, acrylic acid (at a ratio of 1:1 adsorbent or nanoadditive/acrylic acid), a crosslinking agent (monomer) (at a ratio of 100:1 acrylic acid/crosslinking agent), and a polymerization photoinitiator (at a ratio of 100:1 acrylic acid/photoinitiator) in an aqueous solution. Subsequently, the system prepared and applied to the needle-punched nonwoven fabric was subjected to UV-initiated crosslinking and allowed to dry completely.

As part of the conducted research, adsorbents in the form of solid particles such as Al_2O_3 , CaCO_3 , bentonite, Polonite®, activated carbon, crushed oat straw, and hemp shives were used, all of which possess sorptive properties for bioactive elements and heavy metals. Additionally, TiO_2 , ZnS, and nano-Ag, which have antibacterial properties, were also applied. These compounds are characterized by sorption properties for ammonium and phosphate ions, heavy metals, and antibacterial properties. The nonwoven fabrics modified during the research were placed in media containing model pollutants found in natural waters, and then, using measurement and research techniques such as SEM,

FT-IR ATR, Raman spectroscopy, ICP-OES, LCK 350 phosphate cuvette test, ASA, and microbiological testing, the effectiveness of the modifications was confirmed.

The doctoral research confirmed that the obtained composites can be used as filtration materials with potential applications in the treatment of surface waters from physical, chemical and biological contaminants.

I WSTĘP

Zanieczyszczenie wód jest jednym z najpoważniejszych problemów środowiskowych dzisiejszego świata, dlatego też współczesne społeczeństwa coraz bardziej obawiają się problemów związanych z emisjami zanieczyszczeń do tego środowiska.

Według danych raportów z 2023 roku „Partnerships and cooperation for water” oraz „Water for Prosperity and Peace” z 2024 roku przygotowanych przez Organizację Narodów Zjednoczonych (ONZ), w ciągu ostatnich czterech dekad zużycie wody na świecie wzrastało o 1% rocznie, a prognozy wskazują, że trend ten utrzyma się do 2050 roku. Wynika to głównie z gwałtownego wzrostu liczby ludności, rozwoju społeczno-gospodarczego oraz zmian w konsumpcji. Wzrost ten dotyczy głównie krajów o średnich i niskich dochodach, a jego skutki odczuwalne są na całym świecie. Zmiany te wpływają na znaczną degradację ekosystemów, w tym naturalnych terenów podmokłych, z których utracono już ponad 85%, co poważnie ogranicza zdolność Ziemi do utrzymania odpowiednich zasobów wodnych. Obecnie około 10% populacji świata żyje w krajach borykających się z wysokim lub krytycznym stresem wodnym. W najtrudniejszej sytuacji są regiony takie jak Sahel w Afryce, Bliski Wschód, ale także obszary, które dotychczas nie odczuwały deficytu wody jak Azja Wschodnia, Afryka Środkowa, czy część Ameryki Południowej.

Równocześnie coraz poważniejszym problemem staje się zanieczyszczenie wód wywołane odprowadzaniem ścieków przemysłowych, komunalnych oraz rolniczych do naturalnych cieków wodnych. Ścieki te zawierają zróżnicowane zanieczyszczenia fizyczne, chemiczne oraz biologiczne, które zmieniają ich właściwości fizykochemiczne i biologiczne, co wpływa na wzrost zagrożenia dla życia organizmów wodnych oraz możliwość wykorzystania takiej wody do celów konsumpcyjnych i gospodarczych. Fizyczne zanieczyszczenia obejmują zawiesiny nierozpuszczalnych substancji stałych, takich jak pył czy cząstki organiczne. Chemiczne zanieczyszczenia obejmują substancje organiczne i nieorganiczne, które mogą zmieniać skład chemiczny wód, stwarzając ryzyko dla ekosystemów. Z kolei zanieczyszczenia biologiczne to drobnoustroje, takie jak wirusy i bakterie, które mogą zagrażać zdrowiu ludzi i zwierząt, ale także pełnią istotną rolę w naturalnym procesie samooczyszczania się wód.

Tradycyjne metody oczyszczania ścieków, takie jak flokulacja, koagulacja, filtracja membranowa i wytrącanie chemiczne, choć stosowane, mają swoje ograniczenia.

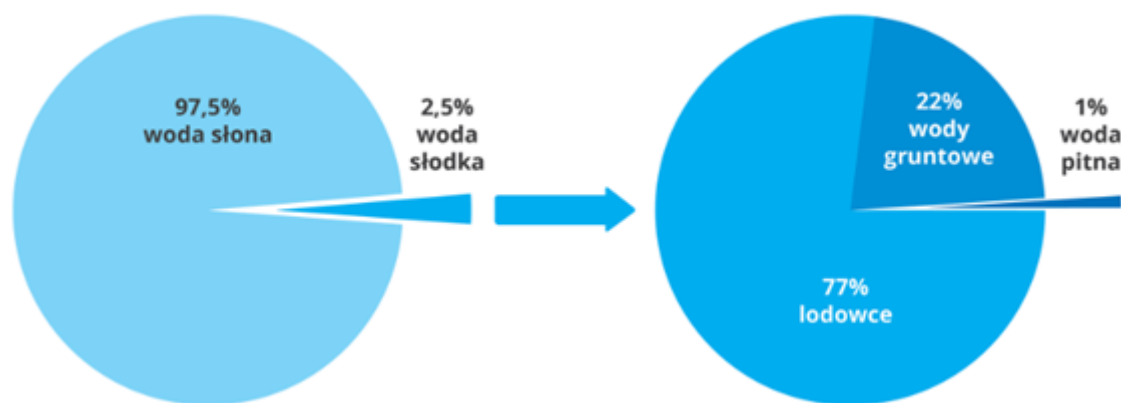
Z tego powodu pilnie poszukuje się skuteczniejszych rozwiązań, które pozwolą na efektywną neutralizację zanieczyszczeń.

Jednym z takich rozwiązań jest zastosowanie technik adsorpcji, które charakteryzują się wysoką selektywnością, wydajnością oraz opłacalnością w usuwaniu zanieczyszczeń ze ścieków. W ostatnich latach rosnące zainteresowanie wzbudza stosowanie materiałów naturalnych, odnawialnych. Te nowoczesne, przyjazne dla środowiska technologie mogą znacząco przyczynić się do zmniejszenia negatywnego wpływu działalności przemysłowej na jakość wód i stan ekosystemów.

II CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Zasoby wodne na świecie oraz źródła jej zanieczyszczenia

Ziemia „Błękitna Planeta” jaką widzimy z kosmosu ma barwę niebieską, ponieważ woda, która się na niej znajduje, zajmuje aż 73% naszej biosfery [1]. Głównie skupiska wody to oceany i morza, które stanowią 97,5% [2]. Niestety zbiorniki te są zasolone (około 33 g soli w litrze [1]) i woda znajdująca się w nich nie jest zdatna do picia. Natomiast 2,5% to woda słodka, która zgromadzona jest w lodowcach (prawie 77%), wodach podziemnych, jeziorach i rzekach oraz w atmosferze [3]. Mimo że słodka woda stanowi 2,5% wszystkich zasobów wodnych, tylko niewielka jej część jest łatwo dostępna do użytku [4]. Woda jest niezastąpioną substancją potrzebną do życia na Ziemi, ale i również potrzebna jest do rozwoju technicznego, przemysłowego i rolniczego [5].

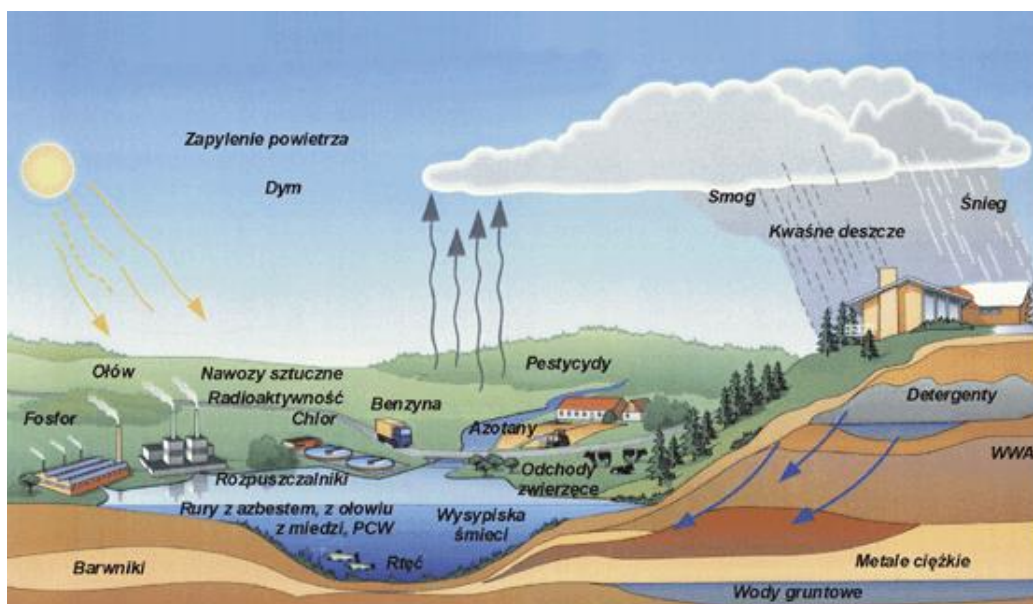


Rys. 1.1 Zasoby wodne na świecie

Źródło: <https://zpe.gov.pl/a/zasoby-wody-i-ich-ochrona/D7npMF5Lo>

To właśnie ze względu na dość intensywny rozwój techniczny, przemysłowy, rolniczy oraz coraz większą ilość ludzi (ponad 8 mld.) na Ziemi [6] rośnie coraz większa ilość zanieczyszczeń, które niekorzystnie wpływają na jakość wód powierzchniowych i gruntowych, a tym samym ograniczają jej zagospodarowanie. Lecz nie tylko ludzki czynnik ma wpływ na zanieczyszczenia wód, ale również przyroda. Zanieczyszczenie wód możemy podzielić na naturalne, do których zaliczamy wietrzenie skał, obumieranie wodnych organizmów (rośliny i zwierzęta), erupcje wulkanów oraz antropogeniczne. Antropogeniczne to już wspomniane rolnictwo, przemysł oraz ścieki komunalne [7,8]. Dodatkowo zanieczyszczenie antropogeniczne możemy podzielić na organiczne oraz nieorganiczne. Do nieorganicznych należą jony metali, nawozy sztuczne

oraz ich pochodne, aniony, natomiast do organicznych pestycydy, farmaceutyki, barwniki oraz fenol z ich pochodnymi [9,10,11].



Rys. 1.2 Antropogeniczne źródła zanieczyszczeń wód powierzchniowych i gruntowych

Źródło: <https://hydropure.com.pl/czy-woda-pitna-moe-by-trujca-47-25/>

Proces biodegradacji tych toksycznych związków jest złożony i długotrwały, przez co bezpośrednio zagrażają środowisku wodnemu i prowadzić mogą do wymierania fauny i flory lub do nadmiernego zarastania wód, tzw. proces eutrofizacji [12-14].

1.1. Zjawisko eutrofizacji wód powierzchniowych

Jednym z największych problemów ekologicznych wód morskich, jezior, stawów i rzek jest zjawisko eutrofizacji [15]. Jest to proces polegający na zbyt intensywnym wzbogacaniu wód w składniki odżywcze, do których zaliczamy **fosfor** i **azot**, które należą do grupy pierwiastków biofilnych. Innymi pierwiastkami biofilnymi są wodór, węgiel, siarka oraz tlen.

Wzbogacanie to prowadzi do szybkiego wzrostu wodnej roślinności, w głównej mierze glonów (zakwity sinic), które mogą doprowadzić do zmniejszenia różnorodności biologicznej co prowadzi do degradacji ekosystemów wodnych, a tym samym problemów z dostępnością wody pitnej i rozwojem gospodarki wodnej [17,18,19]. Do głównych przyczyn występowania zjawiska eutrofizacji możemy zaliczyć naturalne procesy wymywanie związków odżywczych z powierzchni gleb poprzez padający deszcz [20]

lub kulturowe (antropogeniczne) wynikające z działalności człowieka, czyli ścieki komunalne, ścieki przemysłowe, rolnictwo czy też akwakultura [21,22].

Zjawisko eutrofizacji składa się z kilku etapów. Pierwszy etap to dostarczenie bardzo dużej ilości składników odżywczych (azotu i fosforu) w sposób naturalny lub antropogeniczny. Następnie występuje bardzo zmożony wzrost roślinności wodnej (glonów) takiej jak sinice, zielenice lub fitoplankton, które następnie zakwitają [23]. Zakwit ten powoduje, że zbiorniki wodne zaczynają mętnieć i zmieniać swoją barwę co powoduje ograniczenie dostępu światła słonecznego. Dodatkowo glony wytwarzają niebezpieczne toksyny i obumierają co prowadzi do procesu ich rozkładu, do którego niezbędne są bakterie tlenowe, które potrzebują tlenu do wyżej wspomnianego procesu. Ograniczenie dostępu światła sprawia, że rośliny zaczynają wytwarzać coraz mniej tlenu co w połączeniu z użyciem tlenu przez bakterie tlenowe powoduje deficyt tlenu tzw. przyduchę (hipoksja) lub w skrajnych przypadkach anoksji – deficyt tlenu. Oba zjawiska w środowisku wodnym są bardzo niebezpieczne i mogą prowadzić do zmniejszenia liczby zwierząt wodnym a nawet ich całkowite wyginięcie, co jest ostatnim etapem w zjawisku eutrofizacji [18, 24, 25].

1.2. Zanieczyszczenia metalami ciężkimi

Pierwiastki metaliczne o dużej gęstości (powyżej 4 g/cm^3) i wysokiej masie atomowej określa się popularnie terminem „metali ciężkich” [26], które są bardzo toksyczne dla organizmów żywych, w których się bioakumulują. Do metali ciężkich zaliczamy nikiel (Ni), arsen (As), rtęć (Hg), mangan (Mn), chrom (Cr), kadm (Cd), miedź (Cu), cynk (Zn), żelazo (Fe) oraz ołów (Pb) [27]. Spośród wymienionych pierwiastków są takie, które w niewielkiej ilości są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania żywych organizmów (Mn, Cu, Zn, Fe), natomiast Ni, As, Hg, Cr, Cd, Pb powodują przewlekłe i ostre choroby [28]. Tak samo jak wcześniej wspomniane pierwiastki biofilne, tak metale ciężkie do wód dostają się ze źródeł antropogenicznych oraz naturalnych. Naturalnym źródłem jest suche oraz mokre osadzanie się soli atmosferycznych, a także oddziaływanie woda-skała i woda-gleba. Natomiast gwałtowna urbanizacja i industrializacja należą do źródeł kulturowych [29,30]. Każdy z wyżej wymienionych pierwiastków ma swoje dozwolone ilości, których nie może przekroczyć ze względu na szkodliwy wpływ na organizmy żywe. Dlatego też na świecie istnieją instytucje, które legislacyjnie regulują dopuszczalne ich stężenia. Do takich instytucji możemy zaliczyć Unię Europejską, Agencję Ochrony

Środowiska – USEPA (z ang. The Environmental Protection Agency), Światową Organizację Zdrowia – WHO (z ang. World Health Organization), natomiast w Polsce Ministerstwo Zdrowia.

W poniższej tabeli (Tabela 1.1) przedstawiono wybrane metale ciężkie z dopuszczalnymi stężeniami według Ministerstwa Zdrowia wraz z ich źródłem pochodzenia oraz wpływom na ludzi organizm.

Tabela 1.1 Zestawienie dopuszczalnego stężenia, źródeł pochodzenia oraz objawów dla wybranych metali ciężkich

pierwiastek	źródło pochodzenia	objawy	dopuszczalne stężenie wg. (Dz.U. 2017 poz. 2294) [mg/l]
Cd	produkcja baterii i nawozów, przemysł papierniczy [31]	nowotwór, problemy sercowo-naczyniowe, choroby kości i nerek [32]	0,005
Cr	przemysł galwanizacyjny, garbarstwo, przemysł metalurgiczny [33]	zapalenie skóry, nowotwór, uszkodzenie nerek i wątroby [34]	0,05
Hg	przemysł chemiczny i elektroniczny, produkcja baterii [35]	uszkodzenie DNA, nerek i wątroby [34]	0,001
Zn	produkcja baterii, farb i nawozów [36]	nowotwór, uszkodzenia narządów, uszkodzenia układu odpornościowego [34, 37]	3,0
Pb	przemysł elektroniczny i metalurgiczny, produkcja farb i nawozów sztucznych [35, 36]	uszkodzenie połączeń nerwowych, mózgu, anemia, nowotwór [38]	0,01
Ni	Hutnictwo metali, skorodowane rury, produkcja baterii [30, 39]	anemia, wypadanie włosów, nowotwór, zapalenie skóry [34, 38]	0,02
Cu	produkcja farb, przemysł galwaniczny i elektroniczny [38]	niewydolność wątroby i nerek, anemia, nudności, biegunka [34, 38, 40]	2,0

Źródło: Opracowanie własne

1.3. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne

Zanieczyszczenie mikrobiologiczne w środowisku wodnym jest jednym z największych wyzwań XXI wieku. Ciągły wzrost liczby ludności, zmiany klimatyczne, urbanizacja oraz brak dobrej infrastruktury wodno-kanalizacyjnej, powoduje bardzo duży problem z dostępnością i jakością wody pitnej [41, 42]. Do zanieczyszczeń mikrobiologicznych zaliczamy grzyby, pierwotniaki, wirusy oraz bakterie [43]. Obecność tych niebezpiecznych mikroorganizmów stanowić może zagrożenie dla zdrowia zwierząt oraz ludzi powodując zatrucia, choroby zakaźne, a także inne problemy zdrowotne [44].

Bakterie, które znajdują się w wodzie mogą stanowić bardzo duże zagrożenie dla zdrowia zwierząt i ludzi. Pochodzą one głównie ze ścieków komunalnych, odchodów zwierząt, zanieczyszczeń przemysłowych a także z terenów rolniczych. W środowisku wodnym możemy znaleźć różnego rodzaju bakterie, powodujące szereg różnych chorób [45].

W poniższej tabeli przedstawiony został przykładowy podział bakterii na Gram dodatnie oraz Gram ujemne wraz z chorobami jakie mogą te bakterie spowodować (Tabela 1.2).

Tabela 1.2 Podział bakterii na gram dodatnie oraz gram ujemne z przykładami chorób

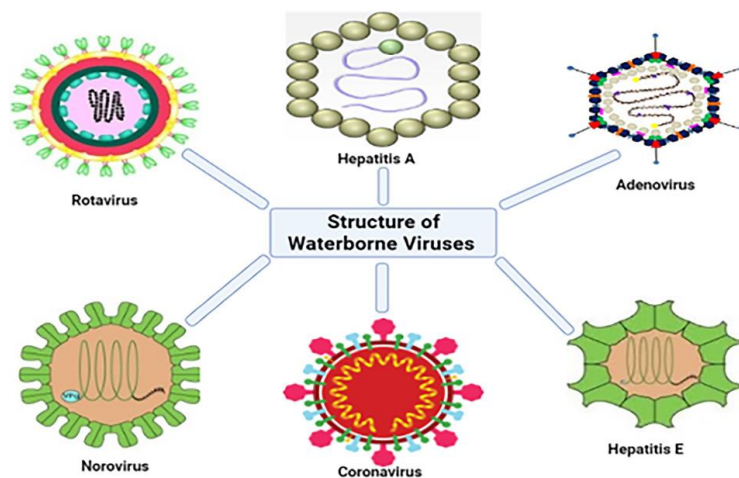
bakterie Gram-dodatnie	bakterie Gram-ujemne
<i>Staphylococcus</i> zapalenie opon mózgowo-rdzeniowych, zapalenie płuc, różę i martwicze zapalenie powięzi [46]	<i>Salmonella</i> zatrucie pokarmowe, sepsa, dur brzuszny [47]
<i>Bacillus anthracis</i> gorączka, biegunka, zapalenie skóry, zapalenie płuc [48]	<i>Escherichia coli</i> sepsa, zapalenie dróg moczowych, zatrucie pokarmowe [49]
<i>Clostridium tetani</i> tężec [50]	<i>Vibrio cholerae</i> cholera [51]

Źródło: Opracowanie własne

Pierwotniaki są jednokomórkowymi organizmami, które również mogą występować w wodzie i być zagrożeniem dla zdrowia publicznego. Organizmy te cechują się większą odpornością na niektóre metody oczyszczania wody niż wirusy czy bakterie co czyni je dość istotnym problemem przy kontroli jakości wody [52]. Przykładami pierwotniaków

są: *Entamoeba histolytica*, *Giardia lamblia*, *Naegleria fowleri*, *Sarcocystis spp*, *Toxoplasma gondii*. Pierwotniaki w wodzie są poważnym zagrożeniem dla zdrowia ludzkiego i mogą powodować takie choroby jak np. giardiozę, biegunkę, gorączkę, ból brzucha [53,54,55].

Wirusy podobnie jak wyżej wspomniane bakterie i pierwotniaki stanowią zagrożenie dla zwierząt i ludzi. Ze względu, że wirusy są mniejsze i bardziej odporne od bakterii potrzebna jest systematyczna kontrola i oczyszczanie wód, które pozwoli utrzymać ich dobry stan. Na całym świecie istnieje bardzo dużo wirusów, których przenoszenie odbywa się drogą wodną. Możemy do nich zaliczyć adenowirusy (AdV), astrowirusy (AstV), enterowirusy (EV), norowirusy (NoV), rotawirusy (RV), wirus zapalenia wątroby typu A (HAV) [56,57,58].



Rys. 1.3 Struktury niektórych wirusów wykrytych w wodzie

Źródło: Altintas, Z.; Gittens, M.; Pocock, J.; Tothill, I.E. Biosensors for Waterborne Viruses: Detection and Removal. *Biochimie* 2015, 115, 144–154. DOI: 10.1016/j.biochi.2015.05.010.

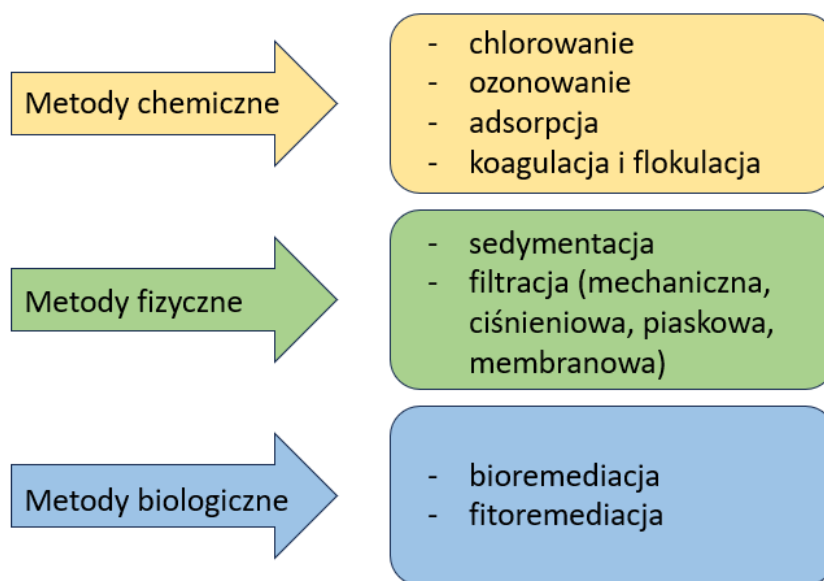
Wyżej wymienione wirusy powodują choroby, do których możemy zaliczyć między innymi: zapalenie wątroby, zapalenie żołądka i jelit, biegunka, zapalenie mięśnia sercowego, zapalenie mózgu, zapalenie dolnych i górnych dróg oddechowych i inne [59,60].

Ostatnim zagrożeniem dla zwierząt i ludzi, występującym w wodach są tzw. grzyby wodne. Grzyby te mogą pochodzić z różnych źródeł, np. resztki roślinne, gleba, odpady organiczne oraz ścieki przemysłowe i komunalne. Na biologię grzybów wpływ mają różne właściwości cieków wodnych, do których możemy zaliczyć: jej przepływ, ciągłość przestrzenna i czasowa, ilość, naświetlenie, ciśnienie. Grzyby wodne ze względu na rodzaj miejsca zasiedlania można podzielić na kilka grup: grzyby pasożytnicze na glonach, grzyby drapieżne, grzyby saprotroficzne, grzyby nagrzybne, grzyby wodne związane ze zwierzętami, grzyby koprofilne. Główne zagrożenia ze strony grzybów to alergie i infekcje dróg oddechowych [61,62,63].

2. Rodzaje oraz sposoby oczyszczania wód powierzchniowych

Tak jak już zostało to wspomniane w poprzednim rozdziale, źródła zanieczyszczeń (pierwiastki biofilne (N oraz P), metale ciężkie i mikroorganizmy) są różnorodne, a ich obecność w środowisku wodnym może prowadzić do poważnych skutków dla zdrowia publicznego oraz środowiska. Rozwiązaniem problemu może być rozwój infrastruktury sanitarnej, edukacja społeczna, monitorowanie jakości wody oraz skuteczne jej uzdatnianie. Dlatego też w tym rozdziale zostaną przedstawione rodzaje oraz sposoby oczyszczania wód powierzchniowych.

Oczyszczanie wód powierzchniowych niezbędne jest dla zapewnienia czystej i bezpiecznej wody do celów przemysłowych, rolniczych, komunalnych i rekreacyjnych. W dzisiejszych czasach, gdzie problem z czystą wodą jest coraz większy, stosowanych jest wiele metod oczyszczania wód powierzchniowych. Metody te ze względu na sposób ich prowadzenia możemy podzielić na kilka rodzajów. Poniżej (Rys. 2.1) przedstawiono główne rodzaje i ich przykładowe sposoby oczyszczania wód powierzchniowych [64].



Rys. 2.1 Rodzaje i sposoby oczyszczania wód powierzchniowych

Źródło: Opracowanie własne

2.1. Metody chemiczne

Jedna z trzech metod stosowana w celu oczyszczania wody, bazująca na szeregu procesów, jest ta, gdzie w głównej mierze wykorzystuje się specyficzne reakcje chemiczne.

Metodę tą cechuje szybkość i skuteczność działania oraz jej wszechstronność użycia. Metoda ta używana jest do uzdatniania wody pitnej, usuwania zanieczyszczeń organicznych oraz nieorganicznych a także w oczyszczaniu ścieków i wody przemysłowej. Do sposobów w tej metodzie oczyszczania możemy zaliczyć: ozonowanie, chlorowanie, koagulację z flokulacją oraz adsorpcję.

Chlorowanie

Chlor odkryty został w 1744 roku przez Carla Wilhelma Scheele. Natomiast po raz pierwszy na większą skalę jako środek dezynfekujący wodę, chlor został użyty w 1908 r. w mieście Jersey City (USA) [65]. Chlorowanie jest jedną z najpowszechniejszych metod do dezynfekcji wody. Metoda jest bardzo prosta oraz tania i polega na dodaniu do wody czystego chloru lub jego związków (np. podchloryn sodu), dzięki czemu możliwe jest usunięcie szkodliwych mikroorganizmów. Dodatkowo chlor może utleniać niektóre zanieczyszczenia nieorganiczne i organiczne w wodzie, takie jak np. mangan, żelazo i siarkowodor [66,67].

Ozonowanie

Ozon (O_3) jest bezbarwnym gazem, składającym się z trzech atomów tlenu i posiada właściwości aseptyczne oraz charakterystyczny zapach [68]. Ozon jest wysoce niestabilny oraz działa jako silny środek utleniający, dzięki czemu znalazł on zastosowanie w dezynfekcji wody. W stężeniu ok. $13 \mu g/dm^3$ wykazuje w swoje działanie bakteriobójcze. Prócz właściwości biobójczych, eliminuje również smaki oraz nieprzyjemne zapachy [69].

Już od końca XIX w. ozon by stosowany [68] do ozonowania wody. Oprócz ozonowania wody polega na dostarczaniu ozonu do wody za pomocą generatora, który ten ozon wytwarza poprzez wyładowania koronowe. Ozonowanie jest jedną z najskuteczniejszych metod dezynfekcji wody ze względu na swoją skuteczność. Dodatkowo ozon jest 50 razy skuteczniejszy od chloru, a dodatkowo działa 3000 razy szybciej niż chlor. Niestety proces ozonowania ma swoje wady, do których możemy zaliczyć wysoki koszt, nietrwałość (krótki okres półtrwania) oraz niebezpieczeństwo podrażnienia górnych dróg oddechowych przy dłuższym przebywaniu w jego obecności [70,71].

Koagulacja i flokulacja

Koagulacja i flokulacja stanowią podstawowe, zachodzące po sobie procesy stosowane w większości oczyszczalni ścieków. Stosowane są w momencie, gdy woda zawiera bardzo drobne cząstki, które jest trudno usunąć za pomocą filtracji lub sedymentacji [72]. Koagulacja polega na neutralizacji ładunku (ujemnego) na powierzchni drobnych cząstek za pomocą tzw. koagulantów (związków chemicznych, np. glin lub soli żelaza) przy jednoczesnym intensywnym mieszaniu wody. Usunięcie ładunku powierzchniowego powoduje, że drobne cząsteczki, które do tej pory się od siebie odpychały, zaczynają się do siebie zbliżać, tworząc większe cząstki (tzw. flokuły) co nazywamy procesem flokulacji. Proces ten zachodzi przy znacznie mniejszym mieszaniu zanieczyszczonej wody, czasem z dodatkiem naturalnych lub polimerowych flokulantów [73,74].

Adsorpcja

Adsorpcja jest to proces, który polega na adhezji cząstek lub jonów nazywanych adsorbentem do innej substancji nazywanej adsorbentem. Jest to proces, który zachodzi wyłącznie na powierzchni adsorbentu i przyłączana cząstka nie wnika w strukturę adsorbentu. Adsorpcja jest procesem odwracalnym, a proces ten jest nazywany desorpcją. Wyróżnia się dwa rodzaje adsorpcji. Adsorpcję fizyczną (fizykosorpcja) i mamy z nią do czynienia, kiedy adsorbat przyłącza się do adsorbentu za pomocą oddziaływań sił Van der Waalsa oraz adsorpcję chemiczną (chemisorpcja) w przypadku połączenia adsorbentu z powierzchnią adsorbentu w sposób chemiczny [75,76]. Adsorpcja jest jedną z metod stosowanych do usuwania metali ciężkich, związków chemicznych, zanieczyszczeń organicznych oraz niektórych mikroorganizmów [77].

2.2. Metody fizyczne

Kolejną metodą do oczyszczania wody jest metoda fizyczna. Metoda ta wykorzystuje fizyczne procesy między innymi takie jak filtracja, sedymentacja oraz odwrócona osmoza, w których wykorzystywane są właściwości fizyczne zanieczyszczeń. Do tych właściwości możemy zaliczyć wielkość, gęstość oraz rozpuszczalność. Fizyczne metody

są podstawowymi i przeważnie pierwszymi etapami oczyszczania wód powierzchniowych i ścieków. Do głównego celu powyższej metody należy poprawa klarowności wody poprzez usunięcie zawiesin i cząstek koloidalnych [78].

Sedymentacja

Sedymentacja (osadzanie) jedna z podstawowych sposobów fizycznych metod oczyszczania wody. Proces ten polega na opadaniu cząstek zawieszonych w wodzie na dno zbiornika pod wpływem siły grawitacji. Szybkość procesu zależy od ciężaru i wielkości cząstek oraz lepkości cieczy. Sedymentacja ze względu na swoją niską cenę, prostotę oraz efektywność jest powszechnie stosowana do wstępnego oczyszczania wód, a także ścieków [79,80].

Filtracja

Filtracja to jedna z fizycznych metod oczyszczania wody i ścieków, która polega na mechanicznym usunięciu zanieczyszczeń poprzez użycie materiału filtracyjnego, przez który przepuszczana jest zanieczyszczona woda. Dzięki różnorodności filtrów i ich skuteczności filtracyjnej metoda ta stosowana jest do usuwania szerokiego spektrum zanieczyszczeń. Zanieczyszczenia te to zawiesiny, cząstki stałe, koloidy, a także mikroorganizmy. Wyróżniamy różne rodzaje filtracji, do których możemy zaliczyć filtrację mechaniczną, filtrację piaskową, filtrację ciśnieniową oraz filtrację membranową. Dodatkowo filtrację membranową ze względu na wielkość zastosowanych porów możemy podzielić na: mikrofiltrację ($> 0,10\ \mu\text{m}$), ultrafiltrację ($0,01\text{--}0,10\ \mu\text{m}$), nanofiltrację ($0,01\text{--}0,001\ \mu\text{m}$) oraz najbardziej skuteczną filtrację odwróconej osmozy [81, 82, 83].

2.3. Metody biologiczne

Ostatnim rodzajem oczyszczania wody i ścieków jest metoda biologiczna. Jest to metoda, która do oczyszczania powyższych mediów wykorzystuje mikroorganizmy, a także rośliny [84]. Metoda ta jest wykorzystywana do usuwania zanieczyszczeń organicznych i niektórych nieorganicznych, a także jest przyjazna środowisku, ze względu

na brak konieczności stosowania związków chemicznych. W ramach tej metody można wyróżnić bioremediację oraz fitoremediację [84,85].

Bioremediacja

Jeden ze sposobów metody biologicznej służący do oczyszczania wód oraz ścieków komunalnych i przemysłowych za pomocą bakterii, grzybów oraz pierwotniaków. Proces ten może odbywać się w obecności tlenu i wtedy mówi się o oczyszczaniu tlenowym (oczyszczanie aerobowe), którego efektem jest powstanie wody i dwutlenku węgla oraz oczyszczanie beztlenowe (oczyszczanie anaerobowe), które zachodzi bez obecności tlenu, a zastosowane bakterie przekształcają zanieczyszczenia w metan oraz dwutlenek węgla [86].

Fitoremediacja

Fitoremediacja jest zrównoważoną metodą do oczyszczania środowiska z zanieczyszczeń przy użyciu roślin. Polega na pobieraniu, magazynowaniu oraz przekształcaniu niebezpiecznych substancji (pestycydy, metale ciężkie, substancje rakotwórcze) przez zastosowane rośliny (np. trzcina pospolita, rzęsa wodna). W przypadku fitoremediacji wyróżniamy różne mechanizmy, które w zależności od potrzeby mogą zostać użyte. Są to fitodegradacja, fitoekstrakcja, fitowolatilizacja, fitofiltracja oraz rizofiltracja [87,88,89,90].

3. Biodegradowalne i/lub kompostowalne polimery

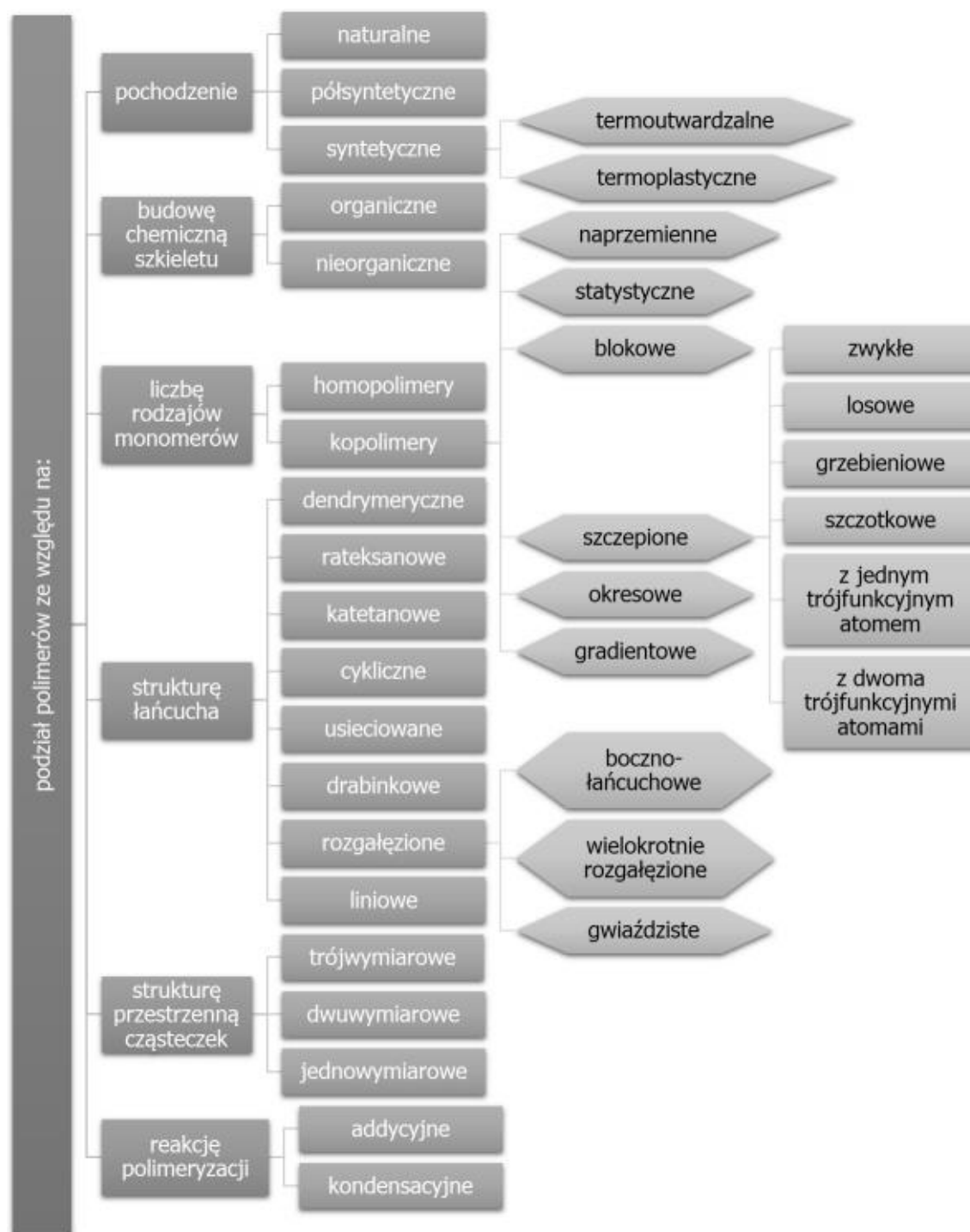
Ciągły wzrost populacji ludzi na świecie, a co za tym idzie wzrost zapotrzebowania konsumpcyjnego na różnego rodzaju wyroby powoduje, że z roku na rok rośnie zapotrzebowanie na coraz to większą ilość tworzyw sztucznych bazujących na polimerach. Niestety, zapotrzebowanie to ma negatywny wpływ na przyrodę i różnorodność biologiczną [91].

W 1950 r. produkcja światowa tworzyw sztucznych wynosiła 1,5 miliona ton, w 2020 r. zostało wyprodukowane 370 mln ton, natomiast produkcja polimerów w 2022 r. osiągnęła poziom 400,3 mln ton. Prognozy przewidują, że w 2050 r. ilość wyprodukowanych tworzyw sztucznych może być czterokrotnie większa niż obecnie [92,93].

Polimer jest to duża cząsteczka (makrocząsteczka), która składa się z wielu powtarzających się identycznych lub różnych merów połączonych ze sobą. Słowo „polimer” pochodzi z języka greckiego i składa się ze słów „poli-” oznaczającego „wiele” oraz „-mer”, które znaczy „część” [94]. Polimerów, ze względu na pochodzenie, sposób otrzymywania, złożoną strukturę, właściwości mechaniczne, chemiczne, termiczne, elektryczne oraz zastosowanie nie można zaklasyfikować do jednej kategorii. Dlatego też przyjmuje się, że polimery można podzielić ze względu na:

- liczbę rodzajów monomerów użytych do ich syntezy;
- pochodzenia;
- budowy chemicznej szkieletu makrocząsteczek;
- mechanizmu reakcji polimeryzacji.
- struktury przestrzennej;
- struktury łańcucha polimerowego [95].

Podział polimerów według wyżej wymienionych kryteriów przedstawia Rysunek 3.1.



Rys. 3.1 Podział polimerów

Źródło: <https://pre-epodreczniki.open.agh.edu.pl/tiki index.php?page=Klasyfikacja%20polimer%C3%B3w#ChP%20Rysunek%207-3pop1.png>

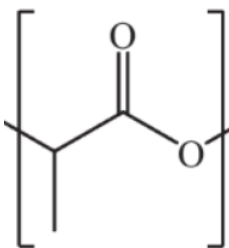
W dzisiejszych czasach, głównie do produkcji otaczających nas artykułów konsumpcyjnych stosowane są polimery niebiodegradowalne, czyli takie, które nie ulegają procesowi degradacji i są trwałe w środowisku przez wiele setek lat. Do takich tworzyw możemy zaliczyć tradycyjne ropopochodne polimery takiej jak: polipropylen (PP), polietylen (PE) o niskiej i wysokiej gęstości (LDPE i HDPE), polistyren (PS), politereftalan

etylenu (PET), polichlorek winylu (PVC) i wiele innych [96]. Wyżej wymienione polimery są obecnie dużym problemem XXI wieku przez to, że tworzywa te w głównej mierze składowane są na wysypiskach śmieci, ale co gorsze produkty z nich wytworzone możemy spotkać w lasach, rzekach, morzach oraz oceanach, gdzie tworzą ogromne wyspy śmieci [97,98].

Alternatywą dla tego rodzaju polimerów, coraz częściej stosowane w przemyśle, medycynie, transporcie i rolnictwie są polimery biodegradowalne pochodzenia **naturalnego** tzw. biopolimery naturalne, do których możemy zaliczyć polisacharydy (skrobia, celuloza, chityna), białka (kolagen, keratyna) oraz polinukleotydy (DNA, RNA) lub pochodzenia **syntetycznego** (PLA, PBS, PHB, PCL) [99].

3.1. Poli(kwas mlekowy) – PLA

Poly(kwas mlekowy) – PLA jest to termoplastyczny, alifatyczny poliestr, który w przeciągu ostatnich 20 lat wzbudził w przemyśle bardzo duże zainteresowanie [100]. Jest to polimer, który powstaje przy wykorzystaniu kwasu mlekowego, który otrzymywany jest poprzez fermentację bakteryjną (przy użyciu gram-dodatnich bakterii rodzaju *Lactobacillus* [101]) skrobi pochodzącej z odnawialnych surowców, którymi są rośliny w głównej mierze kukurydza, ziemniaki, buraki cukrowe oraz z odpadów rolniczych pochodzenia poprodukcyjnego [102]. PLA uzyskuje się przez polimeryzację laktydu (cykliczny dimer kwasu mlekowego) na drodze polimeryzacji z otwarciem pierścienia lub przez polikondensację kwasu L- lub D- mlekowego (kwas 2-hydroksypropionowy) [103,104].



Rys. 3.2 Wzór strukturalny poly(kwasu mlekowego) (PLA)

Źródło: <https://link.springer-com-443.webvpn.synu.edu.cn/article/10.1007/s42247-023-00551-7>

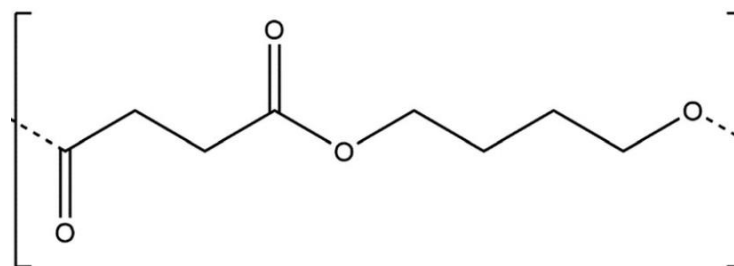
Polilaktyd wykazuje dobre właściwości mechaniczne, biozgodne oraz niższą temperaturę zeszklenia ($T_g=55 - 65\text{ }^{\circ}\text{C}$) niż ropopochodne komercyjnie dostępne polimery takie jak PET, PE czy PP. Dzięki takim właściwościom jest jednym z najbardziej

powszechnych biopolimerów na rynku [105]. PLA jest polimerem, który może być poddany różnym metodom przetwarzania, do których możemy zaliczyć: wytłaczanie (folie, włókna, włókniny), wtrysk oraz termoformowanie [106,107]. Dodatkowo polilaktyd jest polimerem, który można poddać procesowi kompostowania w warunkach przemysłowych (temperatura 60 °C oraz wysoka wilgotność). W tym procesie po 30 dniach, PLA rozkłada się całkowicie do związków prostych jakimi są H₂O i CO₂ [108,109].

Biorąc pod uwagę te właściwości, PLA znalazło wiele zastosowań między innymi w medycynie, w technologii druku 3D, rolnictwie oraz w przemyśle opakowaniowym [110,111,112].

3.2. Poli(bursztynian) butylenu -PBS

Poli(bursztynian butylenu) – PBS podobnie jak PLA należy do termoplastycznych, alifatycznych poliestrów [113].



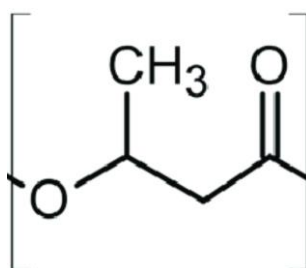
Rys. 3.3 Wzór strukturalny poli(bursztynianu) butylenu (PBS)

Źródło: https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-poly-butylene-succinate-PBS_fig1_334579869

Polimer ten, swoimi właściwościami fizycznymi oraz mechanicznymi, w tym wytrzymałością na rozciąganie, wydłużeniem przy zerwaniu, czy też wytrzymałością na rozdarcie, porównywalny jest z syntetycznym ropopochodnym PP [114, 115]. PBS wykazuje również bardzo dobre właściwości kompostowalne (zgodnie z normą ISO EN13432 [116]) i odporność chemiczną [114]. Poli(bursztynian butylenu) otrzymywany jest poprzez proces kopolimeryzacji „krok po kroku” z 1,4 butanodiolu oraz kwasu bursztynowego, który w zależności od wymaganych potrzeb może przebiegać w przeróżnych stosunkach wagowych użytych monomerów [117]. W związku z tym, że PBS wykazuje dobre właściwości mechaniczne może on być przetwarzany różnymi metodami przetwórczymi takimi jak: wtrysk, wytłaczanie czy też rozdmuch oraz termoformowanie. Może być on stosowany w medycynie, rolnictwie, motoryzacji [118].

3.3. Polihidroksymaślan – PHB

Polihidroksymaślan – PHB to jeden z rodzajów polihidroksyalkanianu (PHA). Polimer ten jest biokompatybilny o dobrych właściwościach mechanicznych oraz jest łatwo przetwarzalny [119]. PHB jest polimerem termoplastycznym produkowanym przez różnego rodzaju mikroorganizmy w tym bakterie (*Cupriavidus necator*, *Bacillus megaterium*) sinice lub algi, które magazynują ten polimer wewnątrzkomórkowo jako źródło swojej energii rezerwowej [120]. Polimer ten ma budowę związku alifatycznego i w związku z taką budową wykazuje bardzo dobre właściwości biodegradowalne w różnych środowiskach takich jak gleba, kompost a nawet woda morska.



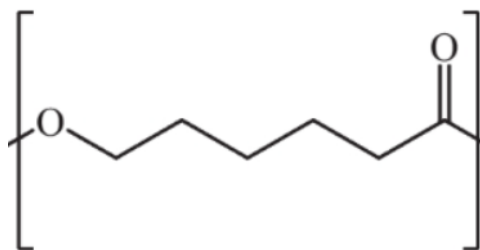
Rys. 3.4 Wzór strukturalny polihidroksymaślanu (PHB)

Źródło: https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-PHB_fig2_362972805

PHB wraz ze swoimi kopolimerami poli(3-hidroksymaślan-co-3-hidroksyheksanoan) (PHBH) oraz poli(3-hidroksymaślan-co-3-hidroksywalerianian) (PHBV) jest najbardziej dostępnym i produkowanym przemysłowo poliestere mikrobiologicznym wykorzystywanym w przemyśle do wytwarzania biodegradowalnych opakowań [121, 122].

3.4. Polikaprolakton - PCL

Polikaprolakton – PCL jest syntetycznym, biodegradowalnym, alifatycznym poliestere, produkowanym z ropy naftowej. PCL jest biozgodny, nietoksyczny oraz cechuje się wysoką wytrzymałością i elastycznością [123].



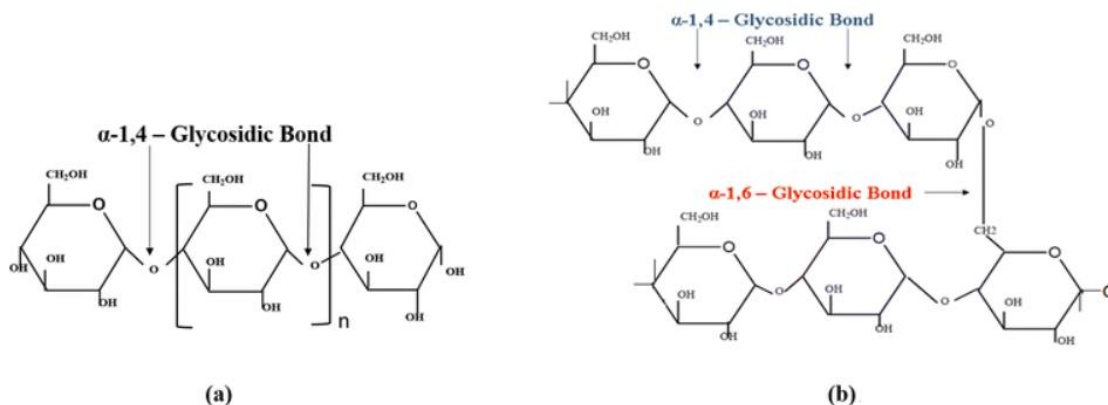
Rys. 3.5 Wzór strukturalny polikaprolaktonu (PCL)

Źródło: <https://link-springer-com-443.webvpn.synu.edu.cn/article/10.1007/s42247-023-00551-7>

PCL można otrzymać za pomocą dwóch metod. Pierwsza metoda polega na polimeryzacji z otwarciem pierścienia cyklicznego monomeru ϵ -kaprolaktonu, natomiast druga metoda polega wolnorodnikowej polimeryzacji opartej na otwarciu pierścienia 2-metyleno-1-3-diokssypu [124,125]. Obie metody prowadzi się w obecności katalizatorów anionowych, kationowych oraz koordynacyjnych, które mogą wpłynąć na strukturę chemiczną, grupy składowe oraz rozkład mas cząsteczkowych otrzymanych kopolimerów. Polikaprolakton w porównaniu do wcześniej omawianych polimerów wykazuje dłuższy czas degradacji, który wynosi od 2 do 3 lat i degradowany jest przez mikroorganizmy lub hydrolizę alifatycznego wiązania estrowego [126]. PCL dzięki swoim właściwościom znalazł zastosowanie między innymi w medycynie oraz w przemyśle opakowaniowym [127].

3.5. Termoplastyczna skrobia

Skrobia termoplastyczna (TPS) jest obiecującym biopolimerem, którego produkcja z roku na rok znaczenie rośnie ze względu na problemy środowiskowe związane ze stosowaniem petrochemicznych, niebiodegradowalnych tworzyw sztucznych [128]. TPS pochodzi ze skrobi, która składa się z dwóch typów polimerów: amylazy oraz amylopektyny, których w zależności od pochodzenia skrobi wagowy udział procentowy wynosi odpowiednio 20-25% dla amylazy oraz 75-80% dla amylopektyny. Amyloza składa się z α -(1 $\rightarrow$ 4) - D-glukopiranozylowych w formach liniowych lub helisy, natomiast amylopektyna z α -(1 $\rightarrow$ 4) - D-glukopiranozylowe, które połączone są z α -(1 $\rightarrow$ 6) - D-glukopiranozyłowymi w przybliżonym odstępie 20 jednostek, dzięki czemu tworzona jest wysokocząsteczkowa silnie rozgałęziona makrocząsteczka [129].



Rys. 3.6 Struktura chemiczna amyłazy (a) oraz amylopektyny (b)

Źródło: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/gc/d2gc02169b>

Skrobia ze względu na występujące wiązania wodorowe wewnątrz- i międzycząsteczkowych budowanych przez amylozę i amylopektynę struktur nie ma zdolności do bycia tworzywem przemysłowym do zastosowań jako tworzywo sztuczne. Dlatego też poddaje się ją procesowi plastyfikacji w obecności plastyfikatora w podwyższonej temperaturze. Używa się do tego procesu między innymi mocznik, glikol, glicerol i sorbitol [130], które mają za zadanie zredukowanie wewnętrznych wiązań wodorowych między łańcuchami polimeru, przy jednoczesnym zwiększeniu objętości [131]. Termoplastyczna skrobia jest polimerem biodegradowalnym, który można poddawać różnym rodzajom przetwórstwa, dzięki czemu jest stosowana na materiały opakowaniowe (m.in. folie), rolnictwie oraz jako jednorazowe materiały dla gastronomii np. talerzyki, sztućce i kubki [132, 133, 134].

4. Metody przetwórcze polimerów

W celu otrzymania różnego rodzaju wyrobów (np. opakowań, opatrunków, włóknin filtracyjnych itd.), polimery należy poddać różnym metodom przetwórczym. Przetwarzanie tychże surowców wymaga podjęcia szeregu czynności, które pozwolą na otrzymanie konkretnego wyrobu. Jak to już zostało wspomniane w poprzednim rozdziale (Rozdział 3) polimery cechują się różnym pochodzeniem, różną budową chemiczną a co za tym idzie również różnymi właściwościami, które w istotnym stopniu warunkują w jaki sposób dany polimer może zostać poddany przetworzeniu. W zależności od właściwości polimerów takich jak np. zdolność do plastyfikacji lub rozpuszczania w określonych rozpuszczalnikach w poniższej tabeli (Tabela 4.1) zostały zaprezentowane technologie przetwórcze z podziałem na metody stopowe i rozpuszczalnikowe.

Tabela 4.1 Metody przetwórcze polimerów

przetwórstwo polimerów	
metody stopowe	metody rozpuszczalnikowe
• wytłaczanie (ekstruzja); • formowanie wtryskowe; • formowanie rozdmuchowe; • formowanie kompresyjne; • formowanie transferowe; • formowanie rotacyjne; • termoformowanie; • pultruzja [135].	• formowanie włókien na mokro; • formowanie włókien na sucho; • elektroprzędzenie; • wylewanie i natrysk [136].

Źródło: Opracowanie własne

W związku, iż w dalszej części pracy skupiono się na otrzymaniu włókien ciągłych oraz włóknin (igłowana, spunbond) poniżej zostały zaprezentowano najpowszechniejsze metody otrzymywania wyżej wymienionych produktów.

4.1. Metody otrzymywania włókien

Możemy wyróżnić trzy główne metody przędzenia włókien polimerowych pochodzenia naturalnego oraz syntetycznego:

- przędzenie na sucho;

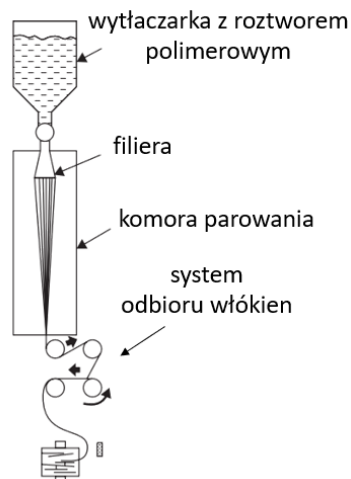
- przędzenie na mokro;
- przędzenie ze stopu.

Przeważającą metodą ze względu na swoją prostotę oraz niskie koszty jest metoda przędzenia ze stopu, w której wykorzystywane jest większość komercyjnie dostępnych polimerów syntetycznych o właściwościach termoplastycznych. Natomiast w momencie, gdy użycie wysokiej temperatury nie jest wskazane przez ryzyko uszkodzenia struktury chemicznej (degradacja termiczna) przetwarzanego polimeru, wtedy wykorzystywane są metody przędzenia na mokro z zastosowaniem mało lotnych rozpuszczalników lub na sucho w rozpuszczalnikami wysoko lotnymi [137,138].

W poniższych rozdziałach dokładniej opisano każdą z wymienionych metod otrzymywania włókien ciągłych.

4.1.1. Metoda z roztworu na sucho

Metoda z roztworu na sucho (z ang. dry spinning) – jest to metoda wykorzystywana do otrzymywania włókien głównie z trioctanu celulozy, octanu celulozy, akrylonitrylu, a także polichlorku winylu. Pierwszym i najważniejszym etapem w procesie przędzenia na sucho jest dobór odpowiedniego, wysoko lotnego rozpuszczalnika, w którym rozpuszczany jest polimer. Mogą to być np. aceton lub eter, które tworzą lepki roztwór. Następnie tak przygotowany roztwór za pomocą pompki zębatej podawany jest do dyszy przędzalniczej (filiery), która formuje strugi włókien. Włókna te następnie trafiają do komory, gdzie zachodzi wstępne zestalenie włókien w wyniku jednokierunkowej wymiany jonów.



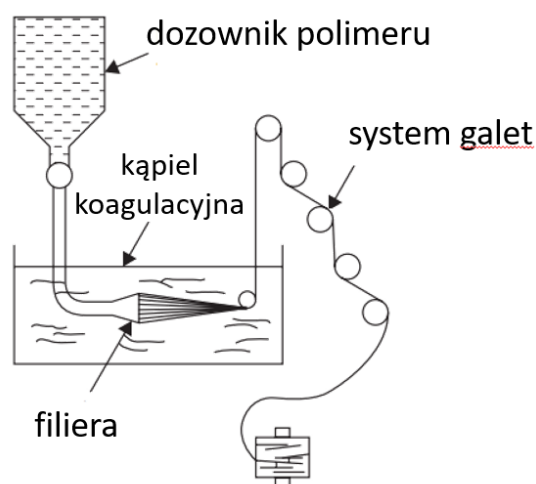
Rys. 4.1 Schemat przędzenia z roztworu na sucho

Źródło: www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857094995500106

Proces ten powoduje zestalenie się włókien i zachodzi w pierwszej kolejności na powierzchni włókien, po czym następuje zestalenie w głębszych warstwach włókna, nadając charakterystyczny kształt „hantli” lub „kości psa”. Następnie zestalone włókna trafiają na system galet, na których prowadzony jest proces rozciągania (orientowanie łańcuchów polimerowych wzdłuż osi włókna) a z nich nawijane są szpule [137,139]. Proces przędzenia na sucho jest bardziej skomplikowaną metodą niż przędzenie ze stopu, ze względu na trudności wynikające z odpowiednim dobrem temperatur przerobowych, a także doбором rozpuszczalnika i jego stężeniem [137].

4.1.2. Metoda z roztworu na mokro

Metoda z roztworu na mokro (z ang. wet spinning) – podobnie jak przędzenie na sucho polega na doborze i rozpuszczeniu polimerów w odpowiednim rozpuszczalniku. W przeciwieństwie do metody na sucho, w tej metodzie stosuje się rozpuszczalniki nisko lotne a całość procesu prowadzi się w znacznie niższych temperaturach przy użyciu kąpieli koagulacyjnej i plastykującej zamiast komór parowania.



Rys. 4.2 Schemat przedzenia z roztworu na mokro

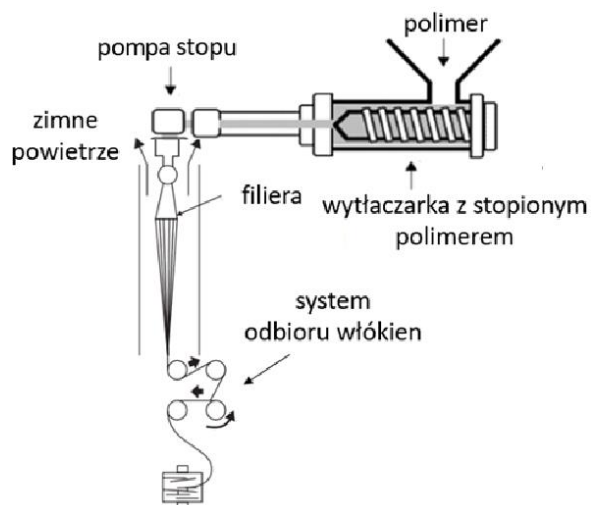
Źródło: www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857094995500106

Proces formowania na mokro rozpoczyna się tak jak już zostało to wspomniane od rozpuszczenia polimeru w rozpuszczalniku, a następnie powstały roztwór o odpowiedniej lepkości jest podawany przez pompę przędzalniczą do filiera (dyszy przędzalniczej, która może składać się z otworów o dowolnym kształcie oraz średnicy). Z filiera stróżki roztworu polimeru trafiają do wanny zawierającej kąpiel koagulacyjną, w której następuje dwukierunkowej wymiany masy, polegającej na tym, iż nierozpuszczalnik wnika w strukturę strugi polimeru, a rozpuszczalnik z roztworu dyfunduje do kąpeli koagulacyjnej. W przypadku włókien alginianowych dochodzi do reakcji chemicznej, wymiany jonowej. Następnie zestalone włókna trafiają do kąpeli plastyfikującej, gdzie następuję ich rozciąg w celu nadania im odpowiednich właściwości wytrzymałościowych. Proces rozciąg może być prowadzony jedno- lub wieloetapowo. Po tym procesie włókna są płukane w celu pozbycia się rozpuszczalnika i nierozpuszczalnika i zostają poddane procesowi przewijania oraz suszenia. Dzięki tej metodzie możemy otrzymać np. włókna alginianowe, poliakrylonitrylowe oraz wiskozowe [140, 141].

4.1.3. Metoda ze stopu polimeru

Metoda ze stopu (z ang. melt spinning) – jest to, najbardziej rozpowszechniona metoda przedzenia przy pomocy, której jesteśmy w stanie otrzymać włókna z polimerów termoplastycznych np. PP, PE, PET, PLA, PBS [142]. Metoda ta w odróżnieniu od pozostałych opisanych metod, nie wymaga użycia rozpuszczalnika i bazuje

na odpowiednio dobranej temperaturze przetwórczej, przez co jest ona od pozostałych metod tańsza oraz szybsza.



Rys. 4.3 Schemat przędzenia z roztworu na mokro

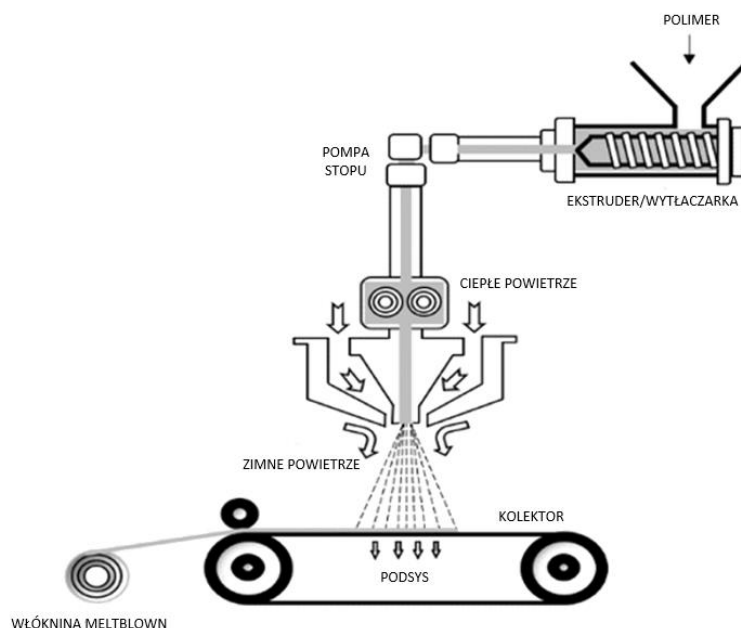
Źródło: www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857094995500106

Metoda przędzenia ze stopu polega na poddaniu polimeru procesowi plastyfikacji za pomocą wylączarki jednoślimakowej, w której polimer ulega stopieniu i następnie za pomocą ślimaka jest przesyłany przy użyciu pompy stopu, która dozuje polimer do głowicy przędzalniczej, wyposażonej w filierę, posiadającą otwory o różnej ilości oraz średnicy, a także kształcie. Następnie włókna trafiają do kanału chłodzącego, w którym następuje ich wstępny rozciąg (orientacja), a także w którym poddane są zestaleniu za pomocą dostarczonego zimnego powietrza. Z kanału, włókna trafiają na szpulę, na którą są nawijane i poddawane dalszemu procesowi rozciągania, w celu nadania im odpowiednich właściwości mechanicznych [143, 144].

4.2. Metody otrzymywania włókien

4.2.1. Metoda pneumatyczna (melt blown)

Metoda pneumatyczna (z ang. meltblown) – jest to jednoetapowy proces otrzymywania włókien (najczęściej filtracyjnych) poprzez rozdmuchiwanie stopionych termoplastycznych polimerów.



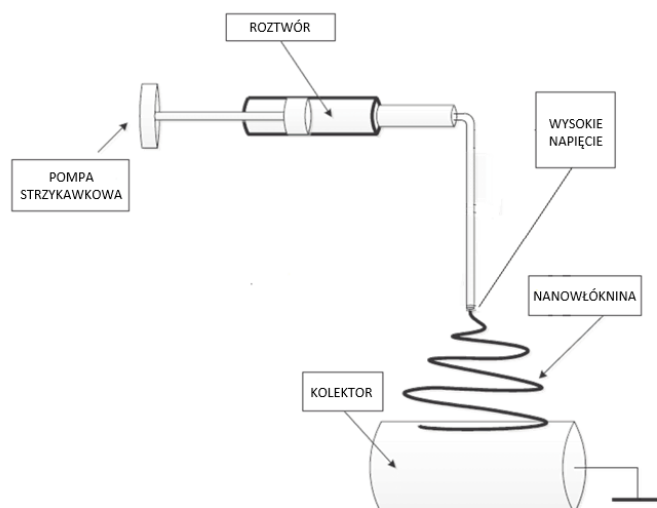
Rys. 4.4 Schemat otrzymywania włókniny meltblown

Źródło: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-a-meltblown-line_fig1_350440454

Termoplast w postaci granulek, wiórek, płatków lub proszku podawany jest z leja zasypowego bezpośrednio do wytłaczarki jednoślimakowej lub dwuślimakowej, w której następuje plastyfikacja użytego polimeru. Następnie ślimak w ekstruderze przesuwa stopiony polimer do pompy dozującej (pompy zębatej), która z jednakową wydajnością podaje polimer do głowicy przędzącej, w której znajduje się filiera oraz do której dostarczane jest ciepłe powietrze. Wypływające stróżki gorącego polimeru pod wpływem powietrza są wydmuchiwane, rozciągane i rozrywane na odległości pomiędzy głowicą a transporterem. Tak powstające włókna są w sposób chaotyczny układane na taśmie transportującej tworząc wstęgę włókniny. Podsumowując, technologia meltblown jest złożonym procesem, w którym zmienne (temperatura przerobu, MFR polimeru, temperatura i ciśnienie powietrza itd.) mają istotny wpływ na jakość otrzymywanej włókniny [145, 146, 147].

4.2.2. Metoda elektoprzędzenia (elektrospinning)

Metoda elektoprzędzenia (z ang. electrospinning) – jest metodą, która służy do otrzymywania włókien i włóknin o wysokim współczynniku powierzchni względem masy w skali nanometrycznej z polimerów naturalnych i syntetycznych [148].



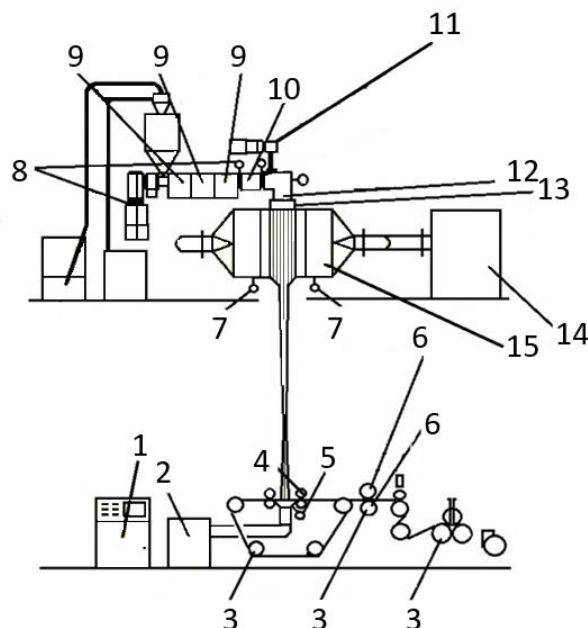
Rys. 4.5 Schemat otrzymywania włókniny metodą elektroprzędzenia

Źródło: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-electrospinningprocess_fig1_322940192

Aparatura do elektrospinningu składa się z pompy dozującej, zakończonej głowicą z igłą, generatora napięcia oraz obrotowego lub nieruchomego kolektora. Metoda ta wykorzystuje silne pole elektrostatyczne, które jest wykorzystywane w procesie formowania. Proces elektroprzędzenia polega w pierwszej kolejności na otrzymaniu roztworu lub stopu polimeru, który następnie za pomocą pompy dozującej jest podawany do głowicy zakończonej igłą przędzalniczą [149]. Do igły przyłożone jest wysokie napięcie, które w momencie wzrostu powoduje, że polimer znajdujący się przy ujściu igły zaczyna ulegać wydłużeniu tworząc tzw. stożek Taylora, który następnie przybiera postać ciągłego włókna (w tym momencie również w przypadku roztworu odparowuje rozpuszczalnik powodując zestalenie stróżki polimeru), który odbierany jest przez kolektor. Włókno otrzymywane w ten sposób przeważnie układa się w sposób chaotyczny tworząc włókninę [150].

4.2.3. Metoda spod filii (spunbond)

Metoda spod filii (z ang. spunbond) – jest jedną z najpopularniejszych metod otrzymywania włóknin. Metoda ta polega na bezpośrednim formowaniu wstęgi włókniny ze stopionego termoplastycznego polimeru (PP, PE, PET, PLA). Proces ten ze względu na wydajność oraz ekonomiczność znalazł zastosowanie w różnych sektorach gospodarki m. in. medycynie, rolnictwie, budownictwie, transporcie, meblarstwie [151].



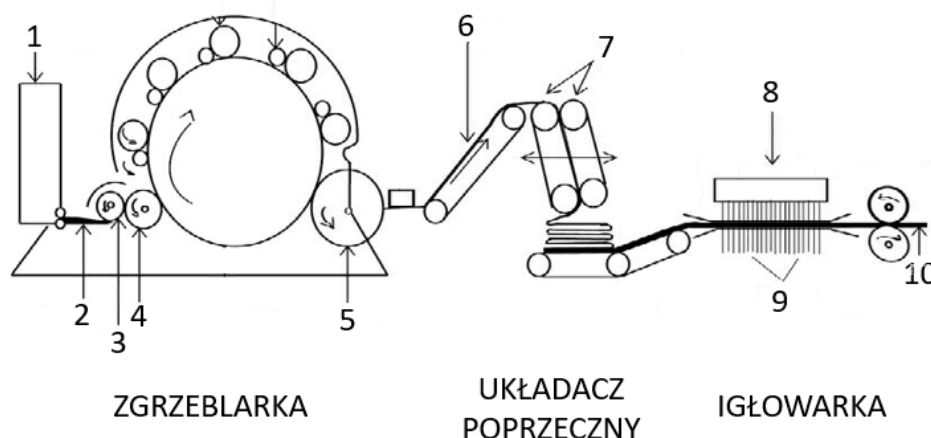
Rys. 4.6 Schemat linii do formowania włókniny metodą „spod filiera” (1. szafa sterująca, 2. komora podciśnieniowa, 3. wałki prowadzące oraz napęd transportera, 4. wałki wstępnego zgniatania, 5. podsys, 6. kalander, 7. czujniki temperatury i ciśnienia w kanale chłodzącym, 8. napęd wytlaczarki, 9. strefy grzewcze wytlaczarki, 10. filtr stopu, 11. głowica, 12. filiera, 13. instalacja przygotowania chłodnego powietrza, 14. kanał chłodzący)

Źródło: Krucińska, I. *Biodegradowalne wyroby włókniste*; Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej: Łódź, Poland, 2014

Metoda spunbond polega na plastyfikacji i homogenizacji polimeru za pomocą wytlaczarki, który za pomocą ślimaka dostarcza go do głowicy, w której znajduje się wielootworowa filiera. Z filiera wypływające stróżki polimeru trafiają do kanału, gdzie pod wpływem powietrza i różnicy ciśnień zostają rozciągnięte, schłodzone oraz zestalone tworząc włókna. Następnie w postaci runa włókna są odbierane przez transporter i poddane kalandrowaniu, za pomocą którego następuje proces spajania włókien tworząc stabilną strukturę włókniny. W ostatnim etapie włóknina nawijana jest w postaci rolek, dzięki czemu łatwiej jest ją przechowywać i transportować [152, 153].

4.2.4. Włókniny igłowane

Włókniny igłowane stosowane są powszechnie w wielu sektorach gospodarki. Proces ten nazywany jest także metodą mechanicznego łączenia włókien lub igłowaniem mechanicznym ze względu, że do łącznia niezwiązanych włókien służą specjalne igły. Metodę tą stosuje się w celu otrzymania wyrobów włóknistych o wysokiej wytrzymałości stosowanych jako materiały filtracyjne, geotekstyli lub materiały izolacyjne [154].



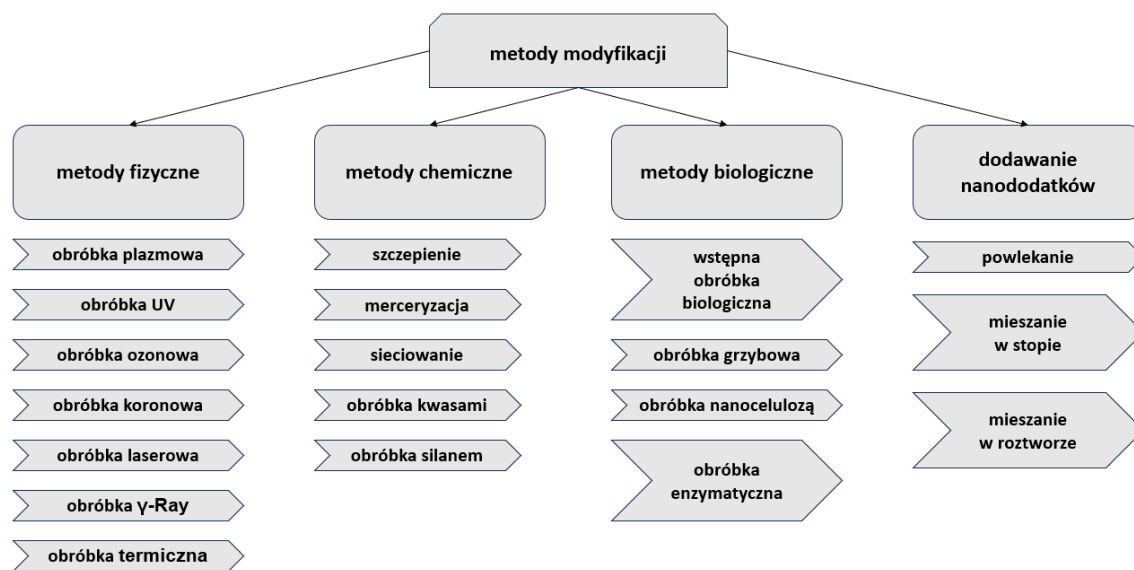
Rys. 4.7 Schemat otrzymywania włókniny igłowanej (1. podawacz włókien, 2. cięte włókna, 3. wałek podający, 4. wałek czyszczący, 5. odbieracz runa, 6. przenośnik skośny, 7. układacz, 8. ruchoma płyta z igłami, 9. igły, 10. włóknina igłowana)

Źródło: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-needle-punching-nonwoven-machine_fig1_309275416

Przeważnie do łączenia włókien metodą igłowania wykorzystuje się runo uzyskane metodą mechaniczną lub pneumatyczną. Uzyskane runo poddawane jest procesowi igłowania na maszynach zwanych igłowarkami. Schemat kompletnego zestawu ciągu technologicznego został przedstawiony na rysunku 4.7 [155]. Na samym początku włókna trafiają na zgrzeblarkę, za pomocą której są one oczyszczane z zanieczyszczeń mechanicznych i organicznych oraz formowane w postać runa. Runo to następnie trafia na układacz poprzeczny lub pionowy, który układa je warstwowo. Następnie włókna tworzące runo, które jest ułożone warstwowo, poddaje się procesowi igłowania. Proces ten polega na użyciu igieł, które przesuwają włókna w kierunku poprzecznym do płaszczyzny runa co wpływa na wiązanie się włókien między sobą dzięki czemu powstaje trójwymiarowa struktura włóknista oraz zwiększana jest wytrzymałość całego produktu. Igłowanie można prowadzić z jednej lub z obu stron runa. Następnie otrzymana wstęga jest nawijana w formie belek i albo jest już gotowa do użytku albo poddaje się ją dalszej obróbce chemicznej lub fizycznej. W metodzie igłowania można wykorzystać naturalne oraz chemiczne włókna [156].

5. Wybrane metody modyfikacji właściwości struktur włóknistych

Ciągły rozwój przemysłu generuje rosnące zapotrzebowanie na materiały, które są coraz bardziej nowoczesne, efektywne i odporne na różne czynniki. Aby poprawić właściwości tych materiałów, modyfikowane są zarówno warstwy powierzchniowe, jak i całe struktury. Wśród metod mających na celu ulepszenie właściwości użytkowych materiałów można wyróżnić metody chemiczne, fizyczne, biologiczne oraz takie, które bazują na dodaniu nanododatków, tzw. „masterbatch’y”. Za pomocą poniższego diagramu (Rys. 5.1) przedstawiono metody modyfikacji struktur włóknistych.



Rys. 5.1 Metody modyfikacji struktur włóknistych

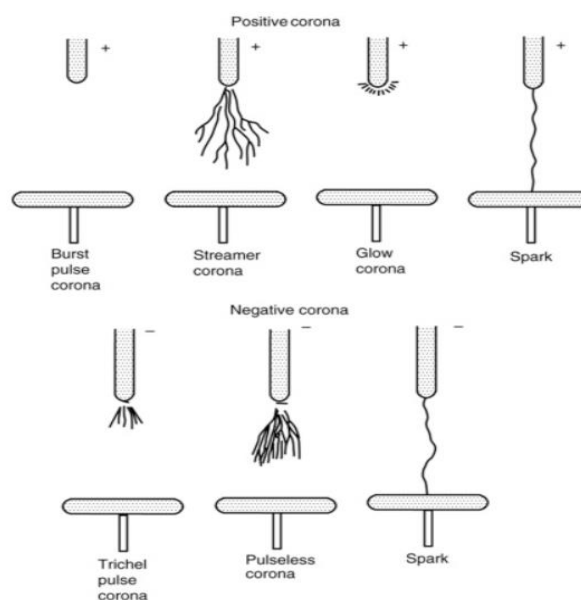
Źródło: Opracowanie własne

5.1. Modyfikacje fizyczne

Modyfikacje fizyczne są to metody, które poprawiają właściwości fizyczne, mechaniczne lub estetyczne modyfikowanych materiałów bez ingerencji w ich strukturę chemiczną. Do fizycznych metod możemy zaliczyć obróbkę plazmą, obróbkę wyładowaniami koronowymi, obróbkę promieniowaniem gamma czy też obróbkę laserem lub ozonem [157]. Poniżej opisano dwie najpowszechniejsze metody modyfikacji fizycznej materiałów.

Obróbka wyładowaniami koronowymi

Obróbka koronowa polega na procesie wyładowań koronowych, które powodują wytworzenie plazmy, która zmienia właściwości powierzchniowe modyfikowanych struktur. Modyfikacja powierzchni może polegać na aktywacji powierzchni lub poprawie przyczepności niektórych związków, które mogą polepszyć np. właściwości hydrofilowe lub też nadać nowe właściwości [158]. Sam proces obróbki koronowej polega na przyłożeniu wysokiego napięcia na części metalowe aparatury w obecności atmosfery lub gazów obojętnych, co powoduje jonizację otoczenia i wyładowanie elektronowe. Wyładowanie koronowe mogą występować w kilku formach. Ich forma zależy od polaryzacji pola oraz geometrii użytej elektrody a także przyłożonego ładunku elektrycznego [159].

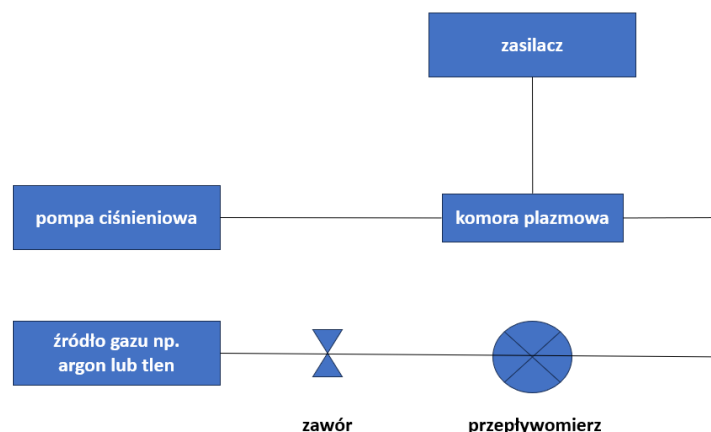


Rys. 5.2 Rodzaje wyładowań w koronach (dodatnich i ujemnych)

Źródło: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/corona-discharge>

Obróbka plazmowa

Obróbka plazmowa, która podobnie jak obróbka wyładowaniami koronowymi służy do modyfikacji warstwy powierzchniowej struktur włóknistych za pomocą plazmy różnych gazów. Proces ten jest podobny do obróbki koronowej, ponieważ obie metody tworzą zjonizowany obszar wokół powierzchni materiału, składający się z aktywnych cząstek, takich jak jony i rodniki [157].



Rys. 5.3 Schemat obróbki plazmowej

Źródło: <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/fiber-modification>

W przedstawionym układzie (Rys. 5.3) powierzchnia włókna jest modyfikowana za pomocą plazmy atmosferycznej lub gazu obojętnego – argon. Doniesienia literaturowe wykazują, że obróbka plazmowa może zwiększać wytrzymałość na rozciąganie i moduł rozciągania modyfikowanych włókien [160].

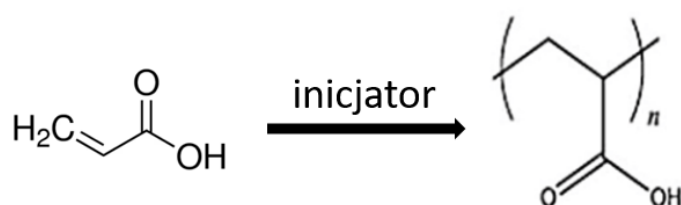
5.2. Modyfikacje chemiczne

Modyfikacje chemiczne to procesy, polegające na zmianie właściwości modyfikowanych materiałów poprzez zaaplikowanie nowych grup chemicznych lub zmianę istniejących wiązań na poziomie molekularnym. Metody te w przeciwieństwie do fizycznych, opierają się na zasadzie reakcji chemicznych i wpływa trwale na strukturę chemiczną włókien/włóknin. Głównym celem prowadzonych modyfikacji jest dostosowanie i poprawa założonych właściwości, do których możemy zaliczyć np. adhezję, odporność na korozję, hydrofobowość. Do chemicznych metod możemy zaliczyć szczepienie, sieciowanie, merceryzację, obróbkę kwasami i zasadami oraz obróbkę silanem [157, 161, 162].

Poprzez sieciowanie

Jest to proces polegający na tworzeniu trójwymiarowych usieciowanych struktur chemicznych między pojedynczymi łańcuchami polimerowymi za pomocą wiązań chemicznych. Proces sieciowania zmienia właściwości materiałów w efekcie czego powstają polimery cechujące się lepszymi właściwościami termicznym, elastycznymi,

mechanicznymi w porównaniu do polimerów nieusieciowanych. Sieciowanie jest kluczowym procesem przy produkcji np. tworzyw termoutwardzalnych, chemoutwardzalnych i elastomerów [163, 164]. Wyróżniamy sieciowanie chemiczne, czyli wywołane przez użycie związków chemicznych, np. związki siarki, diepitlenki, ditlenki oraz diizocyjaniany lub sieciowanie fizyczne inicjowane promieniowaniem UV lub promieniowaniem gamma [163].

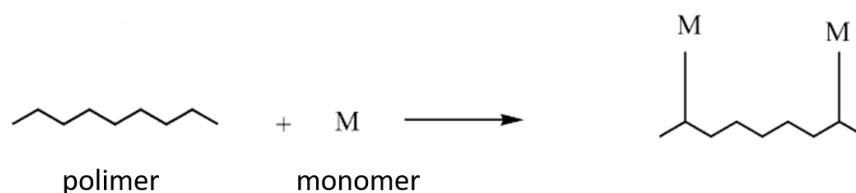


Rys. 5.4 Przykładowy schemat sieciowania kwasu akrylowego

Źródło: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/6/1259>

Poprzez szczepienie

Szczepienie grup funkcyjnych jest procesem polegającym na chemicznym przyłączeniu określonych nowych grup funkcyjnych (np. aminowych, karboksylowych, hydroksylowych) do głównego łańcucha modyfikowanego polimeru lub do jego powierzchni, dzięki czemu modyfikowane tworzywa zyskuje nowe właściwości. Proces szczepienia może między innymi odbyć się poprzez proces polimeryzacji, podczas której przyłączane są mery, które posiadają pożądane właściwości lub poprzez reakcje chemiczne, np. estryfikację, utlenianie lub aminowanie [157, 165].



Rys. 5.5 Przykładowy schemat szczepienia monomeru do łańcucha polimeru

Źródło: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S007967000400067X>

5.3. Metody biologiczne

Kolejnymi metodami jakie są stosowane przez przemysł, w celu modyfikacji wyrobów włókienniczych, to metody biologiczne. Metody te, do modyfikacji wykorzystują różnego rodzaju bakterie, które zmieniają właściwości powierzchniowe oraz strukturalne

modyfikowanych tworzyw [166,167]. Dzięki użyciu bakterii można tym produktom nadać takie właściwości jak hydrofobowość, właściwości antybakteryjne lub zmodyfikować powierzchnię poprzez kontrolowaną degradację w celu otrzymania unikalnych właściwości [168, 169]. Do metod biologicznych możemy zaliczyć między innymi wstępną obróbkę bakteryjną, obróbkę grzybową, obróbkę z wprowadzeniem nanocelulozy oraz obróbkę enzymatyczną. Metody te znalazły zastosowanie w medycynie, rolnictwie, w przemyśle tekstylnym, w którym wymagane są unikatowe właściwości takie jak np. odporność na rozciąganie czy elastyczność [169, 170].

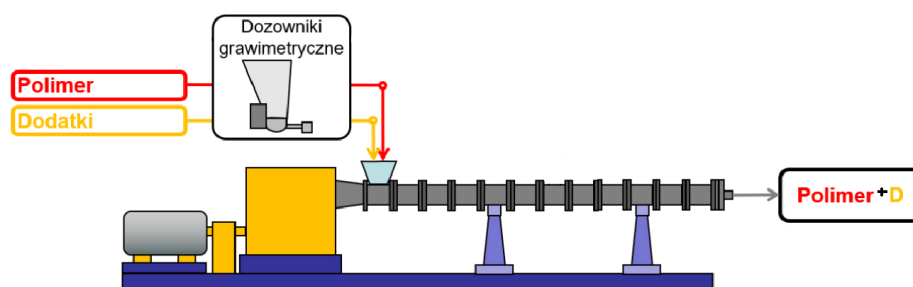
5.4. Modyfikacja nanododatkami

W związku, iż w badaniach zostały użyte różnego rodzaju nanododatki (dodatek, którego przynajmniej jeden wymiar mieści się w przedziale 1-100 nm [171]) zdecydowano, że w ramach prowadzenia eksperymentów, metoda ta zostanie pokazana i opisana jako osobny rozdział jednej z metod modyfikacji włókien i wyrobów włókienniczych.

Modyfikacja wyrobów włókienniczych nanododatkami to metoda, która polega na wprowadzaniu nanocząsteczek do struktury włókien lub na ich powierzchnię w celu poprawy lub nadania wyrobom nowych właściwości. Nanododatki można wprowadzić „w”, „na” strukturę włókna za pomocą powlekania oraz mieszania w roztworze lub w stopie.

Mieszanie w stopie

Mieszanie w stopie – jest to metoda polegająca na wprowadzeniu nanododatku do stopionego polimeru w celu jego modyfikacji. Wprowadzenie nanododatku może odbyć się przez bezpośrednie zmieszanie dodatku z granulatem za pomocą mieszania mechanicznego [172], a następnie poddanie tej mieszaniny plastyfikacji za pomocą wylączarki dwuślimakowej w celu homogenizacji polimeru z środkiem modyfikującym lub przez bezpośrednie dozowanie dodatku do ekstrudera podczas procesu przetłaczania [173].

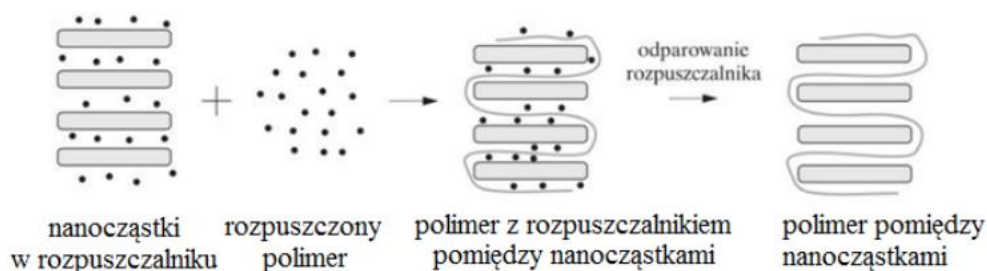


Rys. 5.6 Schemat dozowania polimeru do wylaczarki

Źródło: https://www.ipmtc.com.pl/1_tworzywa_konstrukcyjne_wzmacniane_wloknem_szklanym.html

Mieszanie w roztworze

Mieszanie w roztworze – jest to proces, który opiera się na wprowadzeniu dodatków do roztworu polimeru. Metoda ta składa się z dwóch etapów. Pierwszy etap polega na bezpośrednim wymieszaniu środka modyfikującego z rozpuszczonym polimerem uzyskując układ homogeniczny, a następnie poddanie uzyskanej mieszaniny procesowi usunięcia rozpuszczalnika poprzez jego odparowanie. Inna nazwa tej metody – metoda rozpuszczalnikowa [174].



Rys. 5.7 Schemat metody - mieszanie w roztworze

Źródło: Lewandowska, M.; Kurzydłowski, K. *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*; Wydawnictwo Naukowe PWN: Warszawa, Poland, 2010; pp. 201-205

Powlekanie

Powlekanie (z ang. coating) – jest to proces, który polega na nanoszeniu na powierzchnię włókien warstwy czynników, która ma za zadanie poprawę właściwości chemicznych, fizycznych, mechanicznych, a także funkcjonalnych (np. właściwości antybakteryjne). Proces ten pozwala nadać włóknom właściwości takich jak odporność: na oleje (oleofobowość), wodę (hydrofobowość), promieniowanie UV, bakterie, a także poprawić ich wytrzymałość i trwałość. Wyróżniamy dwa główne rodzaje powlekania. Fizyczny (PVD – Physical Vapour Deposition), który bazuje na zjawiskach

fizycznych oraz chemiczny (CVD – Chemical Vapour Deposition, który oparty jest na reakcjach chemicznych zachodzących na powierzchni modyfikowanej struktury. Dodatkowo powlekanie może odbyć się poprzez zanurzenie lub napyłanie nanododatków w postaci zawiesiny zawierający środek adhezyjny [175, 176, 177].

Tabela 5.1 Porównanie właściwości procesu powlekania – metody PVD oraz CVD

proces	temperatura osadzania [°C]	grubość powłoki [μm]	adhezja powłoki	właściwości powłoki	zastosowanie powłok
PVD	<500 °C	0.1-2μm	doskonała	– twarda; – odporna na zużycie; – niskie tarcie;	narzędzia tnące, części odporne na zużycie, biżuteria, optyka
CVD	>1,000 °C	1-10μm	dobra	– twarda; – odporna na zużycie; – odporna na korozję;	narzędzia tnące, części odporne na zużycie, implanty medyczne

Źródło: <https://www.cutwel.co.uk/blog/pvd-vs-cvd-coating-which-should-i-choose.html>

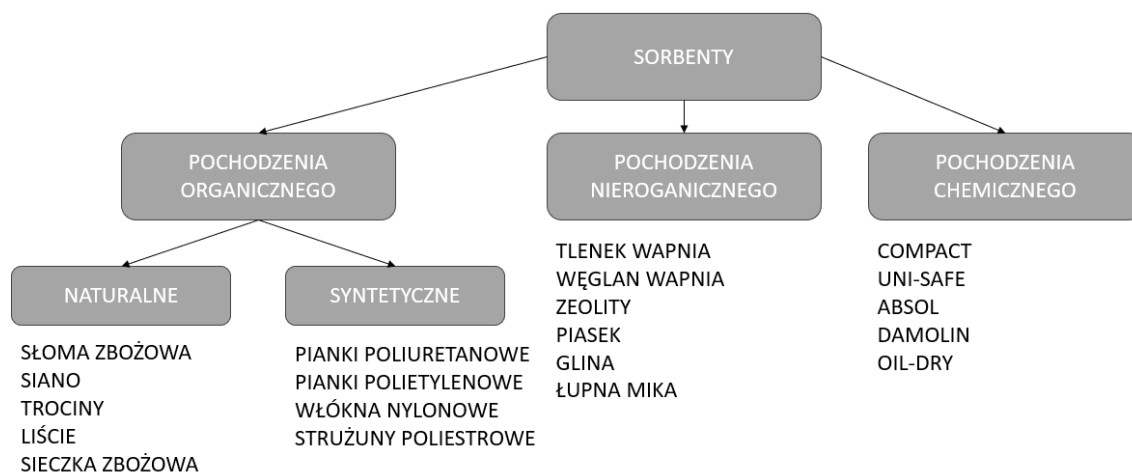
6. Modyfikatory wyrobów włóknistych

Do modyfikatorów wyrobów włóknistych możemy zaliczyć różnego typu substancje i związki chemiczne lub produkty pochodzącej z biomasy. Dzięki użyciu modyfikatorów możemy nadać nowe właściwości lub zmienić dotychczasowe modyfikowanych materiałów. Do tych właściwości można zaliczyć między innymi elastyczność, wytrzymałość, właściwości antybakteryjne, właściwości sorpcyjne oraz wiele innych. Wyróżniamy wiele sposobów wprowadzania modyfikatorów na powierzchnię lub w strukturę modyfikowanego tworzywa, które bardziej szczegółowo zostały opisane w Rozdziale 5.4.

Poniżej zostały zaprezentowane modyfikatory, które w dalszej części pracy zostały wykorzystane w celu nadania strukturom włóknistym nowych pożądanych właściwości.

6.1. Sorbenty

Sorbenty – są to materiały, które są w głównej mierze wykorzystywane do pochłaniania, zbierania, zatrzymywania różnego rodzaju substancji i związków chemicznych w tym: substancji ropopochodnych, olei, kwasów, zasad oraz jonów kationowych i anionowych. Sorbenty możemy podzielić ze względu na sposób pochłaniania substancji. Wyróżniamy sorbenty, które pochłaniają i zatrzymują substancje wewnątrz struktury (taki proces nazywamy absorpcją) lub powierzchniowo (proces adsorpcji). Dodatkowo wyróżniamy materiały, które wykorzystują jednocześnie oba te zjawiska. Sorbenty możemy podzielić ze względu na pochodzenie, co zostało zaprezentowane za pomocą poniższego grafu (Rys. 6.1).



Rys. 6.1 Podział sorbentów ze względu na ich pochodzenie wraz z przykładami

Źródło: Chodorowski, J.; Salomonowicz, Z.; Jarosz, W. Badanie skuteczności sorbentów; SGSP: Warszawa, Poland, 2004, <http://www.serv-net.pl/~usr04/fireman/wiedza/n16.htm>

Dzięki swoim właściwościom materiały sorpcyjne znalazły zastosowanie między innymi w branży petrochemicznej, medycznej, w pożarnictwie, oczyszczalniach oraz sortowaniach śmieci itp. [178, 179].

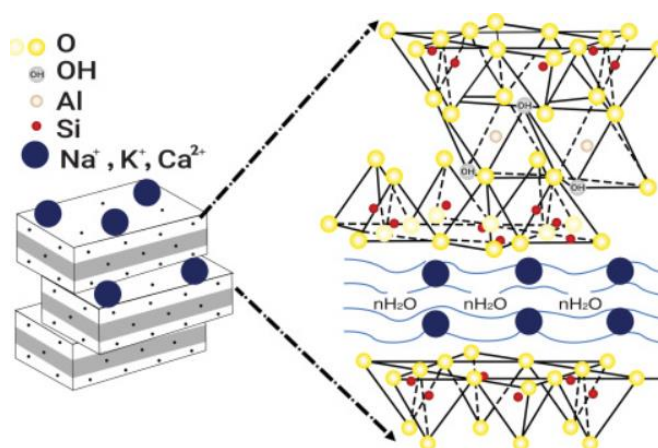
6.1.1. Opoka

Opoka – jest to skała osadowa, która jest formą przejściową między skałami krzemionkowymi a węglanowymi i powstała w okresie górnej kredy głównie z małych szczątków organicznych (małż, gąbek, otwornic) [180, 181]. Opoka ze względu, że jest naturalnym surowcem to jej struktura jest niejednorodna i składa się z 25–48% węglanu wapnia oraz 5–62% krzemionki. Dodatkowo opoka może zawierać domieszki licznych soli i tlenków takich jak: związki żelaza, magnezu, sodu, manganu czy nawet tytanu [182] i w zależności od ich udziału opoka przyjmuje kolory od jasnoszarego, niebieskawego do żółtego lub czerwono-brunatnego [183, 184]. Tak jak już zostało to wspomniane, dominującymi związkami w opoce są krzemionka oraz wapń i to od ich stosunku między sobą Ca/Si, opokę można podzielić na różne gatunki. Gatunkami opoki są: opoka „lekka” oraz „ciężka”. Mówiąc o opoce lekkiej, mamy do czynienia z surowcem zawierającym więcej krzemionki w swoim składzie, natomiast opoka ciężka charakteryzuje się większą ilością soli wapnia [181, 185]. Opoka ze względu na swoje dobre właściwości mechaniczne, izolacyjne oraz bardzo wysoką odporność termiczną była wykorzystywana w ceramice, w budownictwie oraz w przemyśle chemicznym [180]. Opoka ze względu na dużą zawartość wapnia w swojej strukturze, cechuje się bardzo dobrymi właściwościami sorpcyjnymi fosforu, żelaza i magnezu, przez co również stosowana jest w procesach oczyszczania

ścieków i wód [186]. Opoka, dzięki swojej odporności termicznej poddawana jest procesom obróbki termicznej, przez co jej zdolność sorpcyjna rośnie (od $60,5 \text{ g P} \cdot \text{kg}^{-1}$ w 250°C do $119,6 \text{ g P} \cdot \text{kg}^{-1}$ w 1000°C) przez rozpad węglanu wapnia na dwutlenek węgla i tlenek wapnia [185]. Komercyjnym przykładem prażonej opoki jest Polonite® firmy Polonite Nordic AB.

6.1.2. Bentonit

Bentonit – jest nieskonsolidowaną skałą osadową należącą do minerałów ilastych krzemionkowych, powstający poprzez erozję popiołu wulkanicznego pod wpływem wody. Głównym składnikiem bentonitu jest montmorylonit, który składa się z warstw tlenków glinu i krzemu oraz jonów i cząstek wody, które mogą się znajdować między tymi warstwami [186].



Rys. 6.2 Geometria strukturalna bentonitu

Źródło: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/bentonite>

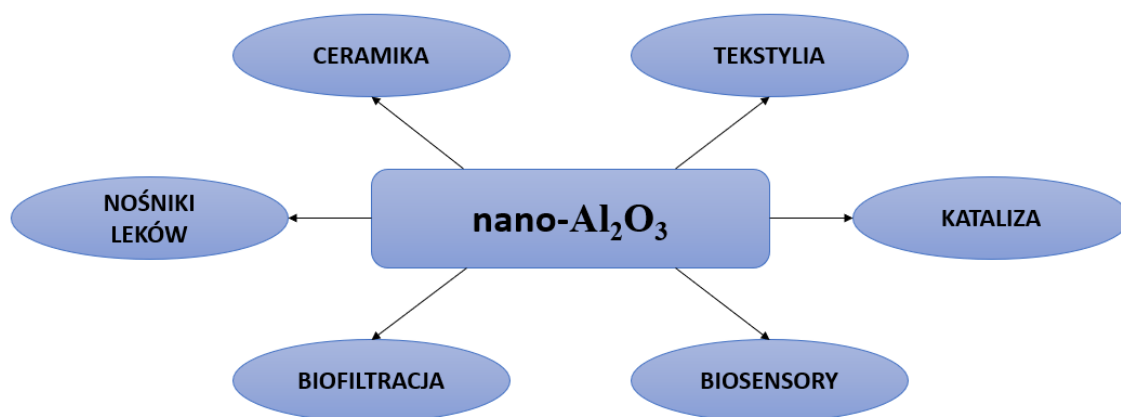
Wyróżniamy trzy gatunki bentonitu, różniące się zawartością jonów wapnia, glinu i sodu. Bentonit posiadający jony wapnia i sodu jest najczęściej wykorzystywanym materiałem w przemyśle. Wyróżniamy naturalny bentonit wapniowy (charakteryzuje się większym udziałem wapnia), naturalny bentonit sodowy (charakteryzuje się podobnym stosunkiem sodu i wapnia) oraz aktywowany bentonit wapniowy (sodowo-wapniowy), który modyfikowany jest węglanem sodu w celu wprowadzenia dodatkowych jonów sodu w jego strukturę.

Bentonit, na którym znajdują się ładunki ujemne adsorbuje cząsteczki kationowe, dzięki czemu surowiec ten może być stosowany jako bardzo dobry sorbent amoniaku lub metali ciężkich [187, 188].

6.1.3. Tlenek glinu

Tlenek glinu (Al_2O_3) – jest to nieorganiczny związek chemiczny, który składa się z glinu (najliczniejszy pierwiastek w skorupie ziemskiej [189]) oraz tlenu, charakteryzujący się wyjątkowymi właściwościami takimi jak: odporność chemiczna, twardość, odporność termiczna oraz elektroizolacyjność [190]. Czysty tlenek glinu występuje w postaci korundu oraz jego rzadkich odmian (szafir, rubin, itp.). Wyróżniamy trzy modyfikacje fazowe Al_2O_3 . Są to fazy α , β oraz γ . Faza α jest najczęściej występującą formą w naturze, który łącznie z SiO_2 (tlenek krzemu) tworzą minerały ilaste, do których zaliczamy wcześniej już wspomniany bentonit. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ stosowany jest głównie jako materiał ścierny oraz służy do produkcji czystego aluminium. Kolejną strukturą jaką wyróżniamy jest $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Strukturę tą otrzymujemy po poddaniu wodorotlenku glinu termicznej obróbce w temperaturze około 400 °C, natomiast stosując temperaturę rzędu 1100–1200 °C modyfikacja jest nieodwracalna. Forma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ stosowana jest głównie do pochłaniania wilgoci z procesach chemicznych oraz jako nośniki katalizatorów w przemyśle chemicznym [191].

Ostatnią formą tlenku glinu jest struktura krystaliczna β , która charakteryzuje się heksagonalną siecią krystaliczną. Forma ta nie jest czystym tlenkiem glinu lecz mieszaniną tlenku glinu z metalami alkalicznymi, która pod wpływem działania wysokiej temperatury (1600 – 1700 °C) rozpada się na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz tlenek metalu z jakim był on związany.



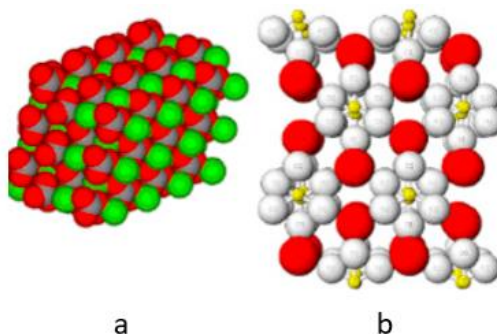
Rys. 6.3 Zastosowanie nano- Al_2O_3 (dla faz α i γ)

Źródło: <https://www.mdpi.com/1420-3049/28/23/7922>

Tlenek glinu ze względu na swoje właściwości zależnie, od użytej fazy oraz wielkości cząstek (nano – większa powierzchnia aktywna), znalazł szereg zastosowań [192], które zostały zaprezentowane za pomocą powyższego rysunku (Rys. 6.3).

6.1.4. Węglan wapnia

Węglan wapnia (CaCO_3) – jest to nieorganiczny, miękki związek chemiczny, barwy białej, znajdujący się w skałach, muszlach skorupiaków oraz skorupach jaj. Węglan wapnia występuje jako wapień w różnych w skałach oraz minerałach, np. kalcyt, kreda, koral, aragonit oraz marmur. CaCO_3 występuje w dwóch najczęściej spotykanych formach (Rys. 6.4) rombowej – aragonit oraz heksagonalnej – kalcyt.



Rys. 6.4 Formy CaCO_3 (a) kalcyt, (b) aragonit

Źródło: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/calcium-carbonate>

Obie formy są nierozpuszczalne w wodzie, a ich gęstości wynoszą odpowiednio dla aragonitu $2,83 \text{ g/cm}^3$, a dla kalcytu $2,71 \text{ g/cm}^3$, który jest stabilną formą węglanu wapnia ($\beta\text{-CaCO}_3$), zaś aragonit ($\lambda\text{-CaCO}_3$) oraz wateryt ($\mu\text{-CaCO}_3$) są niestabilnymi formami CaCO_3 . Węglan wapnia można otrzymać za pomocą dwóch metod. Pierwsza metoda jest metodą fizyczną polegającą na bezpośrednim mieleniu skał zawierających CaCO_3 , natomiast druga metoda opiera się na procesie chemicznym tzw. strącaniu, który charakteryzuje się większą czystością gotowego wyrobu oraz jednolitym rozmiarem.

Węglan wapnia w dzisiejszych czasach znalazł szereg zastosowań w różnych branżach takich jak: budownictwo, rolnictwo, kosmetyka i farmacja, przemysł spożywczy, papierniczy, a także chemiczny [193, 194, 195, 196].

6.1.5. Słoma owsiana

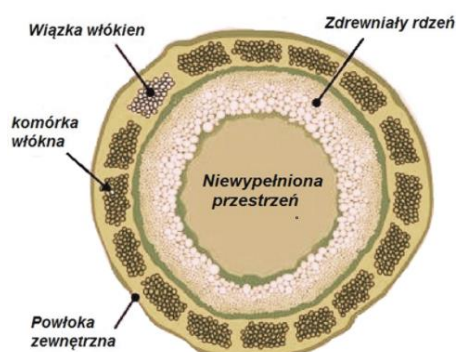
Słoma owsiana – jest pozostałością po zbiorze owsa przez rolników. Owies (*Avena sativa* L.) to zboże jednoroczne, które jest uprawiane na całym świecie i może być siane na wiosnę lub jesienią. W 2021 roku uprawa wyniosła 9,6 mln ha, generując 22,5 mln ton zboża [197]. Słoma owsiana składa się z liści i łodygi, które stanowią 50% masy całej rośliny i jest źródłem lignocelulozowym składającym się z hemiceluloz, celulozy oraz ligniny [198],

które mogą adsorbować zanieczyszczenia. Prócz wspomnianych składników w słomie owsianej znajdują się również magnez, sód oraz wapń, które również mogą wspomagać proces adsorpcji [199].

Poza właściwościami sorpcyjnymi, słoma owsiana może być wykorzystywana głównie w rolnictwie np. jako pasza dla zwierząt lub ściółka. Dodatkowo słomę można wykorzystać do procesu mulczowania w wcale z chwastami oraz w celu zatrzymania wody między uprawianymi warzywami o owocami. Słomę owsianą wykorzystuje się również w ekologicznym budownictwie jako izolacja ścian oraz jako materiał energetyczny w celu otrzymywania peletu, który następnie można spalić [198,200].

6.1.6. Słoma konopna

Słoma konopna – jest to pozostałość po zbiorze konopi siewnych (*Cannabis sativa L.*), która składa się głównie z liści i łodyg [201]. Łodyga składa się głównie ze zdrewniałego rdzenia oraz włókien wzdłużnie ułożonych, które otaczają rdzeń (Rys. 6.5).



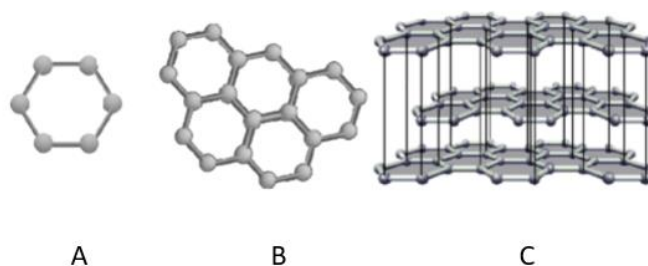
Rys. 6.5 Przekrój poprzeczny łodygi konopi

Źródło: <https://spliff.pl/images/rys.2.jpg>

W wyniku procesu dekortykacji (mechaniczne wydobywanie do celów przędnych włókien łykowych z łodyg) ze słomy konopnej można uzyskać 70 do 75% paździerz oraz 25 – 30% włókien, które wykorzystywane są w przemyśle tekstylnym lub budowlanym [202]. Paździerz w swej strukturze chemicznej zawiera celulozę, ligninę, hemicelulozę oraz składniki mineralne takie jak (magnez, potas, krzemionka oraz wapń). Paździerz dzięki takim właściwościom jak lekkość, biodegradowalność, chłonność wilgoci oraz dobre właściwości izolacyjne znalazł zastosowanie w licznych branżach takich jak budownictwo (wypełniacz, izolator), rolnictwo (ściółka dla zwierząt, mulcz, kompost), przemysł opakowań (wypełniacz) a także energia odnawialna (biopoliwa) [201, 202, 203, 204, 205, 206].

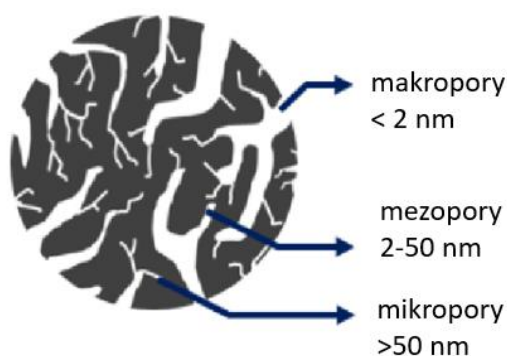
6.1.7. Węgiel aktywny

Węgiel aktywny (aktywowany) – jest to czarny, sztywny, nietoksyczny, amorficzny mikrokryształiczny adsorbent o bardzo silnej rozbudowanej powierzchni właściwej (od 1000 – 1500 m²/g do nawet 3000 m²/g) oraz strukturze porowatej o zróżnicowanym kształcie i rozmiarze [207].



Rys. 6.6 Struktury węgla – (A) heksagonalny atom węgla, (B) mikrokryształiczna warstwa węgla, (C) struktura węgla aktywnego

Źródło: https://www.researchgate.net/figure/Hexagonal-carbon-atom-a-microcrystalline-carbon-layer-b-and-activated-carbon_fig1_346557064



Rys. 6.7 Struktura porowata węgla aktywnego

Źródło: <https://spaceblackadsorbents.com>

Węgiel aktywny występuje w różnych postaciach, do których możemy zaliczyć postać pylistą, formowaną (peletki) lub ziarnistej/granulowanej. Głównym składnikiem węgla aktywowanego jest węgiel pierwiastkowy, którego ilość wynosi 85 – 95%. Innymi pierwiastkami mogą być: azot, wodór, tlen siarka oraz węglany metali, a także tlenki metali.

Możemy wymienić cztery różne procesy otrzymywania węgla aktywnego. Należą do nich proces pirolizy, proces aktywacji chemicznej, proces aktywacji fizycznej oraz proces karbonizacji wraz z aktywacją parową lub termiczną [208, 209]. Źródłami otrzymania węgla mogą być np.: węgiel brunatny, węgiel kamienny, torf, pestki wiśni, drewno, pestki arganii czy łupiny orzecha kokosowego [210, 211, 212].

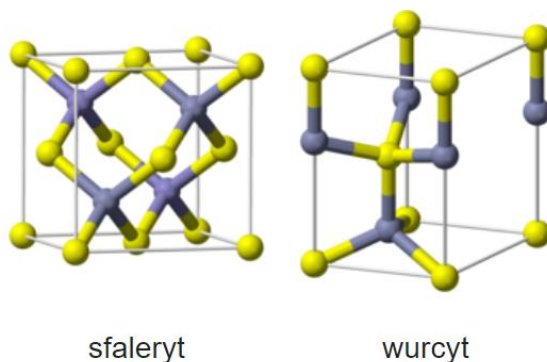
Dzięki swoim właściwościom węgiel aktywny może być stosowany jako bardzo dobry jakości adsorbent, który może pochłaniać zanieczyszczenia z wody oraz ścieków komunalnych i przemysłowych a także powietrza. Dodatkowo węgiel aktywny wykorzystywany jest w elektronice, medycynie i farmacji [213, 214, 215].

6.2. Nanomateriały o właściwościach bakteriobójczych

Nanomateriały to klasa materiałów, które dzięki swojej strukturze wykazują zdolność biobójczą lub hamowania wzrostu bakterii (właściwości bakteriostatyczne). W dzisiejszych czasach nanomateriały znalazły zastosowanie między innymi w medycynie, inżynierii materiałowej i środowiskowej, budownictwie oraz w przemyśle spożywczym [216]. Stosując nanododatki w celu zabicia lub zahamowania rozwoju bakterii wykorzystuje się różnego rodzaju mechanizmy, np. bezpośrednie oddziaływanie z ich materiałem genetycznym, generowanie reaktywnych form tlenu (silne utlenianie), bezpośrednie oddziaływanie na ścianę komórkową bakterii. Do najczęściej stosowanych nanododatków z jakimi mamy do czynienia w zastosowaniach przemysłowych to: tlenek cynku, ditlenek tytanu, srebro, tlenek miedzi, tlenek krzemu, nanorurki węgla lub naturalne polimery (np. chitozan, celuloza) [217, 218].

6.2.1. Siarczek cynku

Siarczek cynku (ZnS) – jest to biały, nierozpuszczalny w wodzie związek chemiczny o bardzo dobrych właściwościach elektroizolacyjnych, posiadający budowę jonową, zbudowany z jonów cynku (Zn^{2+}) oraz siarki (S^{2-}). ZnS jest jednym z głównych minerałów, z których pozyskuje się cynk. Siarczek cynku w naturze występuje w dwóch formach krystalicznych: wurcyt w formie heksagonalnej oraz sfaleryt (blenda cynkowa) w formie sześciiennej, bardziej stabilnej [219, 220, 221].



Rys. 6.8 Formy krystaliczne ZnS

Źródło: https://pl.wikipedia.org/wiki/Siarczek_cynku

Siarczek cynku można otrzymać kilkoma metodami, zarówno fizycznymi jak i chemicznymi. Poniżej znajdują się główne metody otrzymania ZnS [222, 223, 224]:

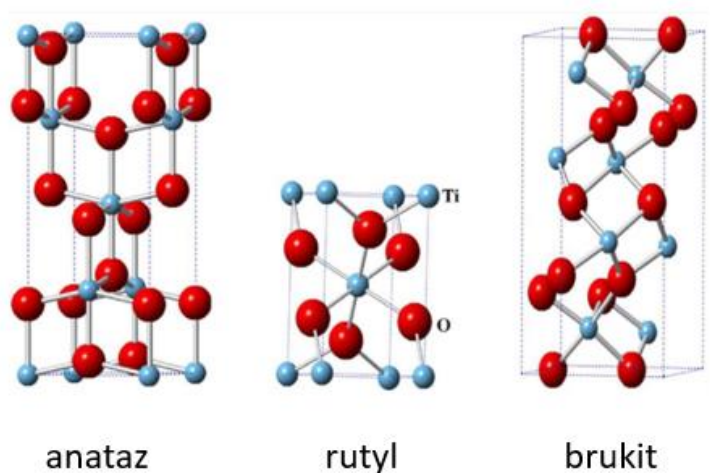
- metoda osadzania z pary chemicznej (CVD) - cynk i siarka dostarczane są w formie gazów, które reagują w fazie gazowej, po czym osadzają się na powierzchni podłoża w postaci cienkiej warstwy ZnS;
- metoda gazowo-stanowa (reakcja gazów) – reakcja siarkowodoru (H_2S) z parami cynku lub tlenkiem cynku (ZnO) pod wpływem wysokiej temperatury;
- reakcja chemiczna w roztworze – reakcja między solą cynkową a solą zawierającą siarkę;
- metoda hydrotermalna - synteza siarczku cynku pod wpływem wysokiego ciśnienia, wysokiej temperatury i wody;
- metoda mechanochemiczna - inicjowana mechanicznie przez mielenie w młynach kulowych;
- metoda sol-gel – otrzymywanie ZnS poprzez syntezę koloidalną.

ZnS ma wiele zalet, takich jak właściwości transportowe, właściwości półprzewodnikowe, dobra stabilność termiczna, nietoksyczność, wspomniana już nierozpuszczalność w wodzie i wysoka aktywność fotokatalityczna i niski koszt [225, 226, 227].

Tlenek cynku jest jednym z materiałów o szerokim zakresie zastosowań, do których możemy zaliczyć: urządzenia laserowe, urządzenia emitujące światło, nieliniowe urządzenia optyczne, lampy elektronopromieniowe, powłoki antyrefleksyjne [227].

6.2.2. Tlenek tytanu (IV)

Tlenek tytanu (IV) (TiO_2) – jest to nieorganiczny związek chemiczny, koloru białego, powszechnie występujący w piasku, rudach oraz glebie [228]. W naturze TiO_2 występuje w trzech różnych strukturach krystalicznych: brukit, rutyl oraz anataz [229]. Struktury te przedstawione są schematycznie za pomocą poniższego rysunku (Rys 6.90).



Rys. 6.9 Struktury krystaliczne TiO_2

Źródło: <https://www.mdpi.com/2073-4344/13/2/232>

Dodatkowo w poniższej tabeli (Tabela 6.1) zaprezentowano właściwości każdej z wymienionych struktur.

Tabela 6.1 Wybrane właściwości struktur krystalicznych TiO_2

właściwości	struktury krystaliczne TiO_2		
	anataz	brukit	rutyl
gęstość w 25°C [g/cm^3]	3,83	4,14	4,24
współczynnik załamania światła	2,569	2,807	2,948
temperatura topnienia [°C]	1560	1852	1870
względna przenikalność elektryczna	55	75	110 – 117
twardość (wg skali Mohsa)	5 – 6,5	5,5 – 6	6 – 6,5
układ krystalograficzny	tetragonalny	romboedryczny	tetragonalny
przerwa energetyczna (eV)	3,2	3,1	3,0

Źródło: Grzechowiak, J.; Wereszczako-Zielińska, I. Kataliza w ochronie środowiska- zastosowanie TiO_2 , Przem. Chem., 79(8), 263–266, 2000

Tlenek tytanu można otrzymać kilkoma metodami, zarówno fizycznymi jak i chemicznymi. Poniżej wymienione są główne metody otrzymania TiO_2 :

- metoda siarczanowa;
- metoda zol-żel;
- metoda chlorkowa;
- metoda hydrolizy rozpuszczonych soli tytanu;
- metoda bezpośredniego utleniania;
- metoda elektroforetyczna;
- metoda hydrolizy pirolitycznej z fazy gazowej [230, 231, 232, 233].

TiO_2 posiada unikalne właściwości takie jak stabilność fizykochemiczna, nietoksyczność, duża oporność termiczna, duża odporność mechaniczna, hydrofilowość, duża przenikalność elektryczna, neutralność dla środowiska a także duża odporność chemiczna [234, 235, 236]. Dzięki wspomnianym właściwościom tlenek tytanu znalazł zastosowanie między innymi w: medycynie, elektronice, farmacji, przemyśle spożywczym, przemyśle chemicznym, filtrach w oczyszczalniach ścieków czy też powłoki antybakteryjne [237,238].

6.2.3. Srebro

Srebro (nano-Ag) – nano srebro są to cząstki o dużym stosunku powierzchni do objętości, których rozmiar wynosi od 1 do 100 nm oraz posiadają unikalne właściwości, takie jak właściwości przeciwwgrzybiczne, antybakteryjne (wysoko toksyczny dla bakterii, takich jak *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli* [239]), elektryczne, optyczne i magnetyczne [240, 241, 242]. W naturze srebro występuje w stanie wolnym oraz w postaci minerałów takich jak chlorargyryt, a także argentyt. Dodatkowo Ag wydobywane jest jako domieszka rud ołowiu, cynku, miedzi oraz złota. W przemyśle możemy wyróżnić trzy metody otrzymania nano srebra. Są to metody chemiczne, fizyczne i biologiczne [243, 244, 245]. Do metod chemicznych możemy zaliczyć: redukcję chemiczną, pirolizę, techniki elektrochemiczne oraz techniki chemiczne wspomagane promieniowaniem. Ogólnie metody chemiczne wykorzystują trzy składniki, do których możemy zaliczyć: prekursory metali, reduktory oraz środki stabilizujące i zamykające [243, 246]. Do metod fizycznych zaliczamy: wyładowania łukowe, metoda kondensacji pary, rozpylanie magnetronowe prądem stałym oraz mielenie [244, 247]. Ostatnią metodą jest metoda biologiczna,

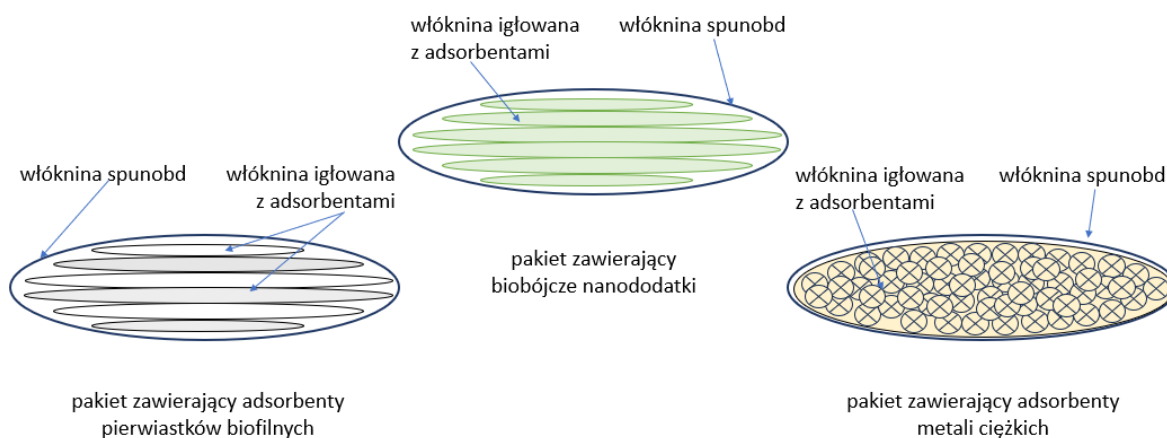
która wykorzystuje mikroorganizmy (grzyby, drożdże oraz bakterie) do redukcji enzymatycznej oraz nieenzymatycznej soli srebra [245, 248, 249, 250].

Nano-Ag dzięki swoim właściwościom stosowany jest w środkach przeciwbakteryjnych, w produktach kosmetycznych, powłokach urządzeń medycznych, przemyśle farmaceutycznym, ortopedii i czujnikach optycznych [251].

III HIPOTEZA ORAZ CEL I ZAKRES PRACY BADAWCZEJ

Hipoteza badawcza pracy doktorskiej zakłada, że zastosowanie technik włókienniczych w procesie formowania układów filtracyjnych i ich powierzchniowa modyfikacja pozwoli uzyskać wielkopowierzchniowe struktury porowate, zdolne do selektywnej sorpcji związków azotu, fosforu, a także metali ciężkich takich jak ołów z wód powierzchniowych. Ponadto wprowadzenie dodatkowych aktywnych modyfikatorów w warstwy powierzchniowe wymienionych struktur nada im np. właściwości do eliminacji zagrożenia bakteriologicznego.

W związku z tak postawioną hipotezą badawczą, głównym celem pracy było wytworzenie wysokowydajnych, biodegradowalnych tekstylnych kaskadowych materiałów filtracyjnych charakteryzujących się zdolnością do eliminacji z wód powierzchniowych związków fosforu, azotu oraz ołowiu na drodze ich selektywnej sorpcji. Dodatkowo założono wytworzenie na ich powierzchni warstwy aktywnej o właściwościach bakteriobójczych względem bakterii Gram dodatnich i Gram ujemnych.



Rys. 1 Przekrój poprzeczny otrzymanych i badanych pakietów filtracyjnych

Źródło: Opracowanie własne

Mając na uwadze osiągnięcie założonego celu badawczego i udowodnienie powstałej hipotezy badawczej, zakres prac obejmował następujące czynności, działania:

1. Charakterystyka użytych polimerów biodegradowalnych i/lub kompostowalnych w celu określenia optymalnych warunków przetwórczych.
2. Wytworzenie z wytypowanych i scharakteryzowanych polimerów dwóch rodzajów włókien będących materiałem konstrukcyjnym filtrów układu kaskadowego – włókniny igłowanej oraz włókniny typu spunbond.

3. Modyfikacja warstwy powierzchniowej wytworzonych włóknin za pomocą usieciowanego poli(kwasu akrylowego).
4. Nadanie wytworzonym materiałom filtracyjnym właściwości adsorpcyjnych jonów fosforanowych oraz amonowych poprzez naniesienie wytypowanych sorbentów.
5. Utworzenie tekstylnych kaskadowych materiałów filtracyjnych o właściwościach adsorpcyjnych metale ciężkie z wody, na przykładzie jonów ołowiu.
6. Nadanie wytworzonym materiałom filtracyjnym właściwości antybakteryjnych poprzez naniesienie związków antymikrobowych do warstw powierzchniowych filtrów, formowanych z włóknin igłowanych.

IV CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Charakterystyka użytych polimerów

1.1. Zastosowane polimery - materiał badawczy

W ramach realizacji niniejszej pracy doktorskiej zostały użyte biodegradowalne i/lub kompostowalne, komercyjnie dostępne polimery o właściwościach włóknotwórczych z przeznaczeniem do klasycznych technik przetwórczych:

- polilaktyd – PLA 6202D – firmy NatureWorks (USA) – charakteryzujący się $d=1,24 \text{ cm}^3/\text{g}$, $\text{MFR}=15\text{--}30 \text{ g}/10\text{min}$ oraz $T_m=155\text{--}170 \text{ }^\circ\text{C}$ [252];
- poli(bursztynian) butylenu – PBS FZ71PM - firmy PTT MCC Biochem Co., Ltd., (Tajlandia) – charakteryzujący się $d=1,26 \text{ cm}^3/\text{g}$, $\text{MFR}=22 \text{ g}/10\text{min}$ oraz $T_m=115 \text{ }^\circ\text{C}$ [253].

Wymienione powyżej polimery posłużyły w badaniach jako surowce do otrzymania dwóch rodzajów włóknin. Pierwszy rodzaj, to włóknina igłowana (otrzymana na bazie włókien formowanych ze stopu), która została wykorzystana jako materiał filtracyjny do oczyszczania wody. Powierzchnia tej włókniny została zmodyfikowana w celu nadania specyficznych właściwości sorpcyjnych i antybakteryjnych. Natomiast drugi rodzaj włókniny, to włóknina typu spundbond o odpowiednich właściwości wytrzymałościowych (konstrukcyjnych) całego pakietu filtracyjnego.

1.2. Badania właściwości fizyko-chemicznych użytych polimerów

W celu oceny właściwości przetwórczych użytych polimerów, a także w celu doboru odpowiednich warunków przetwórczych, przeprowadzono dla nich następujące analizy: wyznaczenie wskaźnika szybkości płynięcia (MFR), określenie właściwości termicznych z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), analizy termograwimetrycznej (TG) oraz określenie charakterystyki rozkładu mas cząsteczkowych z zastosowaniem chromatografii żelowej (GPC).

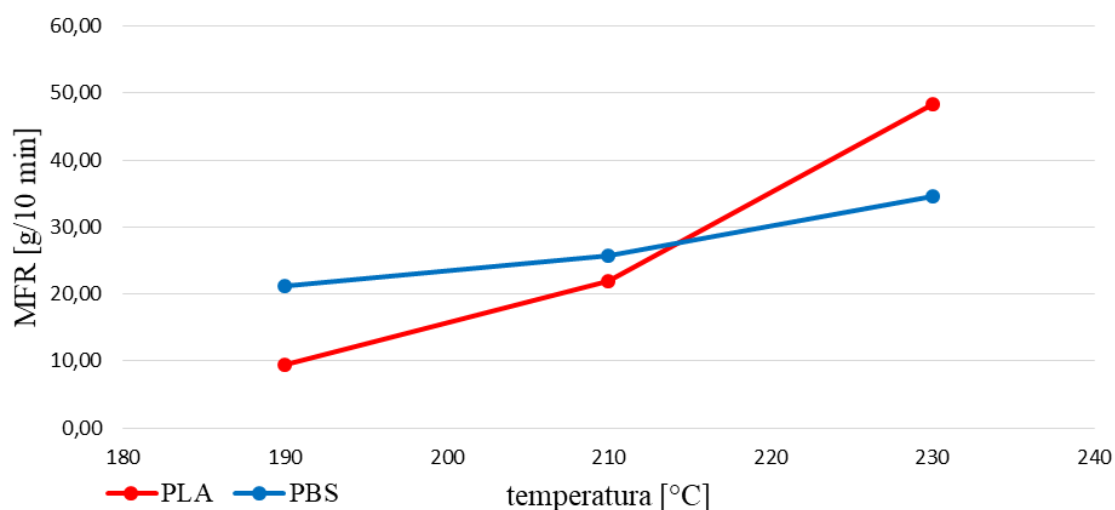
1.2.1. Wyznaczenie wskaźnika szybkości płynięcia stopu (MFR) dla stosowanych polimerów

Wartość wskaźnika szybkości płynięcia dla wykorzystywanych polimerów oznaczono za pomocą aparatu LMI 4003 firmy Dynisco Polymer Test (USA), obciążenie tłoka 2,16 kg, czas ogrzewania polimeru 360 sekund, czas odbioru polimeru 60 sekund, użyta filiera o średnicy 2,09 mm, temperatura w zakresie od 190 do 230 °C, metoda własna zaadaptowania w oparciu o normę PN-EN ISO 1133-1:2022-12. Badanie przeprowadzono w celu doboru odpowiedniej temperatury przetwórczej badanych próbek. Dla każdej próbki wykonano 5 pomiarów, a średnie wyniki podano w poniższej tabeli (Tabela 1.1).

Tabela 1.1 Wskaźnik szybkości płynięcia zastosowanych polimerów

rodzaj próbki	temperatura [°C]	MFR[g/10min]
PLA 6202D	190	9,51
	210	22,00
	230	48,31
PBS FZ71PM	190	21,20
	210	25,74
	230	34,49

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 1.1 Wskaźnik szybkości płynięcia polilaktydu (PLA 6202D) oraz poli(bursztynianu) butylenu (PBS FZ71PM)

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższe wyniki możemy zauważyć, że otrzymane wartości pokrywają się z danymi podanymi przez producenta w kartach charakterystyki użytych polimerów [252, 253]. Wraz ze wzrostem temperatury wskaźnik MFR zaczyna znacząco rosnąć. Na podstawie uzyskanych wyników w ramach przeprowadzonego badania, wytypowano temperatury przetwórstwa w celu otrzymania włókien, a następnie włókien igłowanych z granulatów PLA i PBS, które odpowiednio wynosiły dla PLA 245 °C, a dla PBS 230 °C. Dodatkowo powyższe wyniki również posłużyły w doborze odpowiednich temperatur, aby otrzymać włókniyny spunbond z badanych polimerów. Do otrzymania włókien spunbond z polilaktydu i poli(bursztynianu) butylenu zastosowano temperaturę głowicy równą 230 °C.

1.2.2. Analiza właściwości termicznych użytych granulatów - skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Badania właściwości termicznych stosowanych polimerów przeprowadzono za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Do badań użyto aparatury DSC DIAMOND firmy Perkin-Elmer (USA), wyposażoną w chłodziarkę INTRACOLER II. Do sterowania analizą oraz opracowania wyników posłużyło oprogramowanie PYRIS. Badaniu zostały poddane dwie próbki polimerów (PBS oraz PLA) w postaci granulatu. Warunki w jakich wykonano badanie:

- atmosfera – azot;
- prędkość przepływu gazu (N₂) – 20 cm³/min;
- tygiel aluminiowy firmy Perkin-Elmer (USA);
- szybkość skanowania – 15 °C/min
- zakres temperatur – -60–200 °C

Badanie przeprowadzono, w celu potwierdzenia charakterystycznych temperatur badanych granulatów PLA, PBS oraz w celu określenia udziału fazy krystalicznej w badanych próbkach polimerów na podstawie następującej zależności:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{f_p \cdot \Delta H_m^0} * 100\% \quad (1)$$

gdzie:

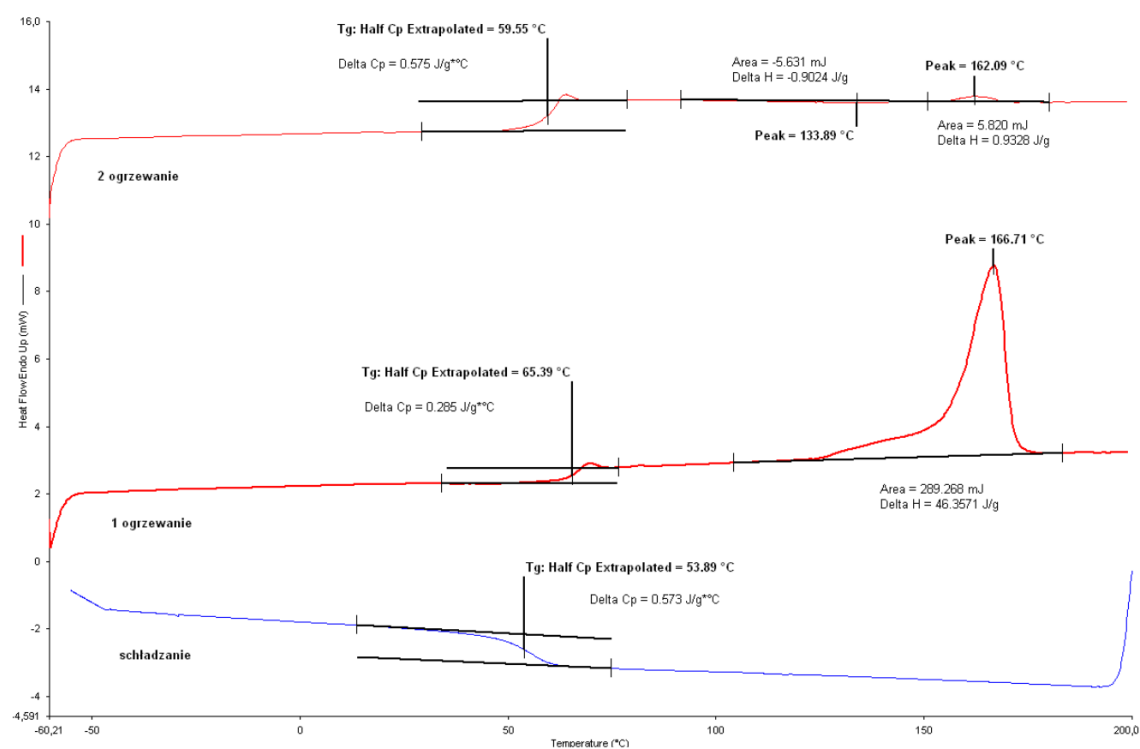
ΔH_m – entalpia topnienia badanego polimeru;

ΔH_{cc} – entalpia zimnej krystalizacji polimeru;

ΔH_m^0 – entalpia topnienia polimeru o 100% stopniu krystaliczności (PLA = 93,10 J/g [254], PBS=110,30 J/g [255]);

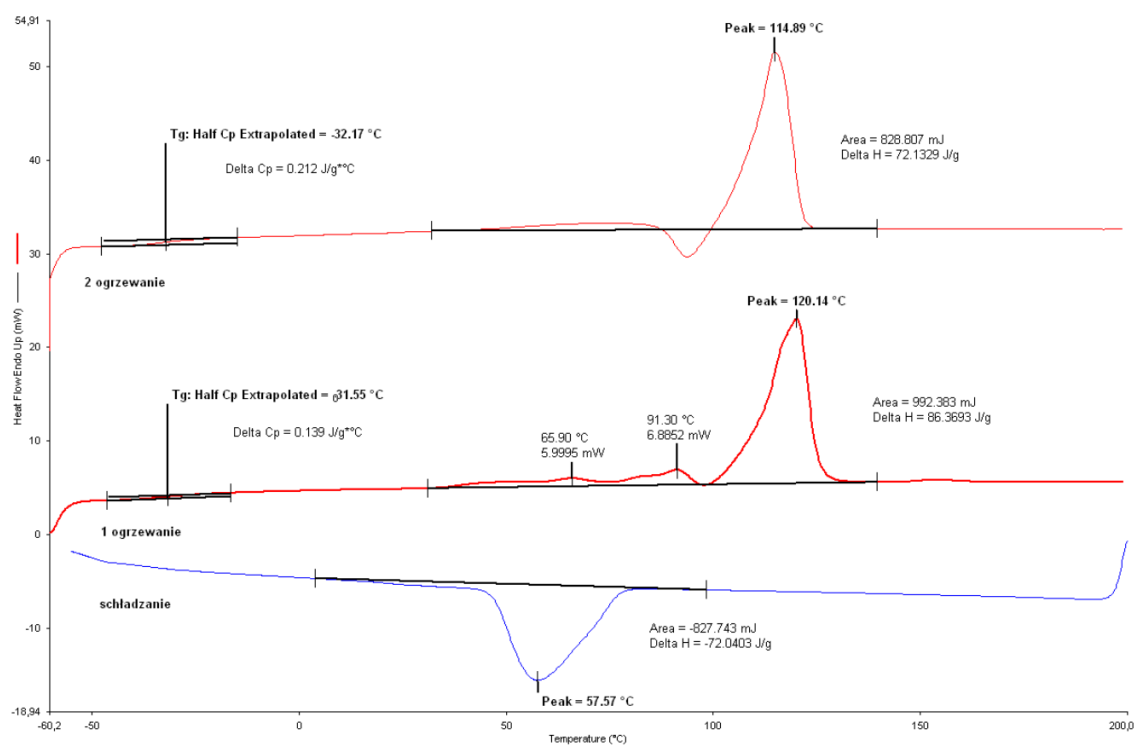
f_p – udział polimeru w badanym materiale.

Poniżej zaprezentowano wyniki badań DSC za pomocą termogramów DSC (Rys. 1.2 – 1.3) oraz tabeli (Tabela 1.2).



Rys. 1.2 Termogram DSC dla granulatu PLA (PLA 6202D)

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 1.3 Termogram DSC dla granulatu PBS (PBS FZ71PM)

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 1.2 Zestawienie charakterystycznych temperatur dla PLA i PBS

rodzaj próbki	przebieg	T_g [°C]	ΔC_p [J/g*K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c [%]
PLA	I	65,40	0,29	-	-	166,70	46,40	
6202D	II	59,60	0,58	133,90	-0,90	162,10	0,90	0
PBS FZ71PM						65,90		
	I	-31,60	0,14	—	—	91,30	86,40	
						120,10		
	II	-32,10	0,21	—	—	114,90	72,10	65,37

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższe termogramy oraz zestawione wyniki w tabeli (Tabela 1.2) można zauważyć, że temperatury zeszklenia T_g dla PLA w trakcie pierwszego ogrzewania oraz drugiego ogrzewania nieznacznie się różnią od siebie. W pierwszym ogrzewaniu temperatura T_g wyniosła 65,40 °C, zaś w drugim T_g równe 59,60 °C. Natomiast temperatury topnienia T_m wynoszą 166,7° C (w pierwszym ogrzewaniu) oraz 162,1 °C (w drugim ogrzewaniu). Dla próbek PBS można zaobserwować, że temperatury zeszklenia T_g są znacznie niższe niż w przypadku próbek z PLA i wyniosły odpowiednio, pierwsze grzanie -31,6 °C, drugie grzanie -32,2 °C. Również temperatury topnienia T_m dla PBS są niższe o ponad 40 °C w stosunku do PLA. Porównując ze sobą oba polimery widzimy, że PBS

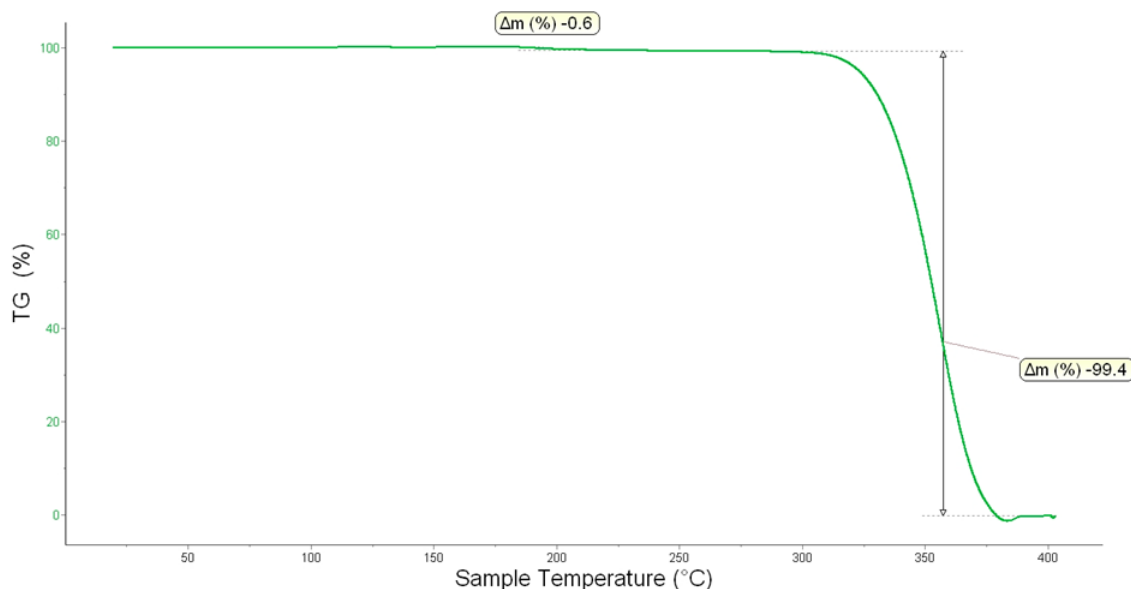
charakteryzuje się większym udziałem struktury krystalicznej niż badany PLA. Dla PBS wynosi ona 65,37%, natomiast dla PLA jest równa 0%.

1.2.3. Analiza termograwimetryczna (TGA) charakteryzowanych polimerów

Analizę termograwimetryczną przeprowadzono dla stosowanych polimerów w celu określenia procentowego ubytku masy badanego polimeru w funkcji temperatury. Badania wykonano metodą analizy TG-DSC przy parametrach:

- atmosfera – azot beztlenowy;
- przepływ gazu nośnego – 21 cm³/min;
- tygiel – Pt 100 µl;
- szybkość ogrzewania – 5 °C/min;
- zakres temperatur – 200–400 °C.

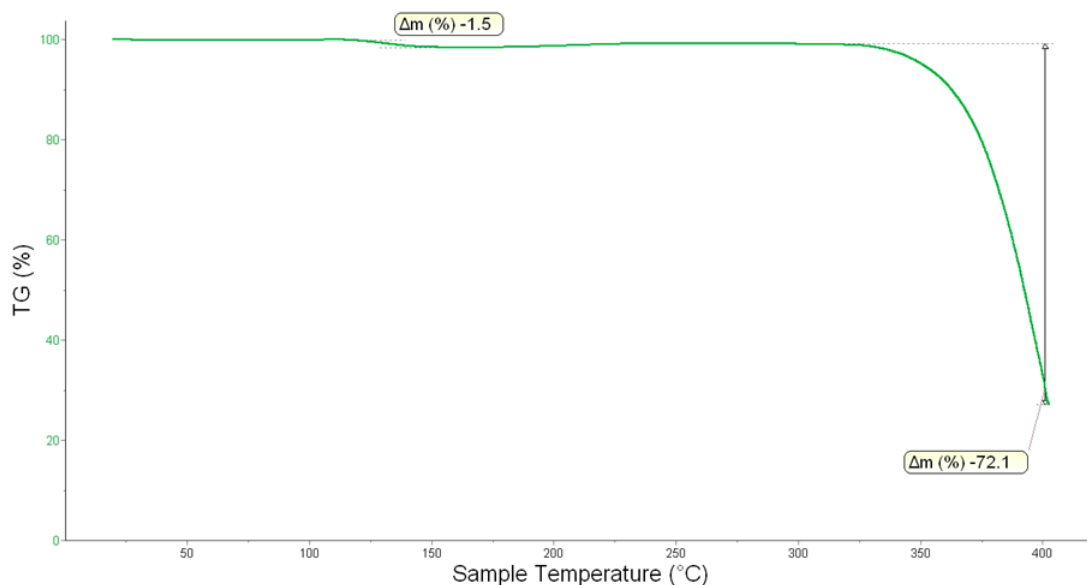
Do analizy wykorzystano aparaturę TG LABSYS EVO 1150 firmy Setaram (USA), natomiast do sterowania i opracowania wyników został użyty program CALISTO - AKTS. Dodatkowo podczas badań próbki zostały poddane izotermicznemu ogrzewaniu w temperaturze 230 °C przez 20 min. Proces ten miał na celu odwzorowanie rzeczywistych warunków przetwórczych badanych granulatów. Wyniki badań TGA przedstawiono w formie krzywych termograwimetrycznych na poniższych rysunkach (Rys. 1.4 – 1.5).



Rys. 1.4 Krzywa TG dla próbki PLA (PLA 6202D)

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższą krzywą TG dla próbki PLA możemy zaobserwować niewielki ubytek masy w przedziale temperatury 20–300 °C, który wynosi 0,6%. Dopiero, gdy temperatura przekroczy 300 °C następuje nagły ubytek masy. W momencie osiągnięcia temperatury 360 °C zachodzi całkowita degradacja termiczna badanej próbki. Dodatkowo możemy zauważyć, że izotermiczne oddziaływanie na badaną próbkę w temperaturze 230 °C, które trwało 20 minut, nie wpływa znacząco na destrukcję polimeru co objawia się brakiem ubytku masy.



Rys. 1.5 Krzywa TG dla PBS (PBS FZ71PM)

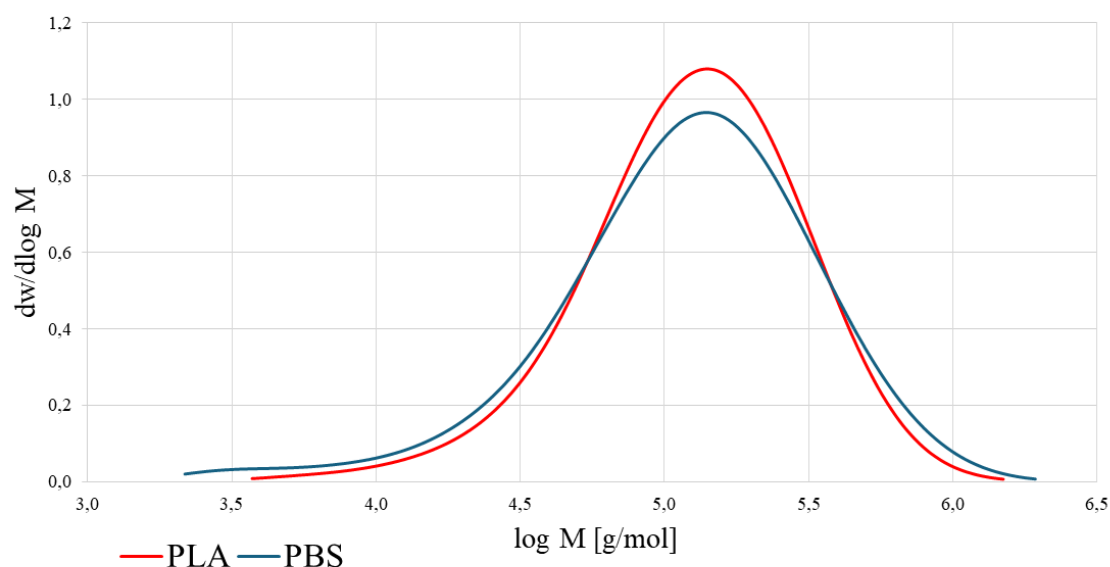
Źródło: Opracowanie własne

Przebieg krzywej TG dla PBS wskazuje na jedynie 1,5% ubytek masy próbki w przedziale temperatury 20–330 °C. W momencie przekroczenia tej temperatury następuje gwałtowny ubytek masy co może świadczyć o początku procesu termicznej degradacji polimeru. W temperaturze zakończenia pomiarów tj. 400 °C ubytek procentowy masy wynosi 73,6%, co może oznaczać maksymalną graniczną temperaturę przetwórstwa PBS. Analizując powyższą krzywą widzimy, że PBS podobnie jak PLA charakteryzuje się podobną odpornością termiczną podczas izotermicznego 230 °C ogrzewania.

1.2.4. Wyznaczanie średnich wagowych mas molowych badanych polimerów wraz z rozkładem ich mas – chromatografia żelowa (GPC/SEC)

W celu potwierdzenia wartości mas molowych PLA i PBS przeprowadzono analizę GPC/SEC (Gel Permeation Chromatography/Size Exclusion Chromatography). Rozkład mas molowych i polidispersyjność polimerów określono przy użyciu aparatu AGILENT 1260

firmy Agilent Technologies (USA) uzbrojonego w detektor refraktometryczny OPTILAB T-reX firmy Wyatt Technology (USA) i oprogramowanie ASTRA. Badania przeprowadzono przy użyciu kolumny chromatograficznej PLgel Mixed-C 300 mm firmy Agilent Technologies (USA). Szybkość przepływu eluentu (CHCl_3) wynosiła $0,7 \text{ cm}^3/\text{min}$. Średnie masy molowe wyznaczono techniką kalibracji konwencjonalnej względem wzorców – polistyreny (PS). Średnio wagowo masę molową (M_w) oraz rozkład mas molowych badanych polimerów przedstawiono za pomocą poniższego wykresu (Rys. 1.6).



Rys. 1.6 Chromatogramy GPC/SEC dla komercyjnych granulatów PLA (NatureWorks) oraz PBS (PTT MCC Biochem Co.)

Źródło: Opracowanie własne

Przeprowadzając badania GPC/SEC wyznaczono średnie wagowo masy molowe PLA 6202D oraz PBS FZ71PM, która odpowiednio wyniosły dla PLA 167700 g/mol a dla PBS 178600 g/mol . Obserwując krzywe rozkładu masy molowej dla PLA oraz PBS możemy zauważyć, że obie badane próbki cechują się dość podobnym rozkładem mas molowych. Ponadto oba polimery charakteryzują się szerokim rozkładem mas cząsteczkowych. Dla charakteryzowanych polimerów wyznaczono również stopień polidispersyjności, który wyniósł dla PLA $\text{PDI}=2,03$, natomiast dla PBS $\text{PDI}= 3$.

2. Otrzymanie materiałów włóknistych

2.1. Włóknina igłowana

2.1.1. Otrzymanie włókniny igłowanej

W ramach pracy z scharakteryzowanych polimerów wytworzono włókniny klasyczną metodą igłowania. Włókniny te w ramach niniejszego doktoratu posłużyły jako materiały selektywnej filtracji wody, które zostały poddane modyfikacji powierzchniowej w celu nadania im specyficznych właściwości sorpcyjnych oraz dodatkowo antybakteryjnych.

Surowce do formowania włókien jakie zostały użyte to włókna wytworzone z wcześniej scharakteryzowanych polimerów – PLA oraz PBS, które wykazują właściwości przerobowe. Polimery przed procesem formowania włókien, zostały poddane procesowi suszenia. Do tego celu użyto suszarki BT 50 typu „pijanej beczki” o pojemności 50 dm³ firmy Fournie (Niemcy). Suszenie polimerów prowadzono w temperaturze 100 °C, przy ciśnieniu 0,4 mm Hg i czasie 7 godzin dla PLA oraz w temperaturze 60 °C, przy ciśnieniu 0,4 mm Hg, i w czasie 13 godzin dla PBS. Następnie wysuszone polimery poddano procesowi przędzenia metodą ze stopu za pomocą przędzarki ekstruderowej, wyposażonej w wytłaczarkę firmy Barmag (Niemcy) (3 strefy grzewcze, średnica ślimaka 20mm i długość robocza 200 mm), głowicę, pompę stopu (wydajność 1,2 g/cm³) oraz system odbioru z regulacją szybkości odbioru (400 – 1300 m/min). W poniższej tabeli (Tabela 2.1) przedstawiono parametry procesu przędzenia.

Tabela 2.1 Parametry procesu przędzenia włókien metodą ze stopu

		rodzaj granulatu	
		PLA 6202D	PBS FZ71PM
temperatura stref grzewczych	I strefa na wytłaczarce [°C]	200	185
	II strefa na wytłaczarce [°C]	220	200
	III strefa na wytłaczarce [°C]	234	210
	temperatura kołnierza [°C]	242	227
	głowica – góra [°C]	245	230
	głowica - dół (filiera) [°C]	245	232
filiera	ilość otworów	24	24
	D/L [mm]	0,3/1	0,4/2

wydajność	[g/min]	30	29,1
	[obr/min]	21	22
ciśnienie	przed zestawem [bar]	52	52
	za zestawem [bar]	31	50
preparacja	rodzaj	ESTESOL PF 790	ESTESOL PF 790
	stężenie [%]	13	13
	obroty tarczy [obr/min]	10	10
szybkość odbioru włókien [m/min]		900	900

Źródło: Opracowanie własne

Rozciąganie włókien przeprowadzono za pomocą rozciągarko-nawijarki J6/2a firmy Rieter (Szwajcaria) posiadającej dwie strefy rozciągania, strefę relaksacji oraz dwie grzane galety i płytę grzewczą. Procesowi rozciągu poddano włókno surowe o masach liniowych pojedynczych włókien 14,58 dtex dla PLA oraz 14,04 dtex dla PBS. Dla włókien z polilaktydu zastosowano krotność rozciągu $R=3,39$, natomiast dla włókien PBS całkowita krotność rozciągu wynosiła $R=2,43$. Parametry procesu rozciągania włókien ciągłych z PLA i PBS zestawiono w Tabeli 2.2.

Tabela 2.2 Parametry procesu rozciągania włókien ciągłych z PLA i PBS

		rodzaj włókna	
		PLA	PBS
masa liniowa surowego włókna [dtex]		14,58	14,04
krotność rozciągu	I strefa R_I	1,0147	1,0147
	II strefa R_{II}	3,3389	2,2928
	strefa relaksacji	0,9625	0,9625
	$R_I \cdot R_{II}$	3,39	2,43
	% relaksacji	3,25	3,25
temperatura	I galeta [°C]	73	50
	II galeta [°C]	-	-
	I płyta [°C]	120	50
napężenie odbioru		25	70
szybkość odbioru [m/min]		480	480
masa liniowa rozciągniętego włókna [dtex]		4,3	5,78

Źródło: Opracowanie własne

Kolejnym etapem formowania włókien, było przygotowanie rozciągniętych włókien do procesu karbikowania. W tym celu włókna zostały poddane przewinięciu i łączeniu w kabel. Przygotowano po 12 szpul, każdego rodzaju włókien, których masa liniowa kabla włókien wynosiła około 500 dtex. Łączenie włókien przeprowadzono za pomocą nawijarki EKS 201V firmy Barmag (Niemcy) z prędkością nawijania 150–200 m/min. Tak przygotowane szpule zostały nałożone na ramę natykową ciągu do otrzymywania włókien karbikowanych firmy Fourné (Niemcy) i połączone w kabel o masie liniowej 6000 dtex. Wiązka ta została poddana procesowi karbikowania (3-6 karbów/10 mm) z wykorzystaniem pary wodnej, która spęcznie włókna i wstępnie utrwalała karby. W kolejnych procesach jednostkowych zaimplementowanych w wykorzystanej linii technologicznej następuje utrwalanie i stabilizacja karbika oraz cięcie na włókna odcinkowe o długości 60 mm (długość odpowiednia do przerobu włókien na zgrzeblarkach z obiciem stosowanym w systemie wełniarskim) za pomocą krajarki Serii 40 firmy DM&E (USA). Parametry powyższego procesu przedstawia Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Parametry procesu karbikowania ciągłych włókien

		rodzaj włókna	
		PLA	PBS
masa liniowa kabla włókien [dtex]		6000	6000
I zestaw galet	prędkość [m/min]	28,5	29,5
	I galeta [°C]	80	60
	II galeta [°C]	80	60
karbikarka	prędkość [m/min]	30	30
	ciśnienie [bar]	5,5	5,5
system odbioru kabla	prędkość [m/min]	17	17
	ciśnienie [bar]	4,5	4,5
komora grzewcza	temperatura [°C]	130	85
kanał chłodzący	wydajność stabilizacji [%]	95	95
taśma transportująca	prędkość [m/min]	0,6	0,6
	prędkość [m/min]	13,5	13,5
II zestaw galet	I galeta [°C]	-	-
	II galeta [°C]	-	-

krajarka	prędkość nawijania [m/min]	12,5	12,5
	ciśnienie rolki dociskowej [bar]	4,4	4,4

Źródło: Opracowanie własne

Tak przygotowane włókna odcinkowe zostały następnie przeniesione na zestaw maszyn złożonych z laboratoryjnej zgrzeblarki 3K firmy Befama (Polska), układacza poprzecznego z igłowarką wstępną firmy Asseline (Francja) oraz igłowarki zasadniczej firmy Heuer (Niemcy). Zgrzeblarkę zasilano włóknami w ilości 30 g/pole szczeblaka zasilającego o szerokości roboczej 500 mm. Następnie wytworzone runo było układane poprzecznie i poddane procesowi wstępnego igłowania, gdzie prędkość procesu była równa 190 mm/min, gęstość igłowania 63 p/cm², głębokość igłowania 10 mm i zastosowano igły 15x18x40x3,5. Kolejnym krokiem było igłowanie zasadnicze. W tym celu użyto igieł 15x18x40x3,5 C333G 3007 a parametry formowania wynosiły: prędkość 3 m/min, gęstość igłowania 20 p/cm², głębokość igłowania 15 mm.

Następnie otrzymane próbki włókniny poddano badaniom metrologicznym w celu scharakteryzowania ich właściwości termicznych, mechanicznych oraz podatności do degradacji (hydroliza) w środowisku wodnym.

2.1.2. Badania właściwości fizyko-chemicznych wytworzonych włókien igłowanych

2.1.2.1. Wyznaczenie wskaźnika szybkości płynięcia stopu (MFR) dla włókien igłowanych

W celu wstępnego sprawdzenia wpływu warunków procesu wytwarzania włókien igłowanych, otrzymane materiały poddano badaniu MFR. Do badania wykorzystano plastometr LMI 4003 stosując identyczne warunki jakie panowały podczas badania użytych granulatów, a wyniki przedstawiono w poniższej tabeli (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 Zestawienie charakterystycznych temperatur dla włókien igłowanych z PLA i PBS

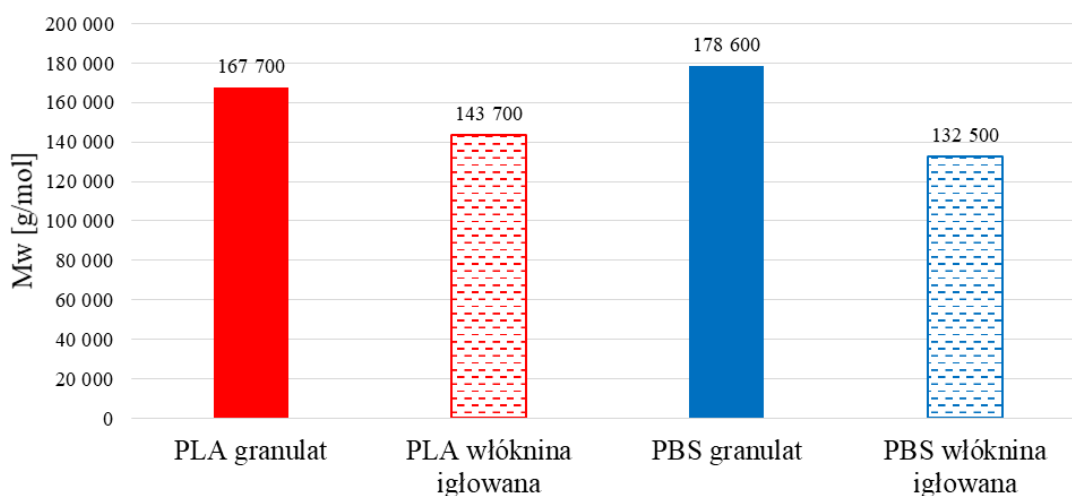
rodzaj próbki	temperatura [°C]	MFR [g/10min]
włóknina igłowana z PLA	190	29,68
	210	68,95
	230	b.d.
włóknina igłowana z PBS	190	30,69
	210	43,45
	230	b.d.
b.d. - brak danych		

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższe wyniki widzimy, że MFR znacząco wzrasta dla włókien PLA oraz PBS w momencie wzrostu temperatury badania. Podobną sytuację mogliśmy zaobserwować dla zastosowanych granulatów. Porównując wyniki użytych granulatów (Tabela 1.1) z wynikami badanych włókien również widzimy wzrost szybkości płynięcia dla przerobionych polimerów. Dla włókien PLA i PBS w temperaturze 230 °C ze względu na zbyt szybki wypływ polimeru z plastometru nie było możliwe dokonanie pomiaru.

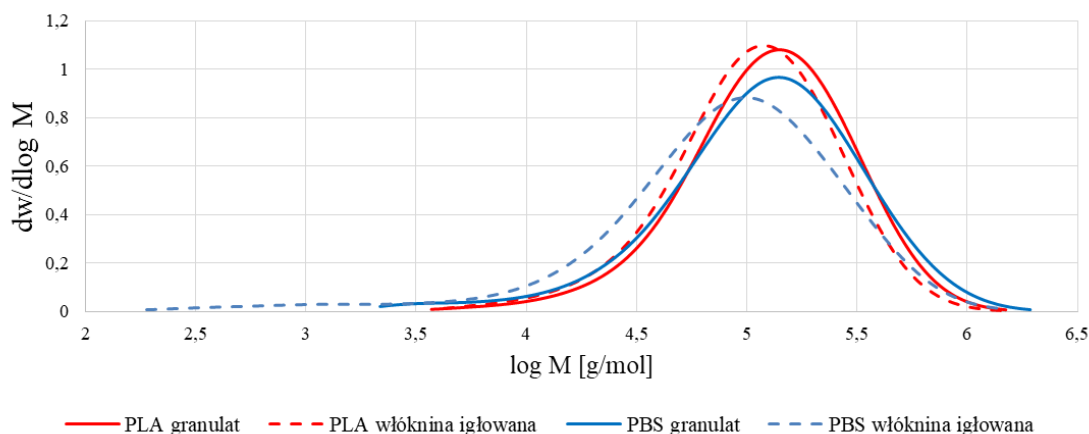
2.1.2.2. Analiza wpływu temperatur przetwórczych na zmianę masy cząsteczkowej otrzymanych włókien igłowanych – chromatografia żelowa GPC/SEC

Po analizie uzyskanych wyników badania MFR, otrzymane materiały poddano kolejnym badaniom w celu analizy wpływu temperatury przetwarzania na zmianę masy cząsteczkowej polimerów, aby określić stopień degradacji termicznej. Do tego celu użyto aparatu AGILENT 1260 stosując te same warunki analizy jakie zastosowano przy charakteryzacji wyjściowych granulatów (Rozdział 1.2.3). Poniżej przedstawiono wyniki badań GPC (Rys. 2.1 – 2.2).



Rys. 2.1 Wpływ temperatury przetwarzania na zmianę masy cząsteczkowej polimerów PLA i PBS oraz włókien igłowanych otrzymanych z wyżej wymienionych polimerów

Źródło: Opracowanie własne



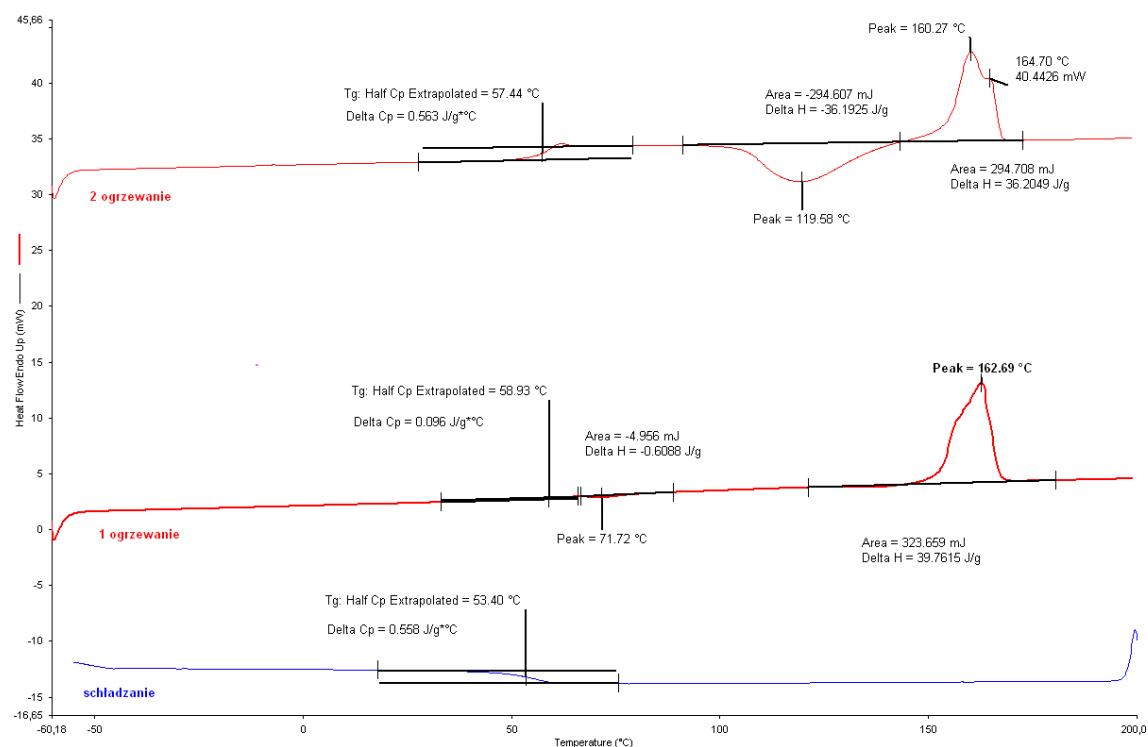
Rys. 2.2 Chromatogramy GPC/SEC dla włókien igłowanych z PLA oraz PBS

Źródło: Opracowanie własne

Analiza otrzymanych chromatografów wskazuje, że użyta temperatura przerobu wpływa bezpośrednio na średnią wagowo masę cząsteczkową przetwarzanych polimerów. Spadek masy cząsteczek obserwujemy zarówno dla badanej włókniny PLA, jak i również dla włókniny otrzymanej z włókien PBS (Rys. 2.1). Obniżenie M_w dla PLA wynosi 24000 g/mol co stanowi 14,31% ubytku, natomiast dla PBS 46100 g/mol równe 25,81% ubytkowi względem M_w badanych wyjściowych polimerów. Na wykresie (Rys. 2.2) widzimy nieznaczne przesunięcie krzywych dla PLA (granulat oraz włóknina), natomiast dla krzywej PBS (włóknina) widzimy znaczące przesunięcie i wydłużenie krzywej w kierunku niższych wartości świadczących o powstaniu frakcji o niższej masie molowej pod wpływem oddziaływania temperatury w procesie przetwarzania i formowania włókien igłowanych PBS.

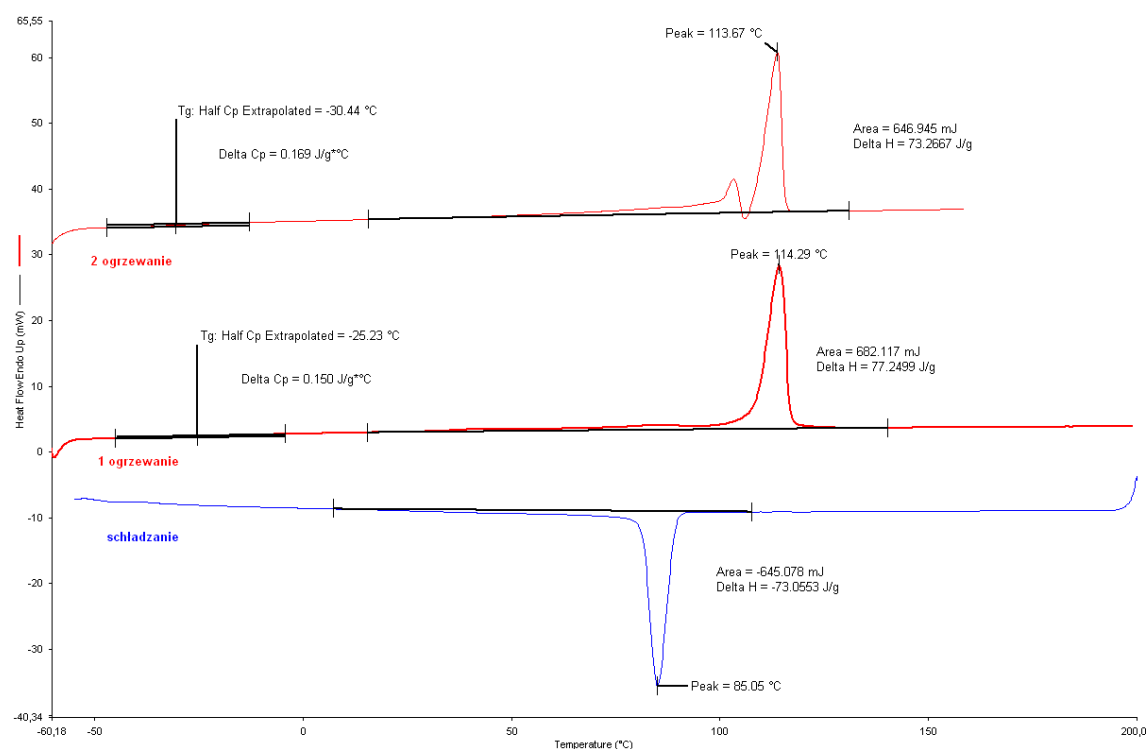
2.1.2.3. Analiza wpływu temperatur przetwórczych na zmianę stopnia krystalizacji otrzymanych włókien igłowanych - skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

W celu potwierdzenia wpływu procesu wytwarzania włókien igłowanych na zmianę stopnia krystalizacji (podczas II cyklu ogrzewania), otrzymane materiały poddano badaniu skaningowej kalorymetrii różnicowej (szczegółowy opis aparatury oraz warunków badania zawarto w Rozdziale 1.2.2), dzięki której wyznaczono charakterystyczne temperatury przemian fazowych badanych włókien. I oraz II przebieg grzania przedstawiono za pomocą poniższych termogramów, a wyniki charakterystyk termicznych zestawiono w Tabeli 2.5.



Rys. 2.3 Termogram DSC dla próbek włókniny igłowanej z PLA

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.4 Termogram DSC dla próbek włókniny igłowanej z PBS

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 2.5 Zestawienie charakterystycznych temperatur dla włókien igłowanych z PLA i PBS – skaningowa kalorymetria różnicowa

rodzaj próbeki	przebieg	T_g [°C]	ΔC_p [J/g*K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c [%]
włóknina igłowana z PLA	I	58,93	0,09	71,72	-0,61	162,69	39,76	
	II	57,44	0,56	119,58	-36,20	160,27	36,20	0
włóknina igłowana z PBS	I	-25,23	0,15	–	–	114,29	77,25	
	II	-30,44	0,17	–	–	113,67	73,27	66,43

Źródło: Opracowanie własne

Obserwując powyższą tabelę można zauważyć, że temperatury zeszklenia T_g dla PLA w grzaniu pierwszym oraz drugim nieznacznie się różnią od siebie. W pierwszym ogrzewaniu temperatura wyniosła 58,93 °C, zaś w drugim 57,44 °C. Natomiast temperatury topnienia T_m wynoszą 162,69 °C (pierwsze grzanie) oraz 160,27 °C (drugie grzanie). Dla PBS można zaobserwować, że temperatury zeszklenia T_g są znacznie niższe niż w przypadku PLA i wyniosły odpowiednio, pierwsze grzanie -25,23 °C, drugie grzanie -30,44 °C. Również temperatury topnienia T_m PBS są niższe o prawie 40 °C w stosunku do PLA. Porównując ze sobą oba polimery widzimy, że PBS charakteryzuje się większym udziałem struktury krystalicznej niż badany PLA. Porównując badane włókniyny z ich granulatami, widzimy, że włóknina igłowana z PLA (po II grzaniu) tak samo jak granulaty nie posiada struktury krystalicznej, natomiast dla włókniyny z PBS widzimy częściowy wzrost udziału struktury krystalicznej 66,43%, w porównaniu do granulatu PBS, który posiada strukturę krystaliczną równą 65,37%.

2.1.2.4. Badanie właściwości mechanicznych włókien igłowanych

Badanie właściwości fizyko-mechanicznych włókien otrzymanych klasyczną metodą igłowania przeprowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej – zrywarki Instron 5544 firmy Instron (USA). W celu wyznaczenia właściwości badanych materiałów, próbki uprzednio poddano procesowi aklimatyzacji w warunkach:

- temperatura – 20 ± 2 °C;
- wilgotność – $65 \pm 4\%$;
- czas aklimatyzacji – 24 godz.

Po tym procesie wykonano po 5 pomiarów dla kierunku wzdłużnego badanych włókien. Wymiary badanych próbek wynosiły: szerokość 50 mm, długość 200 mm, natomiast prędkość zrywania była równa 100 mm/min. W celu wyznaczenia grubości badanych materiałów użyto grubościomierza wykonanego przez Politechnikę Łódzką (Polska) o dokładności 0,01 mm. Dodatkowo wyznaczono wartości niepewności pomiaru, gdzie przyjęto niepewność rozszerzoną przy poziomie ufności 95% i współczynniku rozszerzenia $k=2$. Powyższe badanie przeprowadzono w celu scharakteryzowania właściwości fizyko-mechanicznych otrzymanych włókien i porównaniu ich ze sobą. Metody badawcze oraz wyniki badań przedstawiono w poniższej tabeli (Tabela 2.6).

Tabela 2.6 Właściwości fizyko-mechaniczne włókien igłowanych

badany parametr	metoda badawcza	rodzaj próbki	
		włóknina igłowana z PLA	włóknina igłowana z PBS
grubość włókniny ± niepewność pomiaru [mm]	PN-EN ISO 9073-2:2002	2,64 ± 0,11	2,12 ± 0,02
masa powierzchniowa ± niepewność pomiaru [g/m ²]	PN-EN 29073-1:1994	218 ± 14	204 ± 5
siła zrywająca ± niepewność pomiaru [N]	PN-EN 29073-3:1994	136 ± 7	131 ± 7
wydłużenie przy zerwaniu ± niepewność pomiaru [%]	PN-EN 29073-3:1994	86,80 ± 2,40	129 ± 6
naprężenie zrywające ± niepewność pomiaru [MPa]	PN-EN 29073-3:1994	1,03 ± 0,05	1,24 ± 0,06

Źródło: Opracowanie własne

Analizując wyniki przedstawione w tabeli [Tabela 2.6] możemy zauważyć, że włóknina z PLA cechuje się nieznacznie większą grubością względem włókniny z PBS. Masa powierzchniowa otrzymanych włókien jest porównywalna i wynosi odpowiednio dla włókniny PLA 218 g/m², natomiast dla włókniny igłowanej z PBS 204 g/m². tak samo jak siła potrzebna do ich zerwania (dla włókniny PLA 136 N, a dla PBS 131 N). Włóknina PBS cechuje się dłuższym wydłużeniem przy zerwaniu, które wynosi 129% oraz włóknina ta jest bardziej odporna na naprężenie zrywające.

2.1.3. Badanie wpływu hydrolizy na właściwości włókien igłowanych

Ze względu, że otrzymane włókieniny, które mają pełnić rolę materiałów filtracyjnych wody i będą przebywać głównie w środowisku wodnym zdecydowano, aby w ramach pracy doktorskiej poddać je procesowi degradacji hydrolitycznej, która trwała 120 dni, w celu

Źródło: <https://www.gov.pl/web/wody-polskie/> (dostęp czerwiec 2024)

83

2.1.3.1. Biodegradacja włóknin igłowanych w środowisku wodnym – badanie OECD 301B

W celu określenia podatności otrzymanych włóknin na proces degradacji w środowisku wodnym próbki w pierwszej kolejności poddano badaniu wydzielania CO₂ zgodnie z metodą OECD 301B – Test biodegradacji – wydzielanie dwutlenku węgla. Do badania użyto osadu czynnego z osadnika Zakładu Mondi Świecie S.A. (kąpiel biodegradacyjna), wodorotlenku baru jako substancji pochłaniającej CO₂ a sam proces był prowadzony w warunkach tlenowych w temperaturze 20 ± 2°C przez 28 dni. W ramach badań wykonano 3 powtórzenia oraz metodą miareczkowania wyznaczano ilość pochłoniętego CO₂. W celu wyliczenia wydzielania %-towego CO₂ użyto poniższego wzoru (2):

$$\% \text{rozkładu} = \frac{\text{mg wytworzonego CO}_2}{\text{TCO}_2 * \text{mg dodanej substancji badanej}} * 100\% \quad (2)$$

Tabela 2.7 Wyniki biodegradacji włóknin igłowanych

rodzaj próbki	wizualizacja badanej próbki	maksymalne wydzielenie CO ₂ [%]
włóknina igłowana z PLA		61,50
włóknina igłowana z PBS		13,30

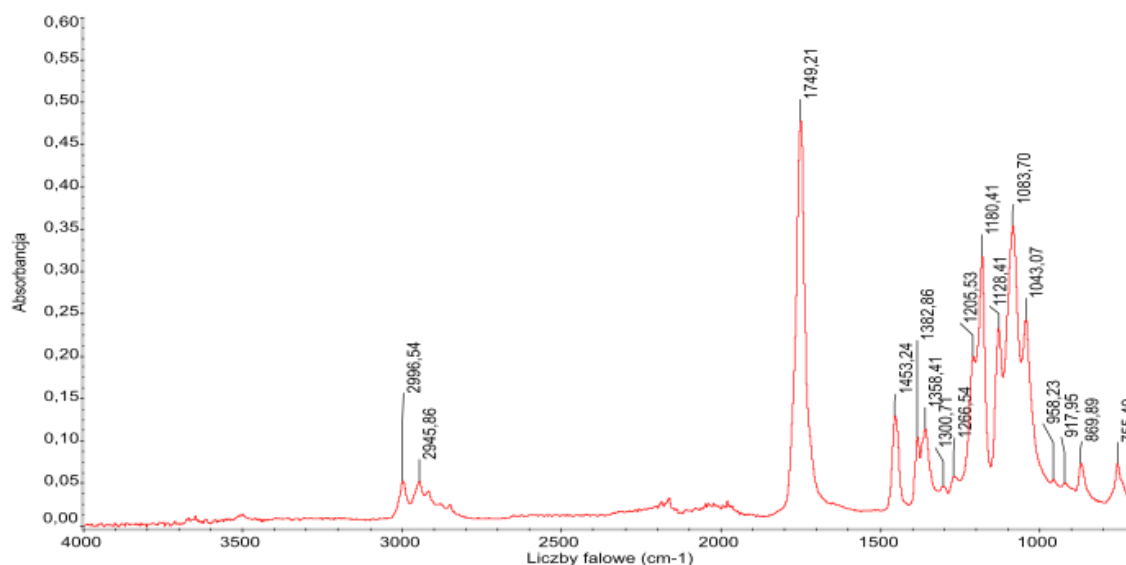
Źródło: Opracowanie własne

Analizując wyniki z powyższej tabeli (Tabela 2.7) można zauważyć, że włóknina z PLA po 28 dniach badania wydzieliła znacznie więcej CO₂ niż włóknina z PBS. Otrzymany

wynik włókniny PLA (61,50% wydzielanie CO₂) można uznać jako potwierdzenie jej biodegradowalności. Materiały, których wartość przekroczy 60% przyjmuje się za materiały biodegradowalne [258].

2.1.3.2. Wpływ hydrolizy na strukturę chemiczną otrzymanych włóknin igłowanych – spektroskopia w podczerwieni (FT-IR ATR)

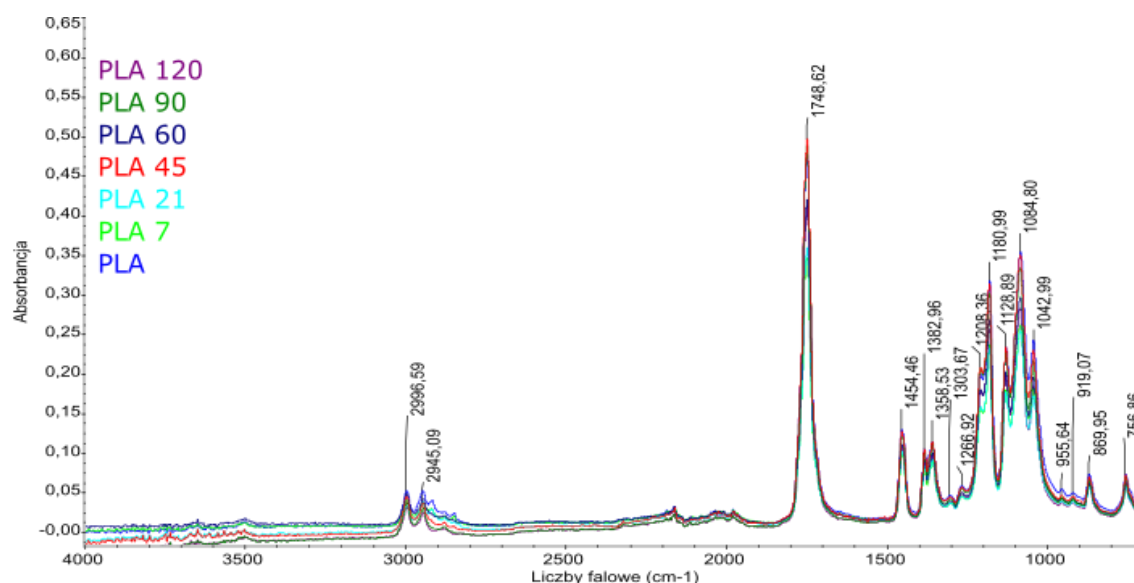
Kolejnym badaniem jakiemu poddane zostały otrzymane włókniny była analiza struktury chemicznej włóknin za pomocą spektrofotometrii w podczerwieni FT-IR ATR (ang. Attenuated Total Reflection). Do tego celu wykorzystano spektrofotometr Nicolet 6700 firmy Thermo Scientific (USA) wyposażony w kryształ diamentowy. Badania prowadzono w zakresie od 4000 do 600 cm⁻¹ przy rozdzielczości 2 cm⁻¹ i liczbie skanów 32. Do analizy wyników oraz obróbki charakterystycznych pasm użyto oprogramowania Thermo Scientific OMNIC. Celem badania było scharakteryzowanie budowy chemicznej otrzymanych włóknin igłowanych oraz określenie ich stopnia hydrolizy w czasie. Ze względu na nakładanie się na siebie pasm drgań wiązań i braku znaczącej zmiany ich intensywności, stopień hydrolizy został wyznaczony na podstawie stosunku pól powierzchni charakterystycznych pasm - współczynniki R₁ i R₂ zgodnie z procedurą przedstawioną w pracy [259]. Widma FT-IR ATR badanych włóknin obrazują poniższe spektrogramy (Rys 2.6 – 2.13), natomiast proces degradacji oraz stosunek pasm został przedstawiony w Tabelach 2.8 – 2.9.



Rys. 2.6 Widmo FT-IR ATR dla włókniny igłowanej z PLA

Źródło: Opracowanie własne

Analizę powyższego widma FT-IR ATR dokonano na podstawie danych literaturowych zawartych w [259, 260]. Na analizowanym widmie widać liczne intensywne pasma pochodzące od różnych grup funkcyjnych. Sygnały z maksimum 2996 oraz 2945 cm^{-1} pochodzą od rozciągających asymetrycznych i symetrycznych grup $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ i $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$. Intensywny pik o wartości 1749 cm^{-1} należy do rozciągającej grupy karbonylowej $\nu(\text{O}=\text{H})$. Pasma z maksimum przy 1454 cm^{-1} związane jest z drganiami asymetrycznymi deformacyjnymi wiązania $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$. Pasma z zakresu od 1382 do 1300 cm^{-1} należą przede wszystkim do symetrycznych deformacyjnych grupy $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ i drgań deformacyjnych wiązań $\delta(\text{C}-\text{H})$. Pasma 1266 cm^{-1} pochodzi od grupy deformującej wiązania $\delta(\text{C}-\text{H})$ oraz rozciągających $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, natomiast pasmo o wartości przy maksimum 1205 cm^{-1} należy do symetrycznych grup rozciągających $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$. Zakres pasm 1180 – 1043 cm^{-1} w głównej mierze pochodzą od asymetrycznych i symetrycznych grup rozciągających $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, asymetrycznych drgań kołyszących $r_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ oraz drgań rozciągających wiązania $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$. Maksima przy 958 oraz 917 cm^{-1} należą do grup rozciągających $\nu(\text{CH}_3)$ oraz rozciągających $\nu(\text{C}-\text{C})$. Ostatnie dwa scharakteryzowane pasma są charakterystyczne dla grup rozciągających $\nu(\text{C}-\text{COO})$ dla maksimum pasma 889 cm^{-1} oraz grupy deformującej $\delta(\text{C}=\text{O})$ dla pasma 755 cm^{-1} .

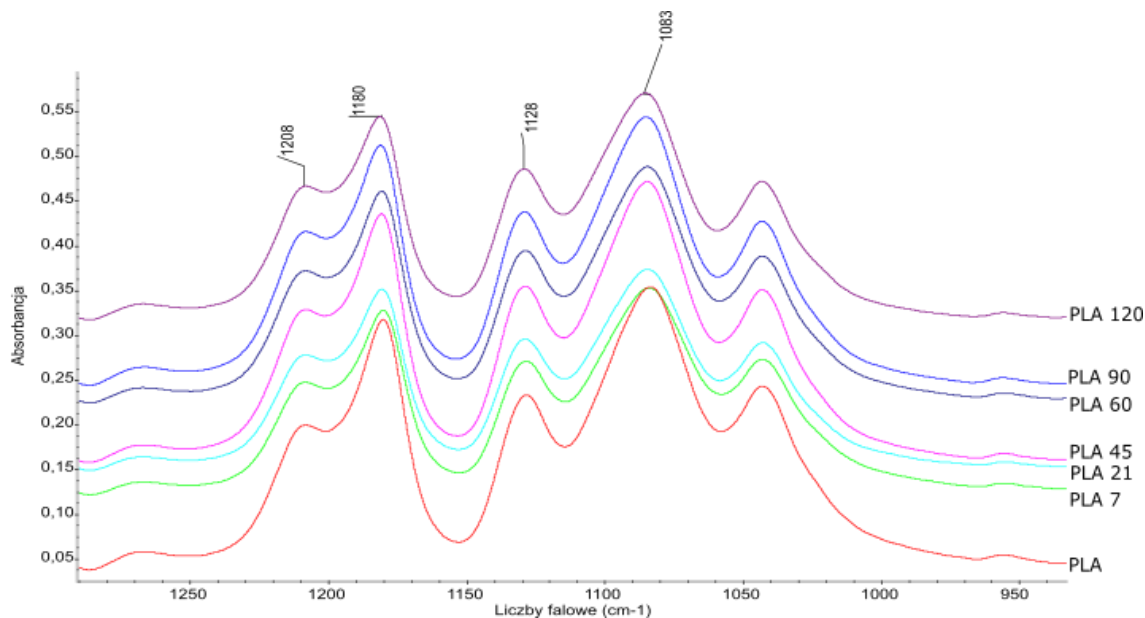


Rys. 2.7 Widma FT-IR ATR dla włókien igłowanych z PLA poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni

Źródło: Opracowanie własne

Obserwując powyższe widmo (Rys. 2.7) widzimy, że proces hydrolizy nie spowodował pojawienia się dodatkowych pasm. Widoczne pasma pokrywają się z pasmami należącymi do włókniny PLA, która nie została poddana hydrolizie w wodzie.

Do sprawdzenia postępu degradacji dla włókien PLA przyjęto wzrost stosunku intensywności współczynników $R_1=1208/1180\text{ cm}^{-1}$ względem $R_2=1128/1083\text{ cm}^{-1}$ [259]. Pasma te odpowiadają grupom funkcyjnym takim jak: C-O-C, CH₃ [260].



Rys. 2.8 Widma FT-IR ATR włókien igłowanych z PLA wraz z charakterystycznymi współczynnikami R_1 oraz R_2

Źródło: Opracowanie własne

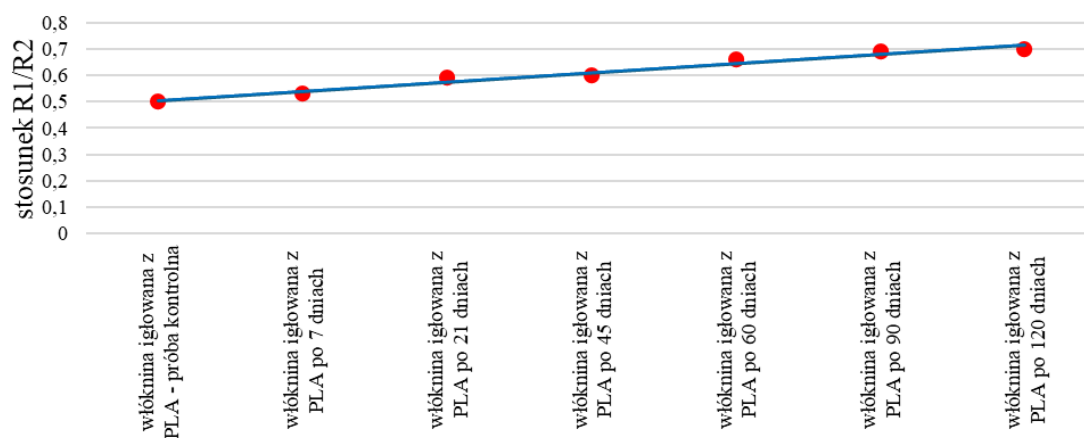
Tabela 2.8 Stosunek wartości współczynników R_1 oraz R_2 dla badanych włókien z PLA

rodzaj próbki	R_1 (1208 cm ⁻¹ /1180 cm ⁻¹)	R_2 (1128 cm ⁻¹ /1083 cm ⁻¹)	R_1 / R_2
włóknina igłowana z PLA – próba kontrolna	0,18	0,36	0,50
włóknina igłowana z PLA po 7 dniach	0,20	0,39	0,53
włóknina igłowana z PLA po 21 dniach	0,23	0,36	0,59
włóknina igłowana z PLA po 45 dniach	0,21	0,35	0,60
włóknina igłowana z PLA po 60 dniach	0,24	0,36	0,66
włóknina igłowana z PLA po 90 dniach	0,26	0,36	0,69

włóknina igłowana z PLA po 120 dniach	0,26	0,37	0,70
--	------	------	------

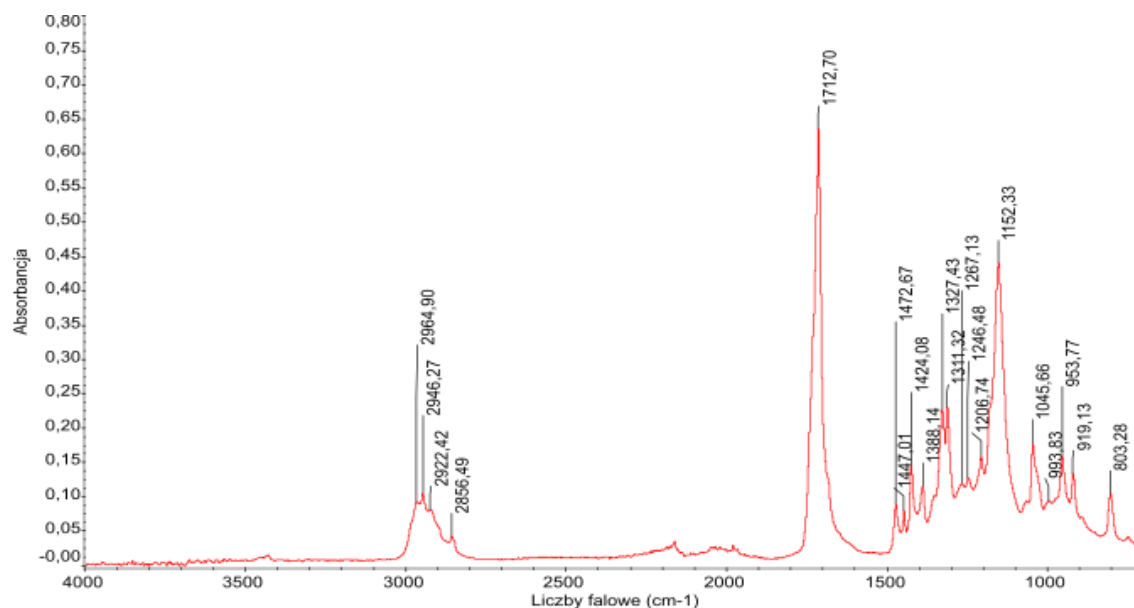
Źródło: Opracowanie własne

Wykorzystując stosunek wartości współczynników R_1 oraz R_2 udało się zaobserwować zachodzący proces hydrolizy. Wraz ze zwiększaniem się czasu degradacji stosunek ten rośnie. Po 120 dniach oddziaływania wody na włókninę PLA możemy zauważyć, że ten stosunek znacząco rośnie w stosunku do wartości dla próbki nie degradowanej (wzrost po 120 dniach stosunku $R_1/R_2 = 0,2$) co stanowi 40% wzrost udziału struktury krystalicznej w masie włókien względem próbki kontrolnej. Aby zaobserwować wpływ czasu na postępującą hydrolizę wykonano wykres (Rys. 2.9), który pokazuje, że cały proces ma charakter liniowy.



Rys. 2.9 Wykres potwierdzający liniowy charakter zachodzącej hydrolizy dla badanych włókien igłowanych z PLA

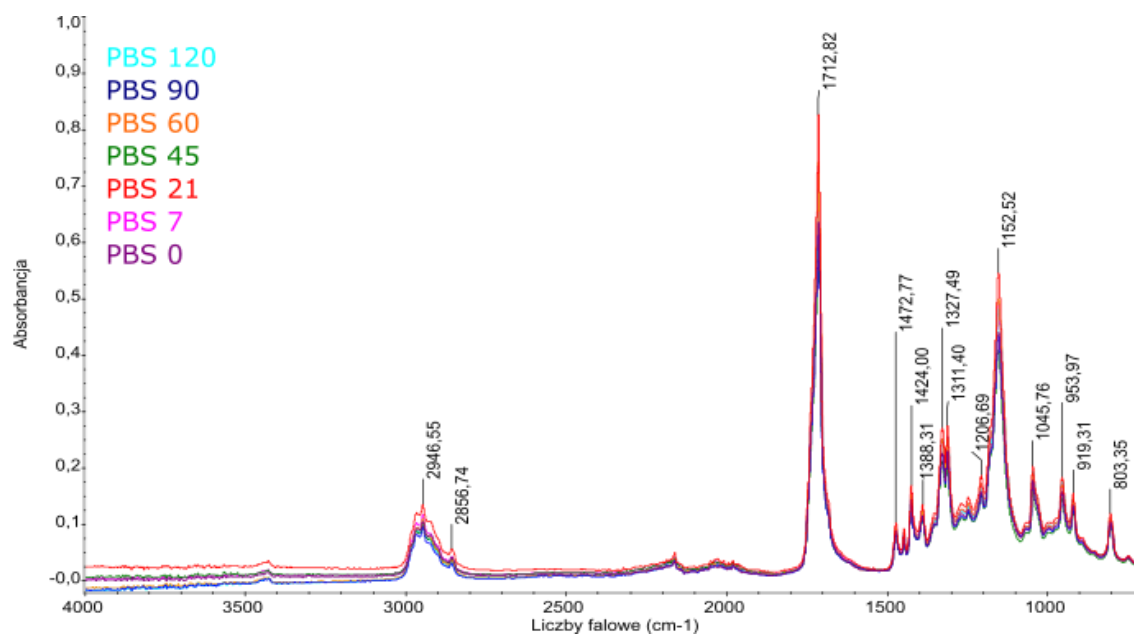
Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.10 Widmo FT-IR ATR dla włóknyiny igłowanej z PBS

Źródło: Opracowanie własne

Powyższy rysunek (Rys. 2.10) pokazuje widmo FT-IR ATR dla włóknyiny PBS, gdzie widoczne są intensywne pasma, pochodzące od drgań wiązań i grup funkcyjnych polimeru. Pasma z zakresu 2964 - 2856 z maksimami przy 2964, 2946, 2922, 2856 cm^{-1} związane są z występowaniem symetrycznych i asymetrycznych rozciągających wiązań w grup $\nu(\text{CH}_2)$, rozciągających $\nu(\text{C-H})$ oraz asymetrycznych grup rozciągających $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$. Pasma z maksimum 1712 cm^{-1} należy do rozciągającego wiązania grupy karbonylowej $\nu(\text{C=O})$. Piki w przedziale 1472 - 1424 cm^{-1} należą do grup asymetrycznych deformujących $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$. Sygnały przy 1327 - 1311 cm^{-1} odpowiada drganiom symetrycznym rozciągającym wiązań $\nu(\text{CH}_2)$, a drgania między 1206 a 1152 cm^{-1} pochodzą od drgań rozciągających wiązania $\nu(\text{C-O-C})$ grup estrowych oraz grupy rozciągających $\nu(\text{C-O})$. Pik o maksimum 1045 cm^{-1} należy do drań rozciągających $\nu(\text{C-O})$. Ostatnie dwa charakterystyczne piki przy długości fali 953 oraz 803 cm^{-1} pochodzą odpowiednio od grupy rozciągającej $\nu(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O})$ oraz symetrycznego rozciągającego wiązania $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$. Grupy te są charakterystyczne dla PBS i odróżniają go od pozostałych termoplastycznych polimerów [261, 262].

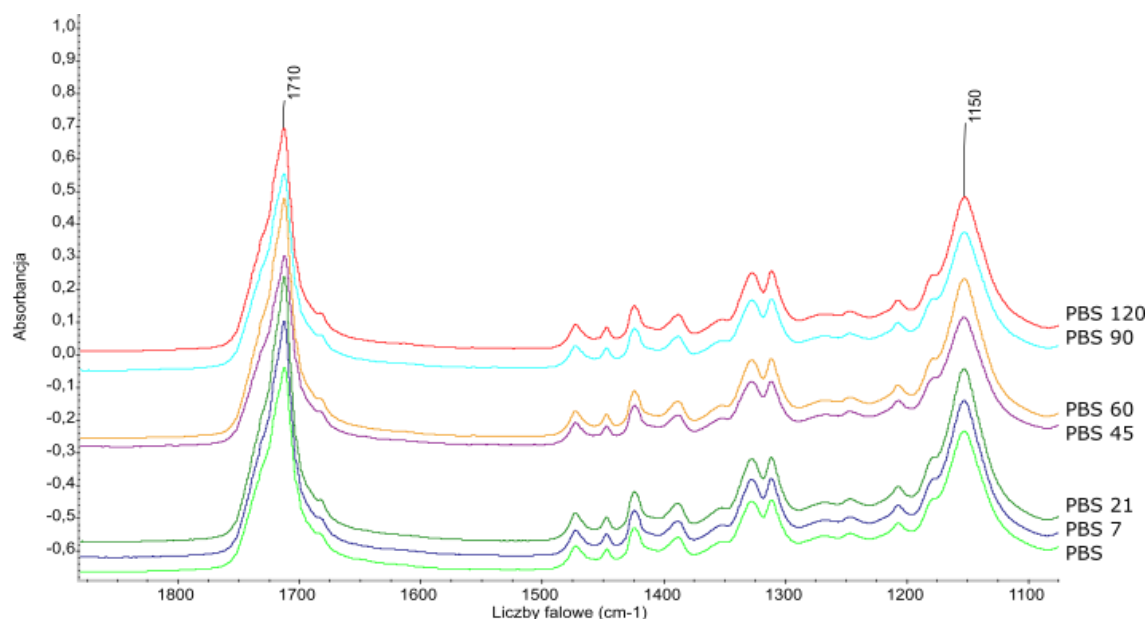


Rys. 2.11 Widma FT-IR ATR dla włókien igłowanych z PBS poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni

Źródło: Opracowanie własne

Dokonując analizy powyższego widma (Rys. 2.11) podobnie jak w przypadku PLA widzimy, że proces hydrolizy nie spowodował powstania nowych dodatkowych pasm. Obserwowane pasma pokrywają się z pasmami należącymi do włókniny PBS, która nie została poddana hydrolizie.

Dla włókien PBS przyjęto pasma o maksimach dla współczynnika $R_1=1710\text{ cm}^{-1}$, dla $R_2=1150\text{ cm}^{-1}$, które odpowiadają grupom C=O oraz C-O [263].



Rys. 2.12 Widma FT-IR ATR włókien igłowanych z PBS wraz z charakterystycznymi współczynnikami R_1 oraz R_2

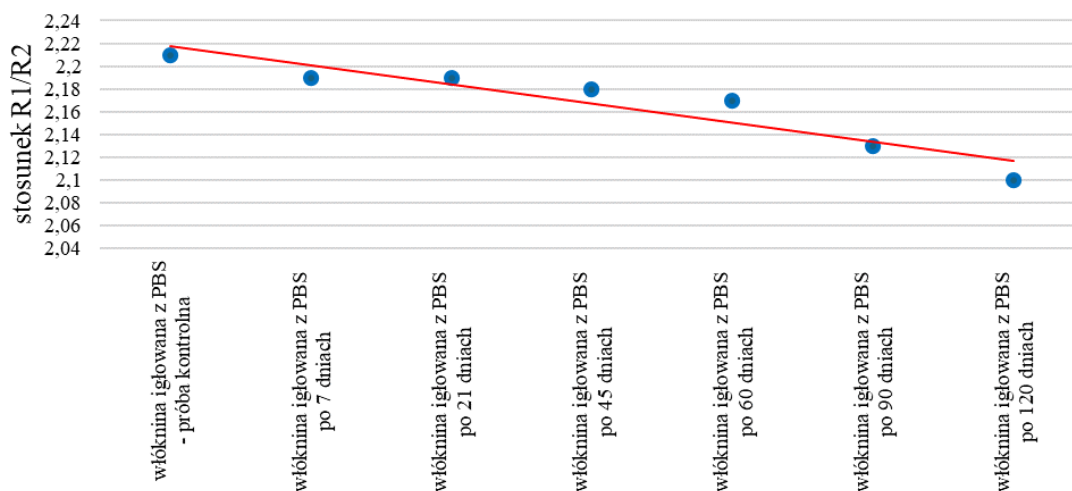
Źródło: Opracowanie własne

Tabela 2.9 Stosunek wartości współczynników R_1 oraz R_2 dla badanych włókien z PBS

rodzaj próbki	R_1 (1710 cm^{-1})	R_2 (1150 cm^{-1})	R_1 / R_2
włóknina igłowana z PBS – próba kontrolna	14,930	6,759	2,21
włóknina igłowana z PBS po 7 dniach	16,866	7,690	2,19
włóknina igłowana z PBS po 21 dniach	18,673	8,526	2,19
włóknina igłowana z PBS po 45 dniach	14,068	6,453	2,18
włóknina igłowana z PBS po 60 dniach	17,332	8,003	2,17
włóknina igłowana z PBS po 90 dniach	14,621	6,850	2,13
włóknina igłowana z PBS po 120 dniach	16,346	7,777	2,10

Źródło: Opracowanie własne

Analizując stosunek wartości współczynników R_1 oraz R_2 udało się zaobserwować zachodzący proces degradacji w środowisku wodnym. W trakcie analizy pól powierzchni badanych pasm możemy zauważyć, że stosunek ten spada i po 120 dniach degradacji ($R_1 / R_2 = 2,10$) zauważalny jest wzrost udziału struktury krystalicznej względem próbki kontrolnej, który wynosi 5%. Aby zaobserwować wpływ czasu na postępującą hydrolizę wykonano wykres (Rys..), który pokazuje, że cały proces przebiega w sposób liniowy.



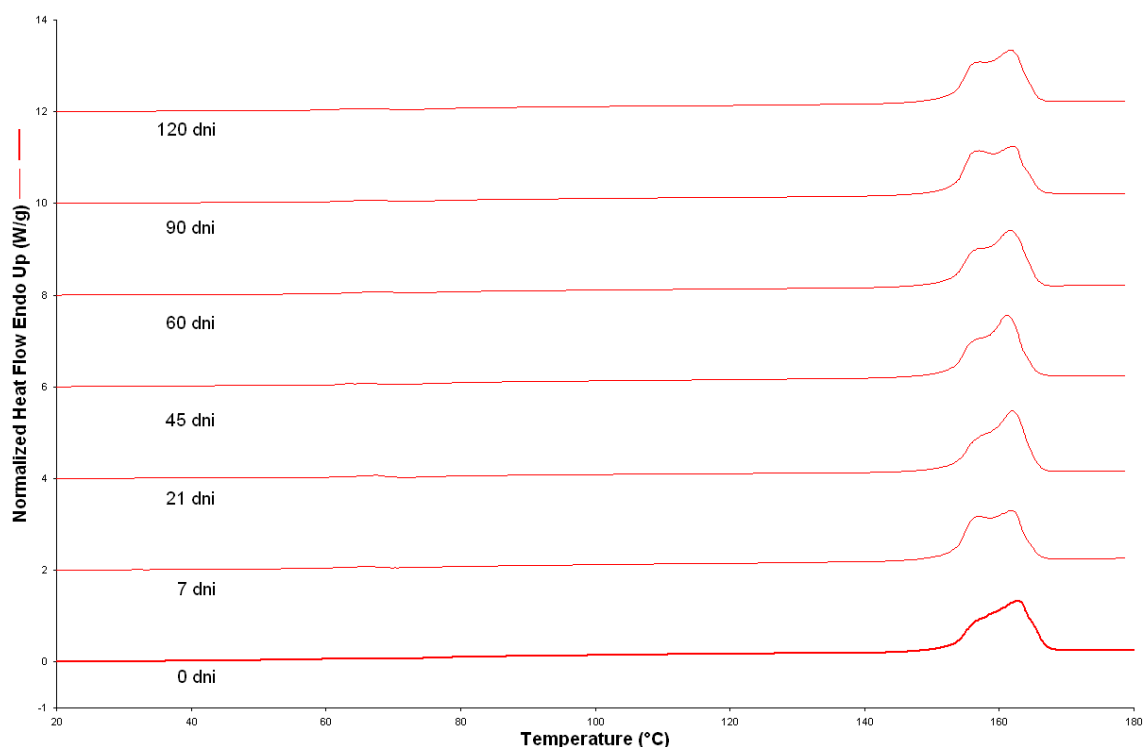
Rys. 2.13 Wykres potwierdzający liniowy charakter zachodzącej hydrolizy dla badanych włókien igłowanych z PBS

Źródło: Opracowanie własne

Według literatury malejący stosunek wartości współczynników R_1 oraz R_2 względem siebie potwierdza proces degradacji [263].

2.1.3.3. Analiza wpływu hydrolizy na zmianę stopnia krystalizacji otrzymanych włókien igłowanych - skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

W celu zweryfikowania wpływu procesu hydrolizy na wytworzone włókna igłowane, otrzymane materiały poddano badaniu skaningowej kalorymetrii różnicowej. Badanie to umożliwiło wyznaczenie charakterystycznych temperatur przemian fazowych badanych włókien oraz zmianę ich stopnia krystalizacji (podczas I cyklu ogrzewania). I przebieg grzania przedstawiono za pomocą poniższych termogramów (Rys. 2.14 – 2.15), a wyniki charakterystyk termicznych zestawiono w Tabelach 2.10 – 2.11.



Rys. 2.14 Termogramy DSC dla próbek włókien igłowanych z PLA poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni

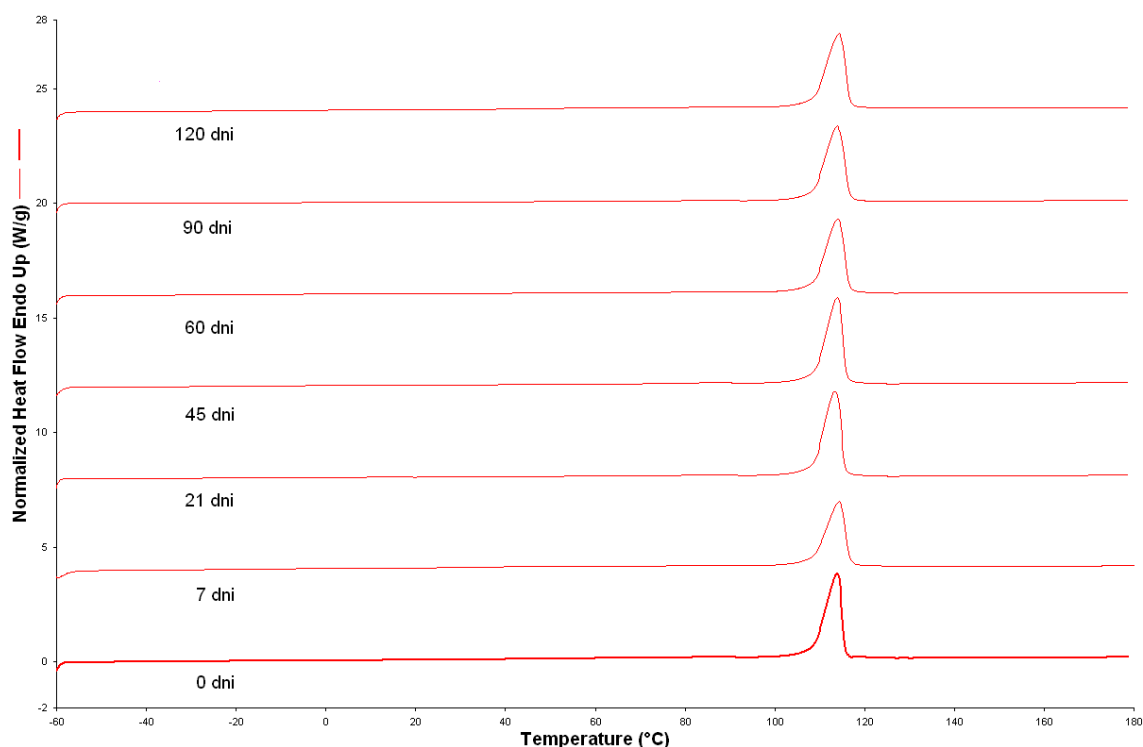
Źródło: Opracowanie własne

Tabela 2.10 Zestawienie charakterystycznych temperatur dla włókien igłowanych z PLA poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni – skaningowa kalorymetria różnicowa

rodzaj próbki	przebieg	T_g [°C]	ΔC_p [J/g*K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c [%]
włóknina igłowana z PLA	I	58,93	0,09	71,72	-0,61	162,69	39,76	42,05
włóknina igłowana z PLA po 7 dniach	I	61,42	0,09	73,73	-1,29	161,65	40,34	41,94
włóknina igłowana z PLA po 21 dniach	I	63,34	0,09	72,09	-1,43	161,83	40,64	42,17
włóknina igłowana z PLA po 45 dniach	I	62,55	0,09	72,09	-1,19	161,03	40,41	42,13
włóknina igłowana z PLA po 60 dniach	I	65,03	0,10	72,91	-1,46	161,83	40,67	42,12
włóknina igłowana z PLA po 90 dniach	I	63,75	0,12	72,91	-1,66	162,04	40,51	41,73
włóknina igłowana z PLA po 120 dniach	I	62,32	0,12	72,31	-1,66	161,65	40,61	41,84

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższych termogram (Rys. 2.14) oraz tabelę (Tabelę 2.10) nie widać wpływu hydrolizy na charakterystyczne temperatury oraz na zmianę stopnia krystalizacji.



Rys. 2.15 Termogramy DSC dla próbek włókien igłowanych z PBS poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 2.11 Zestawienie charakterystycznych temperatur dla włókien igłowanych z PBS poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni – skaningowa kalorymetria różnicowa

rodzaj próbki	przebieg	T_g [°C]	ΔC_p [J/g*K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c [%]
włóknina igłowana z PBS	I	-25,23	0,15	–	–	114,29	77,25	70,04
włóknina igłowana z PBS po 7 dniach	I	-24,13	0,12	–	–	113,87	79,90	72,44
włóknina igłowana z PBS po 21 dniach	I	-25,04	0,15	–	–	113,27	80,41	72,90
włóknina igłowana z PBS po 45 dniach	I	-24,41	0,13	–	–	113,87	82,45	74,75
włóknina igłowana z PBS po 60 dniach	I	-23,41	0,13	–	–	114,07	82,47	74,77
włóknina igłowana z PBS po 90 dniach	I	-24,34	0,14	–	–	113,86	83,03	75,28
włóknina igłowana z PBS po 120 dniach	I	-24,13	0,13	–	–	114,28	83,36	75,58

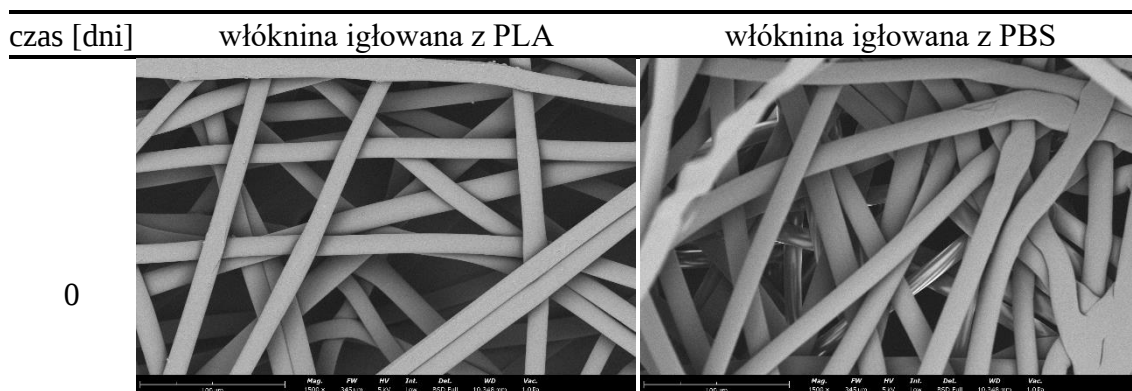
Źródło: Opracowanie własne

Obserwując powyższą tabelę (Tabela 2.11) zauważalny jest wzrost entalpii topnienia (ΔH_m) badanych włókien w czasie trwania hydrolizy. Po 120 dniach entalpia wzrosła o ponad 6 J/g względem próbki niepoddanej procesowi hydrolizy. Widzimy również, że wzrost

entalpi przekłada się na większy udział struktury krystalicznej analizowanych próbek. Wzrost ten postępuje w sposób liniowy i po 120 dniach wynosi 75,58%, natomiast dla próbki niepoddanej hydrolizie udział ten wynosi 70,04%. W przypadku analizy charakterystycznych temperatur nie widać wpływu degradacji hydrolitycznej na zmianę ich wartości.

2.1.3.4. Analiza morfologii struktury powierzchniowej otrzymanych włókien igłowanych – skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

W celu zaobserwowania morfologii struktury włókien igłowanych z PLA i PBS oraz wpływu procesu hydrolizy, przeprowadzono skanowanie ich powierzchni za pomocą mikroskopu elektronowego PHENOM ProX G6 firmy Thermo Fisher Scientific (USA) z spektrometrem EDS. Użyty mikroskop umożliwia obserwację zarówno obiektów przewodzących prąd jak i izolatorów. Badane włókniyny przed umieszczeniem w komorze mikroskopu zostały docięte na odpowiednią wielkość i przyklejone do tzw. stolików za pomocą taśmy samoprzylepnej. Następnie tak przygotowane próbki poddano napyleniu cienką warstwą złota o grubości 20 nm za pomocą napyłarki próżniowej Q150R S firmy Quorum (Wielka Brytania). Po tym procesie próbki zostały poddane badaniom. Zastosowano napięcie 10kV, detektor BSD Full umożliwiający rejestrację elektronów wstecznie rozproszonych na poziomie rozdzielczości równej 8 nm. Obserwację prowadzono w próżni przy swobodnej odległości roboczej (WD), która mieściła się w granicach od 9,2 mm do 10,13 mm i przy 1500x powiększeniu. Zdjęcia struktury morfologicznej próbek oraz zmiany struktur w zakresie powierzchni, przedstawiono na poniższych zdjęciach (Rys. 2.16 – 2.29).



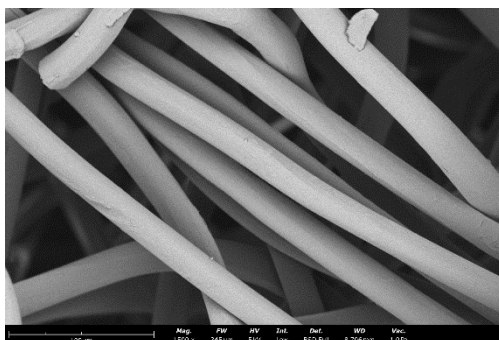
Rys. 2.16 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA po 0 dniach hydrolizy

Rys. 2.17 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS po 0 dniach hydrolizy

Źródło: Opracowanie własne

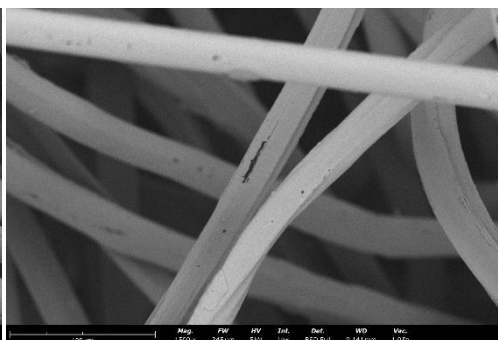
Źródło: Opracowanie własne

7



Rys. 2.18 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA po 7 dniach hydrolizy

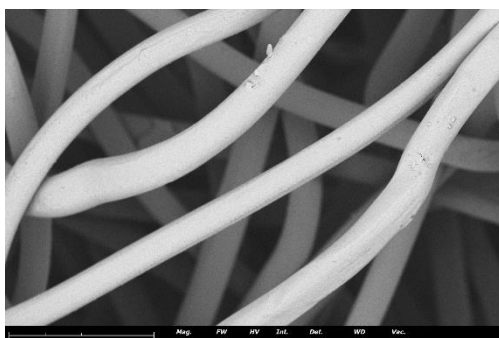
Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.19 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS po 7 dniach hydrolizy

Źródło: Opracowanie własne

21



Rys. 2.20 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA po 21 dniach hydrolizy

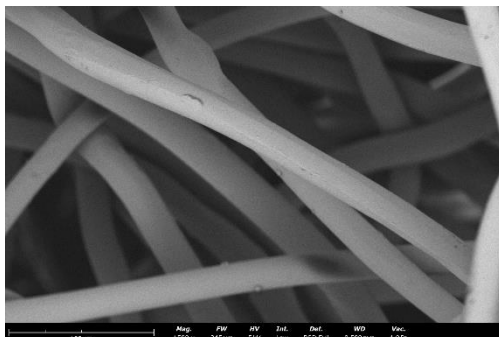
Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.21 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS po 21 dniach hydrolizy

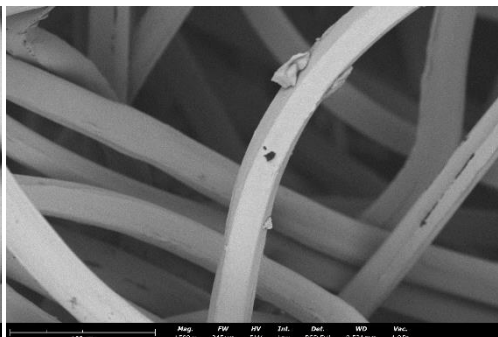
Źródło: Opracowanie własne

45



Rys. 2.22 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA po 45 dniach hydrolizy

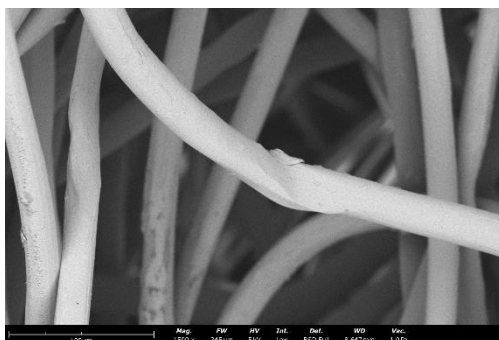
Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.23 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS po 45 dniach hydrolizy

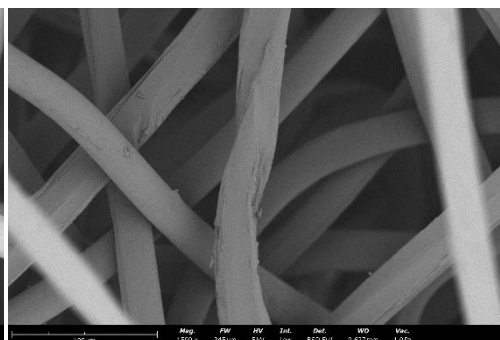
Źródło: Opracowanie własne

60



Rys. 2.24 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA po 60 dniach hydrolizy

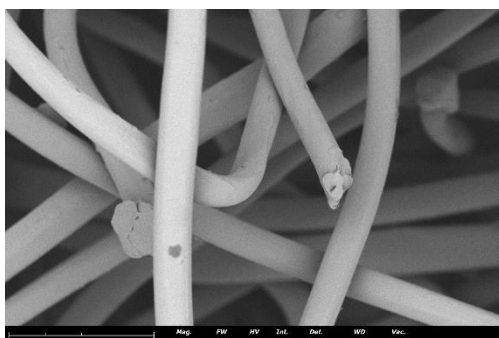
Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.25 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS po 60 dniach hydrolizy

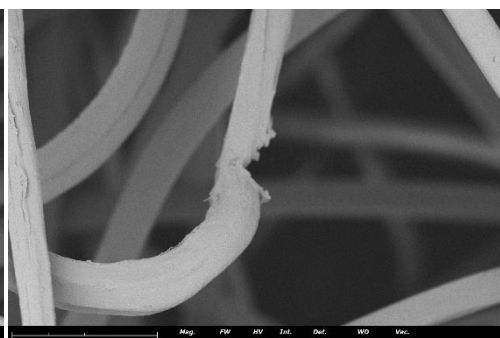
Źródło: Opracowanie własne

90



Rys. 2.26 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA po 90 dniach hydrolizy

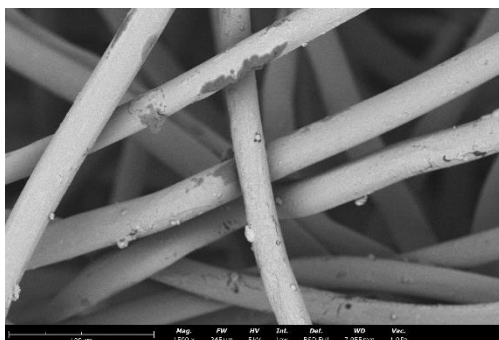
Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.27 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS po 90 dniach hydrolizy

Źródło: Opracowanie własne

120



Rys. 2.28 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA po 120 dniach hydrolizy

Źródło: Opracowanie własne



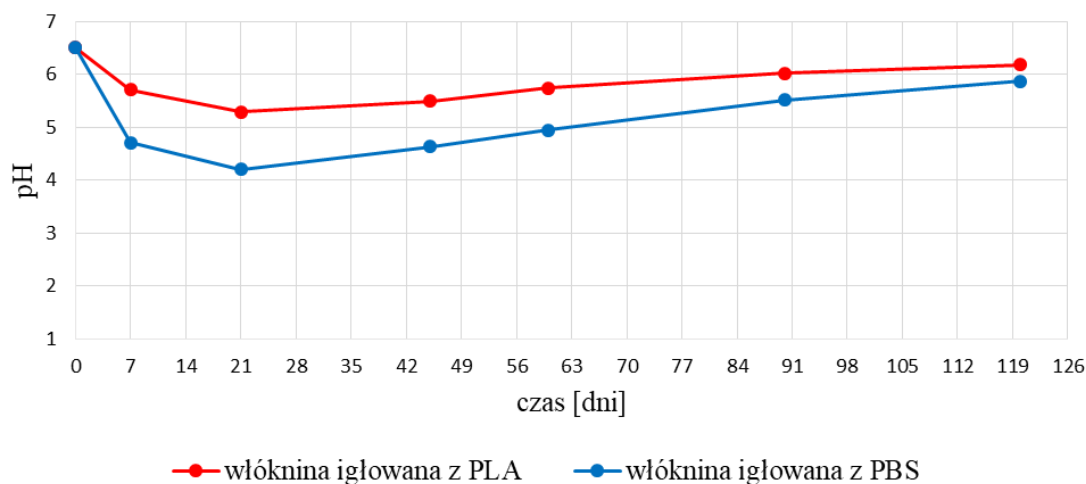
Rys. 2.29 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS po 120 dniach hydrolizy

Źródło: Opracowanie własne

Obserwując powyższe zdjęcia SEM możemy zauważyć, że proces hydrolizy oddziałuje bezpośrednio na morfologię powierzchni włókien. Surowe włókna cechują się homogeniczną morfologią oraz nie widać na nich żadnych zgrubień, por czy defektów powierzchni. Wraz z długością trwania degradacji na badanych włóknach możemy zaobserwować pojawianie się defektów, do których możemy zaliczyć: pęknięcia, przebarwienia oraz rysy na powierzchni włókien. Dla włókien PLA wymienione defekty zaczynają się pojawiać w okolicy 60 dnia degradacji, natomiast dla włókien PBS pierwsze zmiany są już widoczne w 7 dniu prowadzenia badań.

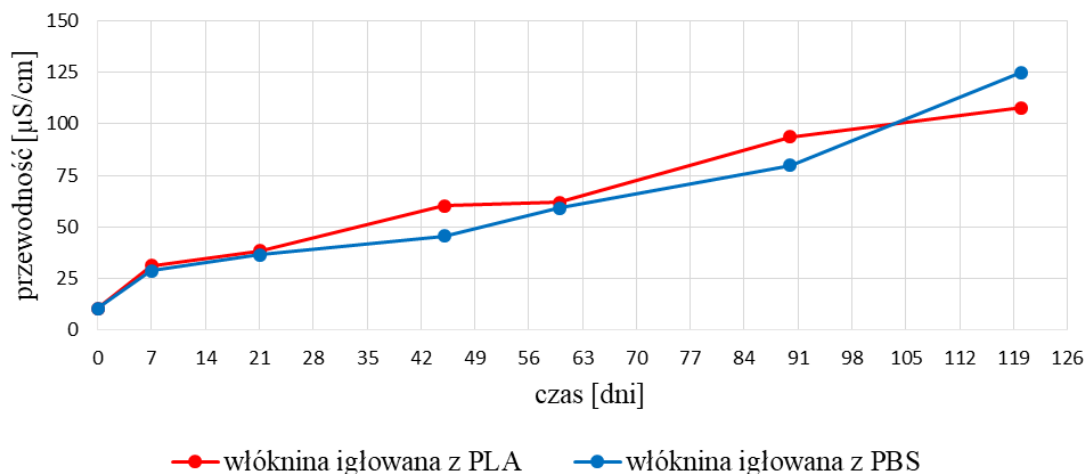
2.1.3.5. Badania pH oraz przewodności wodnych ekstraktów po procesie hydrolizy włóknin igłowanych

Dla określenia wpływu procesu degradacji hydrolitycznej na medium, w którym przechowywano próbki wykonano badania pH oraz przewodności. W tym celu użyto pH-metru CX-601 firmy Elmetro (Polska) z możliwością badania przewodności elektrycznej wody.



Rys. 2.30 Badanie pH wodnych ekstraktów po procesie hydrolizy włóknin igłowanych z PLA oraz PBS

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.31 Badanie przewodności wodnych ekstraktów po procesie hydrolizy włóknin igłowanych z PLA oraz PBS

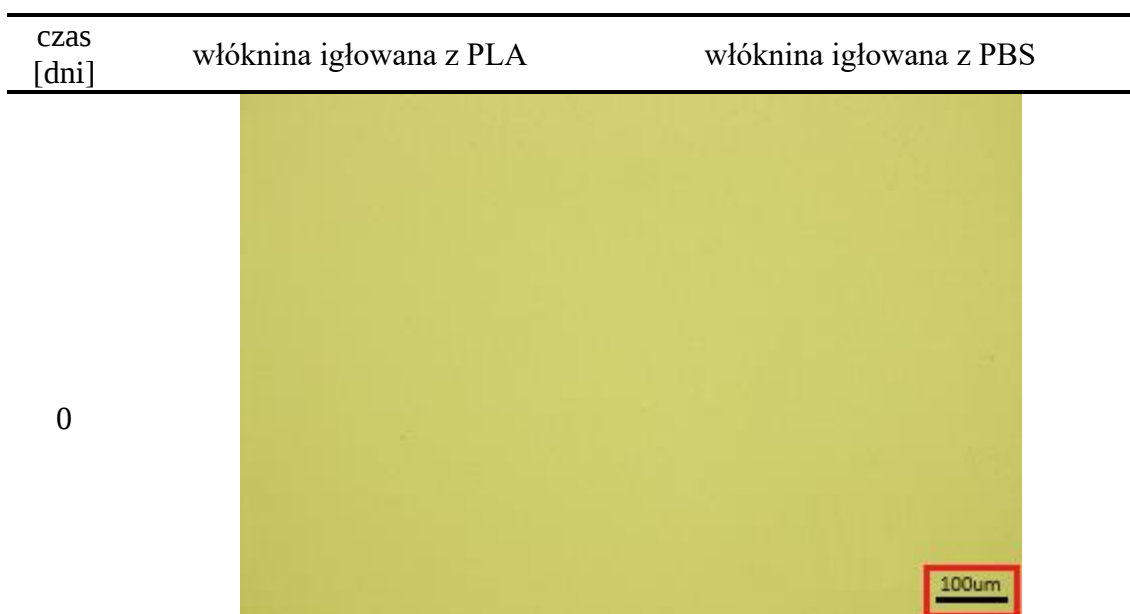
Źródło: Opracowanie własne

Obserwując powyższe wykresy (Rys. 2.30 – 2.31) można zauważyć, że zarówno dla włókna PLA jak i PBS w pierwszych 21 dniach oddziaływania próbek w medium wodnym widoczny jest spadek pH medium. Następnie widzimy liniowy wzrost pH, który po 120 dniach osiąga porównywalną wartość dnia “0”. Natomiast przewodność

elektryczna w ciągu całego procesu rosła w sposób porównywalny dla roztworów, w których były inkubowane próbki. Pod koniec procesu możemy zauważyć nieznacznie większy przyrost przewodności dla PBS, który pod koniec prowadzonych badań wyniósł 125 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

2.1.3.6. Mikroskopia optyczna wodnych ekstraktów

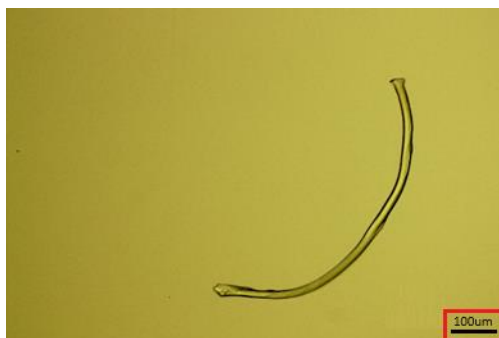
Z związku z coraz większym problemem pojawiania się tak zwanego mikroplastiku w wodach powierzchniowych [264] w ramach doktoratu przebadano wodę, w której przeprowadzano proces hydrolizy otrzymanych włókien. Badanie to polegało na zbadaniu wody za pomocą mikroskopu biologicznego Evolution 100 Trino Plan LED firmy Delta Optical (Polska) z kamerą DLT-Cam PRO 5 MP i oprogramowaniem DLT-Cam Viewer. Zanim jednak próbki zbadano, zostały one poddane odwirowaniu za pomocą wirówki Rotina 420 firmy Hettich (Niemcy) z celu 10-krotnego ich zatężenia. Skoncentrowana zawiesina następnie trafiła na stolik mikroskopu i przy 10x powiększeniu prowadzono obserwacje. Zdjęcia z mikroskopu przedstawiono poniżej (Rys. 2.32 – 2.44).



Rys. 2.32 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 0 dniach hydrolizy włókien z PLA i PSB

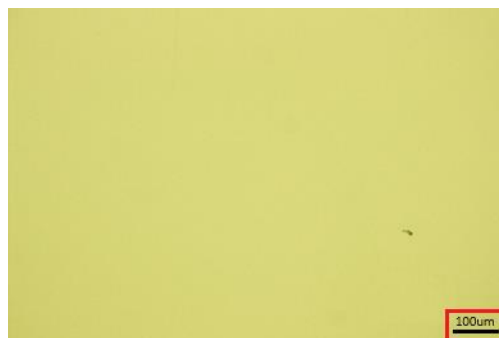
Źródło: Opracowanie własne

7



Rys. 2.33 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 7 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PLA

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.34 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 7 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PBS

Źródło: Opracowanie własne

21



Rys. 2.35 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 21 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PLA

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.36 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 21 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PBS

Źródło: Opracowanie własne

45



Rys. 2.37 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 45 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PLA

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.38 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 45 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PBS

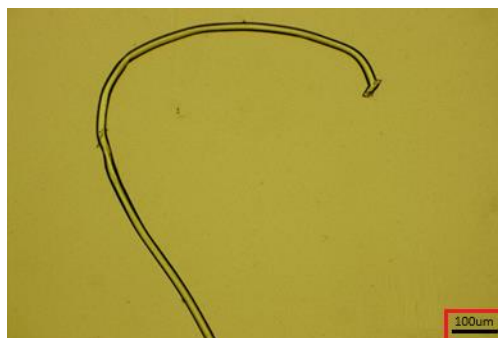
Źródło: Opracowanie własne

60



Rys. 2.39 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 60 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PLA

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.40 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 60 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PBS

Źródło: Opracowanie własne

90



Rys. 2.41 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 90 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PLA

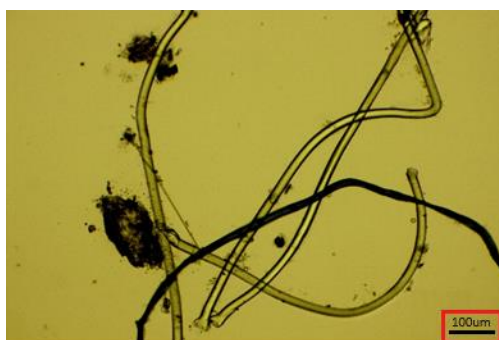
Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.42 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 90 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PBS

Źródło: Opracowanie własne

120



Rys. 2.43 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 120 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PLA

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.44 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 120 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PBS

Źródło: Opracowanie własne

Obserwując powyższe zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu optycznego widać, że w badanych zawiesinach znajdują się włókienka, których długość mieści się w przedziale 0,002 – 0,02 mm. Włókienka te najprawdopodobniej mają swoje dwa źródła pochodzenia. Pierwszym z nich jest proces formowania włókniny igłowanej, podczas którego nie wszystkie włókna łączą się ze sobą, natomiast drugim źródłem może być degradacja hydrolityczna.

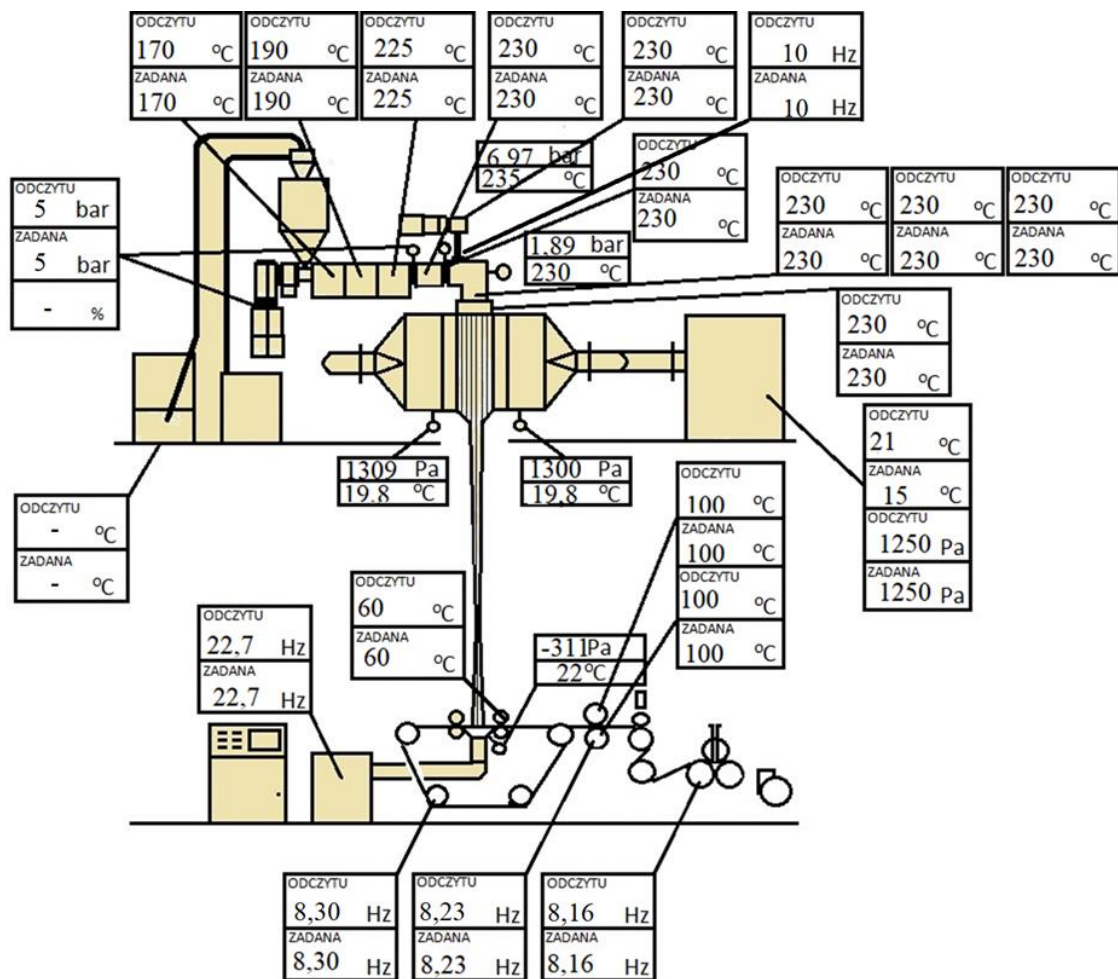
2.2. Włóknina spunbond

2.2.1. Otrzymanie włókniny typu spunbond

W ramach niniejszego doktoratu wytworzono również drugi rodzaj włókien tzw. „spod filiiery” (spunbond), których celem będzie nadanie właściwości wytrzymałościowych (konstrukcyjnych) całemu pakietowi otrzymanych filtrów, przeciwdziałanie uszkodzeniom mechanicznym wewnętrznemu układowi mat filtracyjnych, a także wychwytywanie wszystkich niezwiązanych z układem elementów filtrów (w tym niesplecione włókienka oraz nieprzyklejone modyfikatory).

Do formowania włókien metodą „spod filiiery” (spunbond) użyto wcześniej scharakteryzowane polimery – PLA oraz PBS. Polimery przed procesem formowania włókien, zostały poddane procesowi suszenia. W celu wysuszenia polimerów zastosowano identyczne parametry jakie panowały podczas suszenia wyżej wymienionych surowców przed procesem przedzień metodą ze stopu. Następnie wysuszone polimery poddano procesowi formowania za pomocą „Stanowiska laboratoryjnego do wytwarzania włókniny techniką spunbond – typ JX 10”, które zostało zaprojektowane i zbudowane przed Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Maszyn Włókienniczych "Polmatex-Cenaro" w Łodzi (Polska). Cały proces formowania przebiegał w kilku etapach. Pierwszy etap polegał na wprowadzeniu granulatu do wytłaczarki jednoślismakowej (3 strefy grzewcze, średnica ślimaka 25 mm i długość robocza 750 mm) wytworzonej przez Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych Barwników w Toruniu (Polska), gdzie następowało ich stopienie. Kolejnym krokiem było przetłoczenie stopu polimerów przez filtr do pompy dozującej (maksymalna wydajność pompy 9,77 cm³/obrót), która precyzyjnie dozuje polimer do głowicy aparatury, w której znajduje się 467 otworowa filiera (D/L=0,4/20 mm). W momencie wypływu polimerów z filiiery tworzyły się strużki, które w kanale chłodzącym pod wpływem powietrza i różnicy ciśnień zostały naprężone oraz rozciągnięte, dzięki czemu nadano im postać długich włókien. Sam rozciąg wpływa na orientację makrocząsteczek we włóknie powodując zwiększenie stopnia krystaliczności. Uformowane włókna następnie trafiały na taśmę transportującą (prędkość przesuwu taśmy regulowana w zakresie 1-50 m/min) w postaci runa, które poddano wstępnemu zespoleniu. Ostatnim etapem było przepuszczenie zespolonego runa przez ogrzewany kalandr (maksymalna temperatura 200°C) w celu właściwego termicznego spojeniu powstałego runa, a następnie taka włóknina była przycięta za pomocą obrotowych noży na szerokość 300 mm. Parametry procesu

otrzymywania włóknin metodą „spod filiiery” przedstawiono za pomocą poniższych schematów (Rys. 2.46 – 2.47).



Rys. 2.45 Parametry przetwórcze włókniny typu spunbond z PLA

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 2.12 Zestawienie charakterystycznych temperatur dla włókien typu spunbond z PLA i PBS

rodzaj próbki	temperatura [°C]	MFR [g/10min]
włóknina spunbond z PLA	190	15,69
	210	33,74
	230	b.d.
włóknina spunbond z PBS	190	38,86
	210	61,81
	230	b.d.

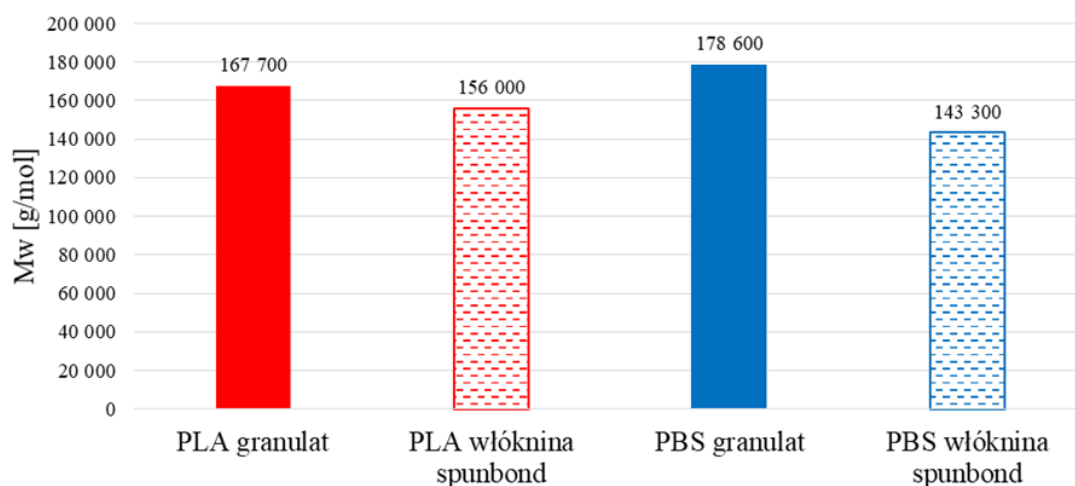
b.d. - brak danych

Źródło: Opracowanie własne

Analizując tabelę (Tabela 2.12) można zaobserwować, że wartość MFR podobnie jak w przypadku badanych włókien igłowanych wzrasta dla włókien PLA oraz PBS wraz ze wzrostem użytej temperatury przerobu. Porównując wyniki użytych granulatów (Tabela 1.2) oraz badanych włókien igłowanych (Tabela 2.4) z wynikami badanych włókien spunbond również widzimy wzrost szybkości płynięcia dla przerobionych polimerów. Widać również, że współczynniki szybkości płynięcia polimeru dla włókniny spunbond z PLA są niższe niż dla włókniny igłowanej z tego samego polimeru, natomiast wartość MFR dla włókniny spunbond z PBS są wyższe niż włókniny igłowanej z PBS. Dla włókniny PLA i PBS w temperaturze 230 °C ze względu na zbyt szybki wypływ polimeru z plastometru nie było możliwe wykonanie pomiaru.

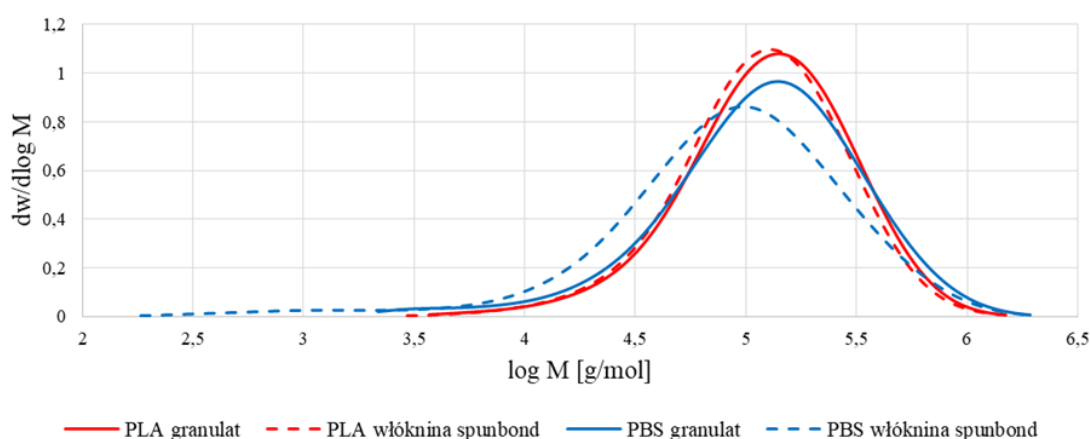
2.2.2.2. Analiza wpływu temperatur przetwórczych na zmianę masy cząsteczkowej otrzymanych włókien spunbond – z zastosowaniem chromatografii żelowej GPC/SEC

W celu wyznaczenia wpływu temperatury przetwarzania na zmianę masy cząsteczkowej polimerów, materiały poddano kolejnemu badaniu. Do badań użyto aparatu AGILENT 1260 stosując te same warunki analizy jakie zastosowano przy charakteryzacji wyjściowych granulatów (Rozdział 1.2.1) oraz włókien igłowanych. Poniższe wykresy przedstawiają wyniki badań GPC (Rys. 2.48 – 49).



Rys. 2.47 Wpływ temperatury przetwarzania na zmianę masy cząsteczkowej polimerów PLA i PBS oraz włókien igłowanych otrzymanych z wyżej wymienionych polimerów

Źródło: Opracowanie własne



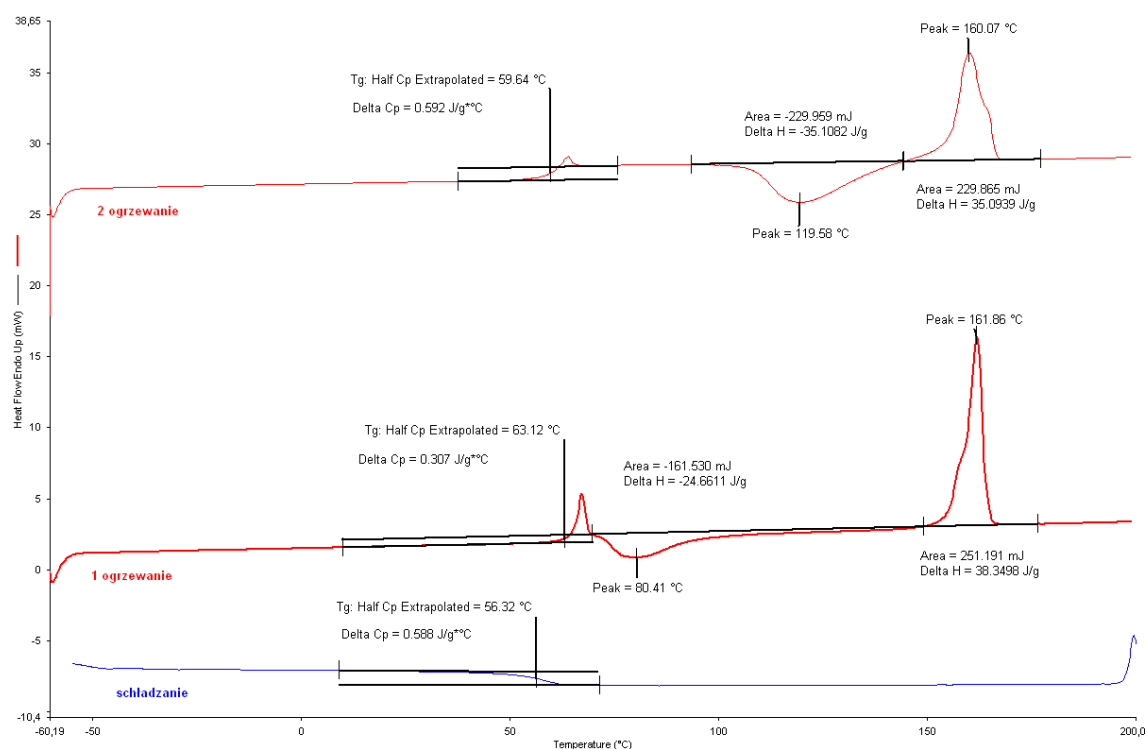
Rys. 2.48 Chromatogramy GPC/SEC dla włókien typu spunbond z PLA oraz PBS

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższe chromatografy widzimy bezpośredni wpływ temperatury na wartość średniej wagowej masy cząsteczkowej przetwarzanych polimerów. Obserwujemy spadek tej wartości zarówno dla włókien z PLA jak również z PBS. Podobną sytuację zaobserwowano w przypadku badania włókien igłowanych. Obniżenie M_w dla PLA wynosi 11700 g/mol co stanowi 9,98% ubytku, natomiast dla PBS 35300 g/mol równe 19,76% ubytkowi względem M_w badanych wyjściowych polimerów. Na wykresie (Rys. 2.48) widzimy nieznaczne przesunięcie krzywej dla włókieniny spunbond PLA względem polimeru wyjściowego, natomiast dla krzywej PBS (włóknina) widzimy znaczące przesunięcie i wydłużenie krzywej w kierunku niższych wartości świadczących o powstaniu frakcji o niższej masie molowej pod wpływem oddziaływania temperatury w procesie przetwarzania i formowania włókieniny spunbond PBS.

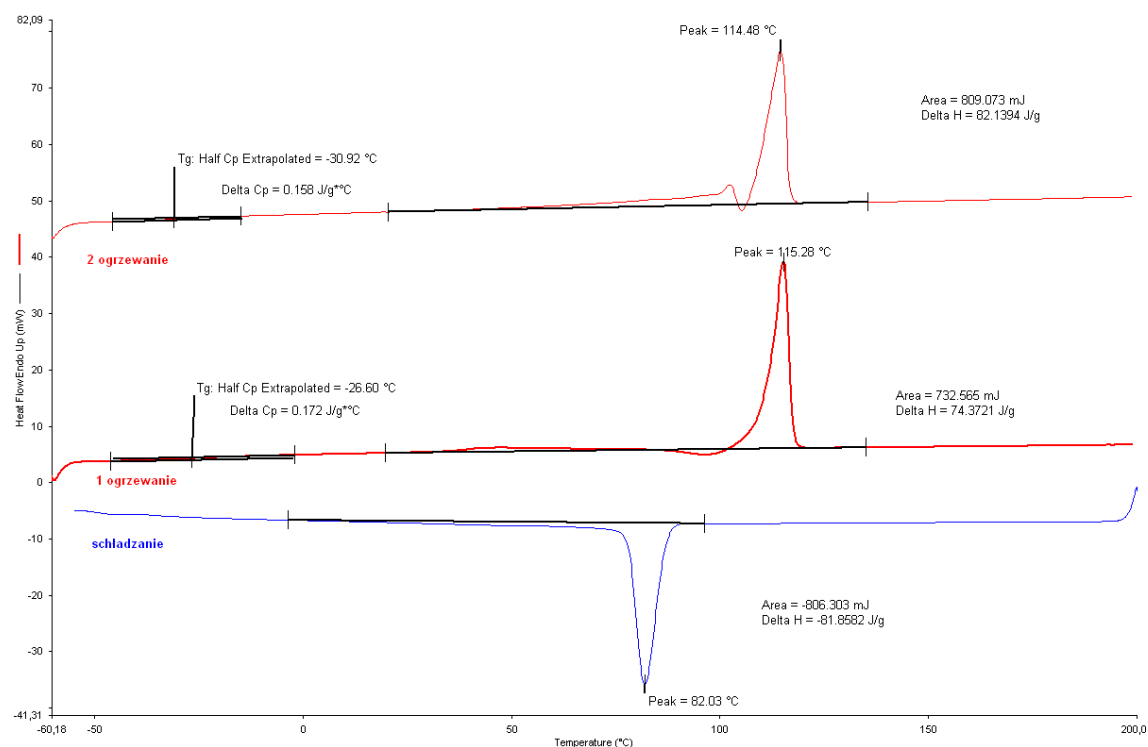
2.2.2.3. Analiza wpływu temperatur przetwórczych na zmianę stopnia krystalizacji otrzymanych włókien typu spunbond – z użyciem skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC)

W celu określenia wpływu procesu wytwarzania włókien spunbond na zmianę ich struktury oraz stopnia krystalizacji (podczas II cyklu ogrzewania), otrzymane materiały poddano badaniu DSC, dzięki któremu wyznaczono charakterystyczne temperatury przemian fazowych badanych włókien i obliczono stopień krystaliczności za pomocą wzoru (1). I oraz II przebieg grzania przedstawiono za pomocą poniższych termogramów a wyniki charakterystyk termicznych w Tabeli 2.13.



Rys. 2.49 Termogram DSC dla włókniny spunbond z PLA

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.50 Termogram DSC dla włókniny spunbond z PBS

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 2.13 Zestawienie charakterystycznych temperatur dla włókien igłowanych z PLA i PBS – skaningowa kalorymetria różnicowa

rodzaj próbek	przebieg	T_g [°C]	ΔC_p [J/g*K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c [%]
włóknina	I	63,10	0,31	80,40	-24,70	161,90	38,30	
spunbond z PLA	II	59,60	0,59	119,60	-35,10	160,10	35,10	0
włóknina	I	-26,60	0,17	–	–	115,28	74,37	
spunbond z PBS	II	-30,92	0,16	–	–	114,48	82,14	74,47

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższą tabelę można zauważyć, że temperatury zeszklenia T_g dla PLA przy pierwszym ogrzewaniu oraz drugim ogrzewaniu nieznacznie się różnią od siebie. W pierwszym ogrzewaniu temperatura wyniosła 63,10 °C, zaś w drugim 59,60 °C. Natomiast temperatury topnienia T_m wynoszą 161,90° C (pierwsze grzanie) oraz 160,10 °C (drugie grzanie). Dla PBS można zaobserwować, że temperatury zeszklenia T_g są znacznie niższe niż w przypadku PLA i wyniosły odpowiednio, pierwsze grzanie -26,6 °C, drugie grzanie -30,92 °C. Również temperatury topnienia T_m PBS są niższe

o ponad 40 °C w stosunku do PLA. Porównując ze sobą oba polimery widzimy, że PBS charakteryzuje się większym udziałem struktury krystalicznej niż badany PLA. Porównując badane włókniny z ich granulatami, widzimy, że włóknina spunbond z PLA (po II grzaniu) tak samo jak granulatu nie posiada struktury krystalicznej, natomiast dla włókniny z PBS widzimy wzrost udziału struktury krystalicznej 74,47%, w porównaniu do granulatu PBS, który posiada strukturę krystaliczną równą 65,37%.

2.2.2.4. Badanie właściwości mechanicznych włóknin spunbond

Badanie właściwości mechanicznych włóknin otrzymanych metodą spod filii przeprowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej, grubościomierza i parametrach opisanych w Rozdziale 2.1.2.4. Badane materiały zostały zbadane w kierunku wzdłużnym oraz poprzecznym, natomiast metody badawcze oraz wyniki badań zaprezentowano w poniższej tabeli (Tabela 2.14).

Tabela 2.14 Właściwości fizyko-mechaniczne włóknin spunbond

badany parametr	metoda badań	rodzaj próbki	
		włóknina spunbond z PLA	włóknina spunbond z PBS
grubość włókniny ± niepewność pomiaru [mm]	PN-EN ISO 9073-2:2002	0,22 ± 0,01	0,24 ± 0,01
masa powierzchniowa ± niepewność pomiaru [g/m ²]	PN-EN 29073-1:1994	26,2 ± 0,40	29,7 ± 0,30
siła zrywająca w kierunku wzdłużnym ± niepewność pomiaru [N]		15,6 ± 0,80	5,96 ± 0,53
wydłużenie przy zerwaniu w kierunku wzdłużnym ± niepewność pomiaru [%]		3,30 ± 0,76	7,93 ± 0,62
naprężenie zrywające w kierunku wzdłużnym ± niepewność pomiaru [MPa]	PN-EN 29073-3:1994	1,42 ± 0,07	0,50 ± 0,04

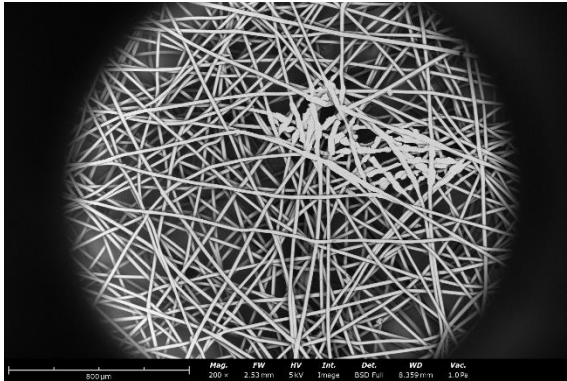
siła zrywająca w kierunku poprzecznym $\pm$ niepewność pomiaru [N]	9,79 $\pm$ 1,27	3,96 $\pm$ 0,41
wydłużenie przy zerwaniu w kierunku poprzecznym $\pm$ niepewność pomiaru [%]	9,44 $\pm$ 2,91	23,8 $\pm$ 8,89
napężenie zrywające w kierunku poprzecznym $\pm$ niepewność pomiaru [MPa]	0,89 $\pm$ 0,12	0,33 $\pm$ 0,03

Źródło: Opracowanie własne

Analizując wyniki przedstawione w powyższej tabeli (Tabela 2.14) możemy zauważyć, że włóknina z PLA ($h=0,22$ mm) cechuje się nieznacznie większą grubością względem grubości włókniny z PBS ($h=0,24$ mm), natomiast masa powierzchniowa otrzymanych włókniny jest porównywalna. W celu zerwania próbek PLA w kierunku wzdłużnym oraz poprzecznym potrzebna jest większa siła niż ma to miejsce dla próbek z PBS. Dla PLA siły te wynoszą odpowiednio 15,6 N oraz 9,79 N, zaś dla PBS 5,96 oraz 3,66 N. Widzimy również, że włóknina z PLA cechuje się prawie trzykrotnym większymi napężeniem zrywającym w obu kierunkach badania niż włóknina z PBS, natomiast włóknina spunbond PBS charakteryzuje się znacznie większym wydłużeniem przy zerwaniu w kierunku wzdłużnym oraz w kierunku poprzecznym niż włóknina spunbond PLA.

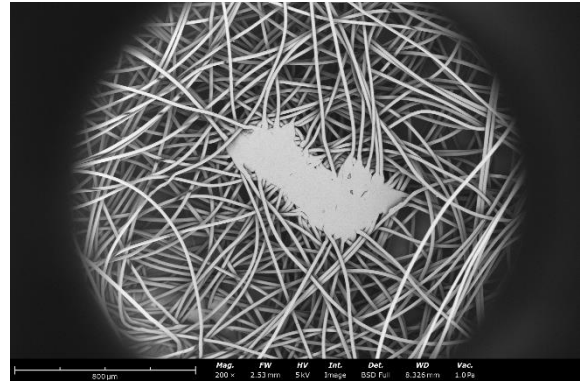
2.2.2.5. Analiza porowatości włóknin typu spunbond z PLA oraz PBS

Ze względu, iż otrzymane włókniny spunbond, będą miały za zadanie wychwytywanie wszystkich niezwiązanych elementów otrzymanych materiałów filtracyjnych, w ramach doktoratu, przeprowadzono analizę struktur tychże włóknin w celu oznaczania powierzchni całkowitej porów oraz ich średniego rozmiaru. W tym celu wykorzystano skaningowy mikroskop elektrony, którego działanie opisano w poprzednim rozdziale (Rozdział 2.1.3.4) oraz program ImageJ firmy National Institutes of Health (USA), za pomocą którego obliczono całkowitą powierzchnię porów oraz ich średnią powierzchnię. Do analizy posłużyły zdjęcia SEM otrzymanych włóknin typu spunbond wykonane przy 300x powiększeniu. Analizowane zdjęcia wraz z wynikami zamieszczono poniżej (Rys. 2.52 – 2.57), (Tabela 2.15).



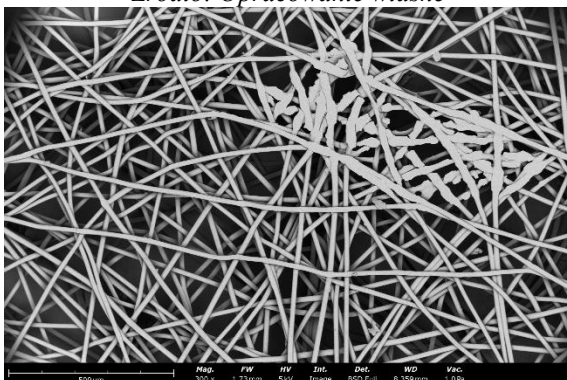
Rys. 2.51 Zdjęcie SEM włókniny typu spunbond z PLA przy 200x powiększeniu

Źródło: Opracowanie własne



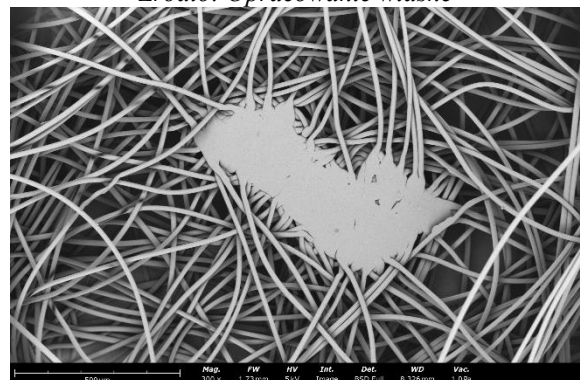
Rys. 2.52 Zdjęcie SEM włókniny typu spunbond z PBS przy 200x powiększeniu

Źródło: Opracowanie własne



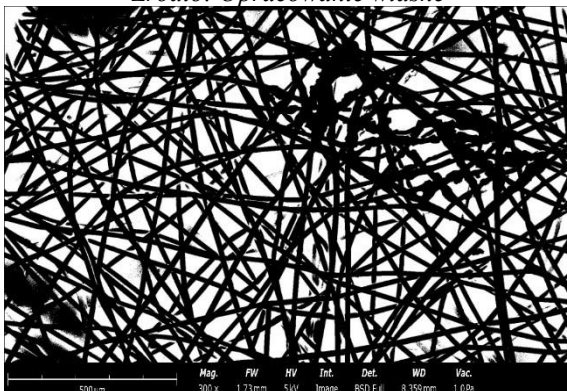
Rys. 2.53 Zdjęcie SEM włókniny typu spunbond z PLA przy 300x powiększeniu

Źródło: Opracowanie własne



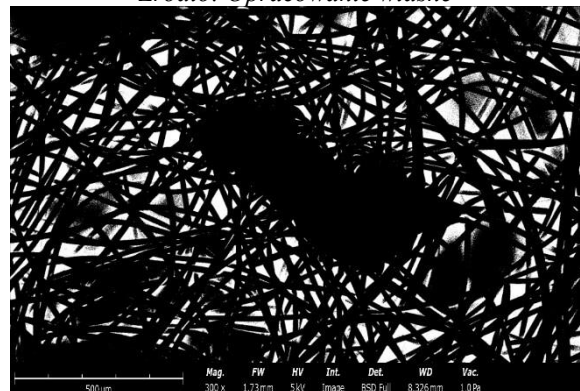
Rys. 2.54 Zdjęcie SEM włókniny typu spunbond z PBS przy 300x powiększeniu

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.55 Pory (kolor biały) we włókninie spunbond z PLA

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.56 Pory (kolor biały) we włókninie spunbond z PBS

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 2.15 Analiza porowatości włóknin typu spunbond z PLA oraz PBS

	włóknina spunbond z PLA	włóknina spunbond z PBS
powierzchnia całkowita porów [μm^2]	645000	262300
powierzchnia całkowita porów [%]	34,74	14,13
średnia powierzchnia porów [μm^2]	300,40	61,40

Źródło: Opracowanie własne

Analizując wyniki zawarte w tabeli (Tabela 2.15) widzimy, że badane włókny posiadają w swojej strukturze pory, których całkowita powierzchnia dla włókny PLA wynosi $645000 \mu\text{m}^2$ co stanowi 34,74% badanej powierzchni, natomiast powierzchnia porów dla włókny PBS wynosi $262300 \mu\text{m}^2$, co jest równe 14,13% jej całkowitej powierzchni. Widzimy również, że średnia powierzchnia porów włókny PBS ($61,40 \mu\text{m}^2$) jest 5-krotnie niższa niż średnia porów w włókninie PLA ($300,40 \mu\text{m}^2$). Dodatkowo na powyższych zdjęciach (Rys..) widzimy miejsca oddziaływania kalandra na strukturę włókny, której zadaniem było termiczne spojenie powstałego runa.

2.2.2.6. Wyznaczenie skuteczności filtracyjnej włóknin typu spunbond

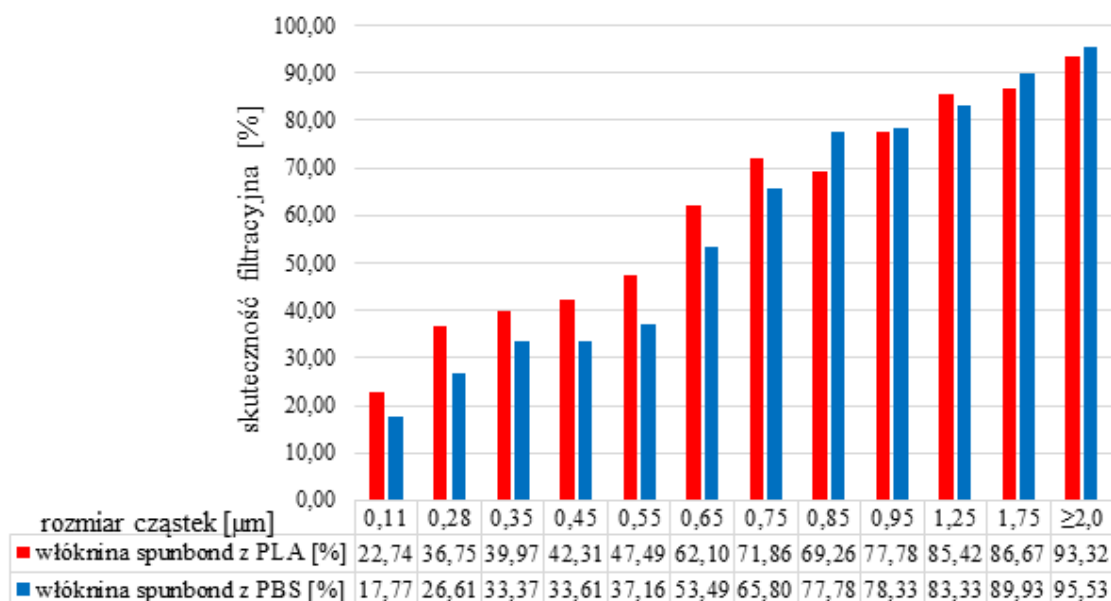
W celu potwierdzenia skuteczności filtracyjnej względem drobnych cząstek, otrzymane włókny typu spunbond poddano badaniu skuteczności filtracyjnej. Do tego celu użyto aparatu typu 7.700 firmy GRIMM (Niemcy), który umożliwia mierzenie cząstek w zakresie od $0,11 \mu\text{m}$ do $>2 \mu\text{m}$. Badanie polegało na przepuszczeniu przez włókny płynu DEHS (dietylo-heksylo-sebacynian), $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{O}_4$, masa cząsteczkowa $426,68 \text{ g/mol}$, gęstość $0,91 \text{ g/cm}^3$ firmy GRIMM (Niemcy)) w postaci aerozolu, a następnie na analizie ilości i frakcji cząstek “przed” i “za” badanym materiałem. Skuteczność filtracyjna została następnie obliczona za pomocą wzoru (3) a wyniki przedstawiono w poniższego wykresu (Rys. 2.58)

$$R\% = \frac{(I-E)}{I} * 100\% \quad (3)$$

gdzie:

I - ilość cząstek przed filtrem

E - ilość cząstek za filtrem



Rys. 2.57 Skuteczność filtracyjna badanych włókien spunbond

Źródło: Opracowanie własne

Jak widzimy na załączonym wykresie (Rys. 2.58) wraz ze wzrostem rozmiaru cząstek obie włókniny zwiększają swoją skuteczność filtracyjną. Dla cząstek z przedziału 0,11 – 0,85 µm włóknina z PLA charakteryzuje się niewiele większą skutecznością, która była wyższa średnio o 10% niż skuteczność filtracyjna włókien z PBS. W momencie, gdy cząstki osiągają wielkość >0,85 µm włóknina spunbond z PBS zaczyna osiągać lepszą skuteczność niż włóknina z PLA. Dla cząstek o wielkości >1.25 µm skuteczność obu włókien wynosi już ponad 80%, natomiast dla cząstek o wielkości >2 µm skuteczność ta jest powyżej 90% i wynosi odpowiednio dla PLA 93,32% a dla PBS 95,53%.

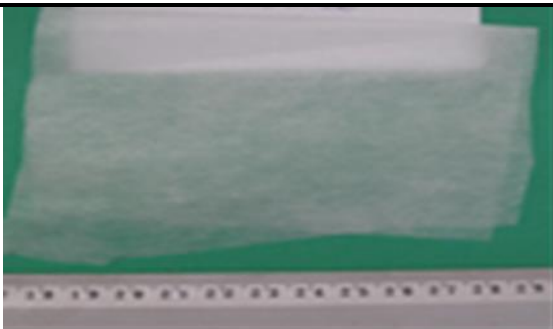
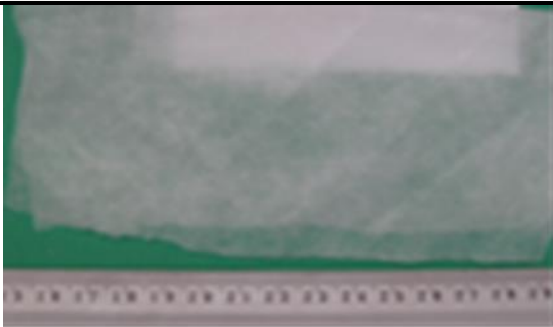
2.2.3. Badanie wpływu hydrolizy na właściwości włókien typu spunbond

Ze względu, że otrzymane włókniny, które mają przeciwdziałać uszkodzeniom mechanicznym i wzmacniać konstrukcję całego układu filtrów również będą przebywać w środowisku wodnym, podjęto decyzję o sprawdzeniu wpływu degradacji hydrolitycznej na otrzymane włókniny typu “spod filiery”. Badano proces degradacji w okresie 120 dni i był prowadzony w identycznych warunkach jak dla włókien igłowanych. Próbkę do analizy degradacji hydrolitycznej podobnie jak w przypadku włókien igłowanych, pobierano w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni i następnie poddano jej badaniom analitycznym, termicznym oraz mikroskopowym.

2.2.3.1. Biodegradacja włóknin spunbond w środowisku wodnym - badanie OECD 301B

W celu określenia wpływu procesu degradacji w środowisku wodnym, otrzymane włóknin spunbond poddano badaniu wydzielania CO₂ zgodnie z metodą OECD 301B. Warunki testu oraz ilość powtórzeń była zgodna z badaniem wykonanym dla włókien igłowanych w Rozdziale 2.1.3.1. Wyniki %-towego wydzielania CO₂ obliczone z wzoru (2) pokazano w poniższej tabeli (Tabela 2.16).

Tabela 2.16 Wyniki biodegradacji włóknin igłowanych

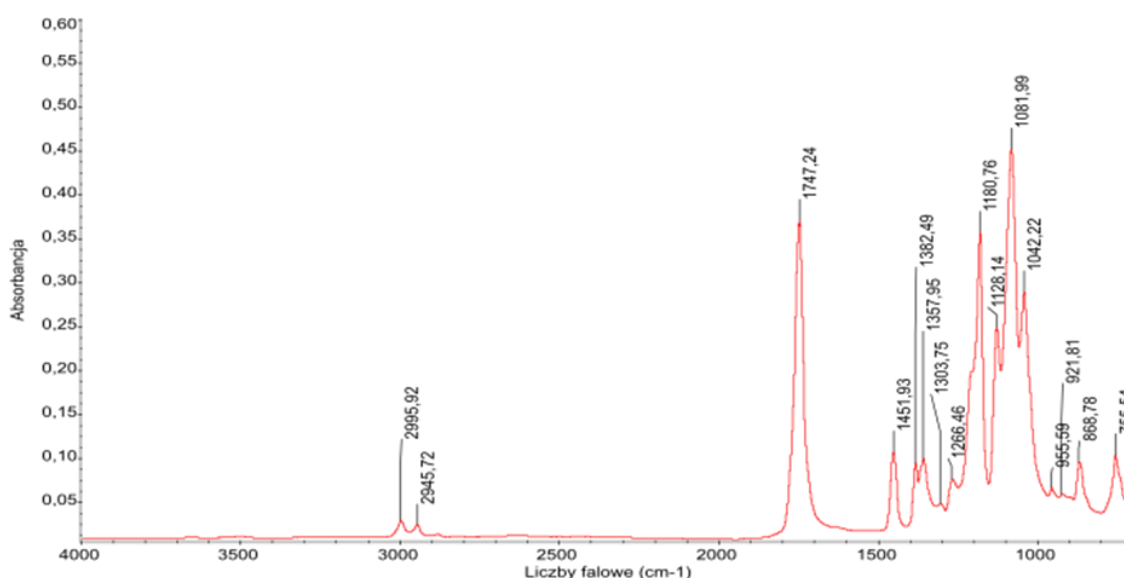
rodzaj próbki	wizualizacja badanej próbki	maksymalne wydzielenie CO ₂ [%]
włóknina spunbond z PLA		66,70
włóknina spunbond z PBS		41,70

Źródło: Opracowanie własne

Analizując wyniki z powyższej tabeli można zauważyć, że włóknina z PLA po 28 dniach badania wydzielila więcej CO₂ niż włóknina z PBS. Dla PLA maksymalne wydzielenie wynosi 66,70%, natomiast dla PBS 41,70%. Również wskazane wartości są większe niż dla włóknin igłowanych (Tabela 2.7). Otrzymany wynik włókniny PLA (ponad 60% wydzielenie CO₂) zgodnie z danymi zawartymi w literaturze [258] można uznać jako potwierdzenie jej właściwości biodegradacyjnych.

2.2.3.2. Wpływ procesu hydrolizy na struktury chemiczne otrzymanych włókien spunbond - spektroskopia w podczerwieni (FT-IR ATR)

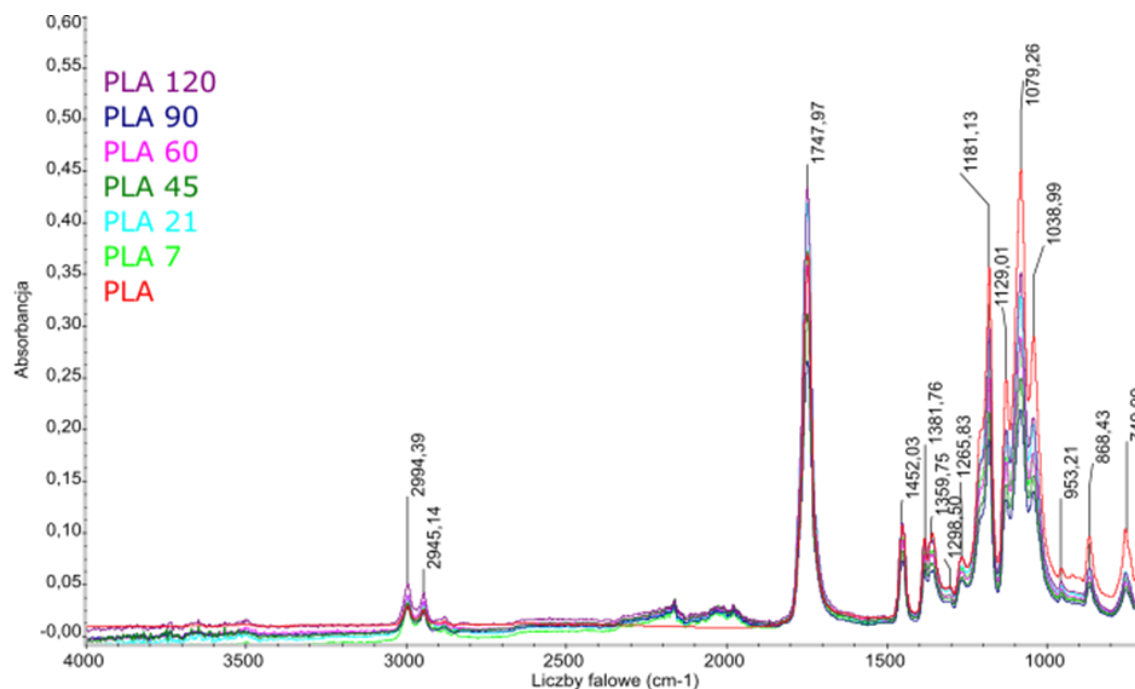
Kolejnym badaniem, które poddano włókniwy typu spunbond była analiza ich struktury chemicznej za pomocą spektrofotometrii w podczerwieni FT-IR ATR. Do tego celu użyto wykorzystany już w pracy doktorskiej spektrofotometr Nicolet 6700. Celem badania było również scharakteryzowanie budowy chemicznej włókien igłowanych otrzymanych metodą spod filii oraz określenie ich stopnia hydrolizy w czasie. Stopień hydrolizy podobnie jak w przypadku włókien igłowanych został wyznaczony na podstawie stosunku pól powierzchni charakterystycznych pasm - współczynniki R_1 i R_2 . Widma FT-IR ATR badanych włókien obrazują poniższe spektrogramy (Rys. 2.59 – 2.66), natomiast proces degradacji oraz stosunek pasm został przedstawiony w Tabelach 2.17 – 2.18.



Rys. 2.58 Widmo FT-IR ATR dla włókniwy typu spunbond z PLA

Źródło: Opracowanie własne

Na widmie FT-IR ATR widoczne są liczne pasma dla włókniwy spunbond z PLA, i mają one swoje maksima przy: 2995, 2945, 1747, 1451, 1382, 1357, 1303, 1266, 1180, 1128, 1081, 1042, 955, 921, 866, 755 cm⁻¹. Każde pasmo oraz jego charakterystyczny pik został opisany podczas charakteryzacji widm FT-IR ATR dla włókniwy igłowanej z PLA (Rozdział 2.1.3.2.).

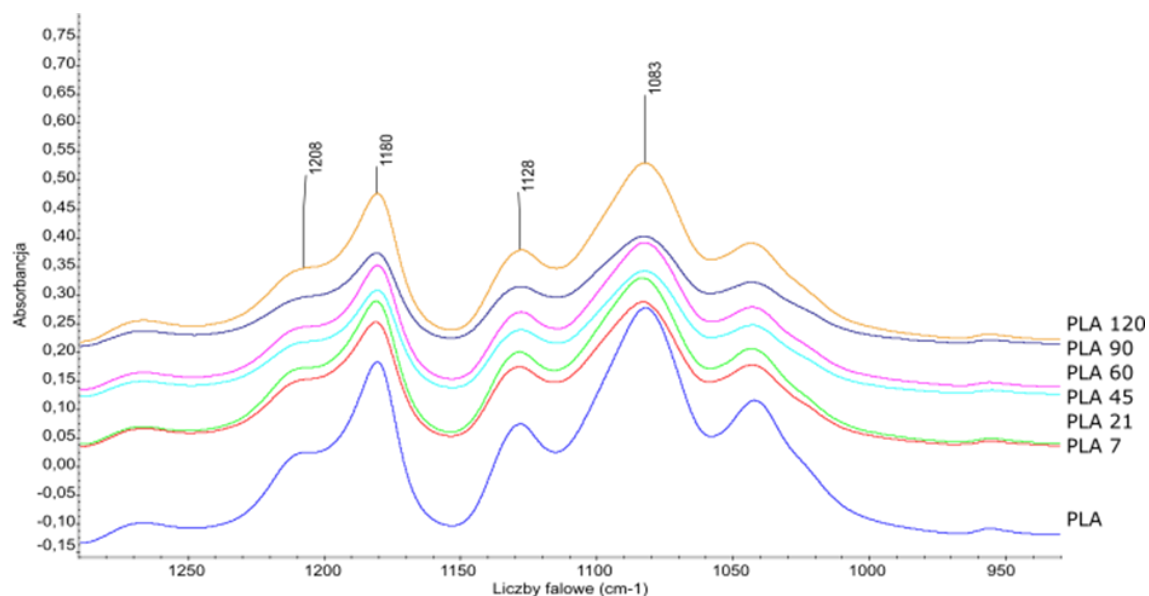


Rys. 2.59 Widma FT-IR ATR dla włóknin typu spunbond z PLA poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższe widmo (Rys. 2.60) widzimy, że proces hydrolizy nie spowodował pojawienia się dodatkowych pasm, podobnie jak to miało miejsce podczas analizy włókniny igłowanej. Widoczne pasma pokrywają się z pasmami należącymi do włókniny PLA, która nie została poddana hydrolizie w wodzie.

Do sprawdzenia postępu degradacji dla włókien spunbond PLA przyjęto wzrost stosunku intensywności współczynników $R_1=1208/1180 \text{ cm}^{-1}$ względem $R_2=1128/1083 \text{ cm}^{-1}$.



Rys. 2.60 Widma FT-IR ATR włókien typu spunbond z PLA wraz z charakterystycznymi współczynnikami R_1 oraz R_2

Źródło: Opracowanie własne

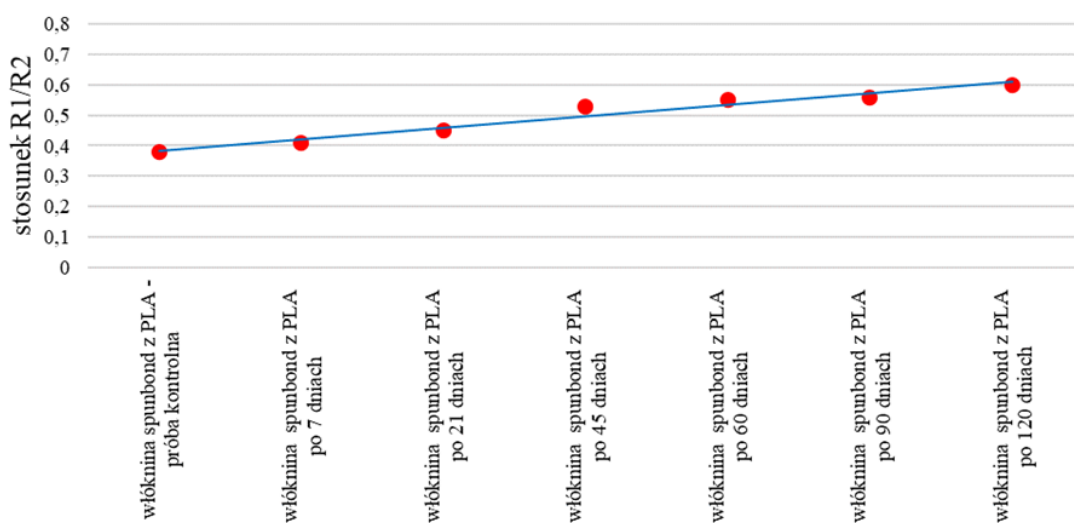
Tabela 2.17 Stosunek wartości współczynników R_1 oraz R_2 dla badanych włókien spunbond z PLA

rodzaj próbki	R_1 (1208 cm^{-1} /1180 cm^{-1})	R_2 (1128 cm^{-1} /1083 cm^{-1})	R_1 / R_2
włóknina spunbond z PLA – próba kontrolna	0,10	0,26	0,38
włóknina spunbond z PLA po 7 dniach	0,12	0,29	0,41
włóknina spunbond z PLA po 21 dniach	0,13	0,29	0,45
włóknina spunbond z PLA po 45 dniach	0,16	0,30	0,53
włóknina spunbond z PLA po 60 dniach	0,16	0,29	0,55
włóknina spunbond z PLA po 90 dniach	0,15	0,27	0,56
włóknina spunbond z PLA	0,17	0,27	0,63

po 120 dniach

Źródło: Opracowanie własne

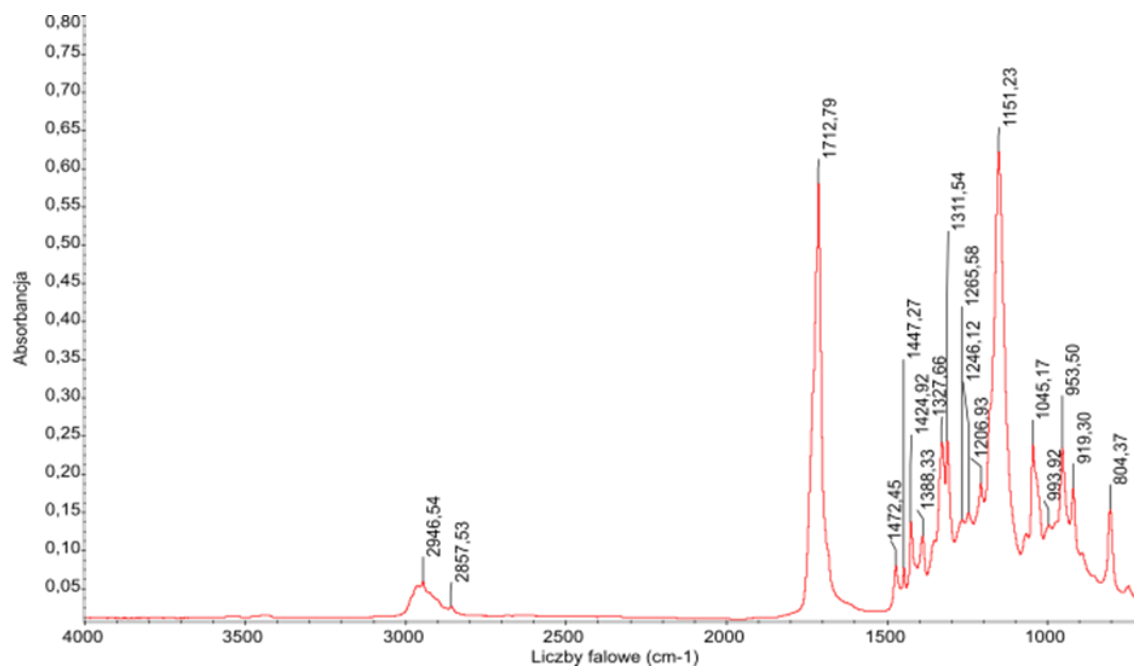
Wykorzystując stosunek wartości współczynników R_1 oraz R_2 udało się potwierdzić zachodzący proces hydrolizy. Wraz z zwiększaniem się czasu degradacji stosunek tych wartości rośnie. Po 120 dniach oddziaływania wody na włókninę PLA możemy zauważyć, że ten stosunek znacząco rośnie w stosunku do wartości dla próbki nie poddanej degradacji ($R_1/R_2 = 0,25$) co stanowi 65,79% wzrost udziału struktury krystalicznej w masie włókien względem próbki kontrolnej.



Rys. 2.61 Wykres potwierdzający liniowy charakter zachodzącej hydrolizy dla badanych włókien igłowanych z PLA

Źródło: Opracowanie własne

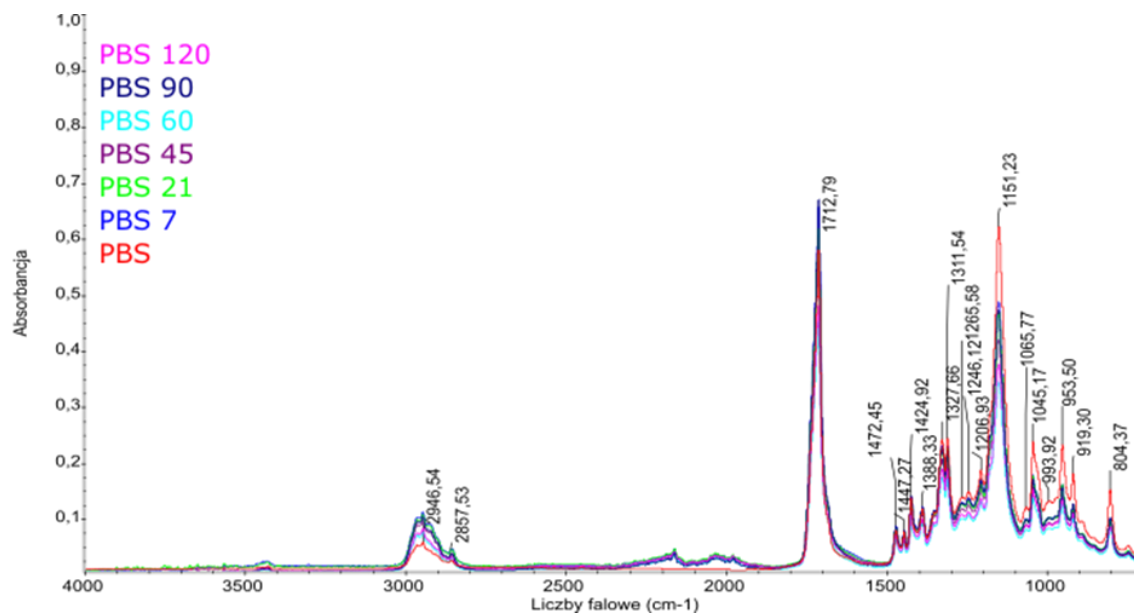
Aby zaobserwować wpływ czasu na postępującą hydrolizę wykonano wykres (Rys. 2.62), który pokazuje, że cały proces ma charakter liniowy. Porównując R_1/R_2 otrzymanych niezmodyfikowanych włókien (spunbond oraz igłowana (Tabela 2.8)) widzimy, że włóknina spunbond charakteryzuje się niższym stosunkiem intensywności współczynników.



Rys. 2.62 Widmo FT-IR ATR dla włókniny typu spunbond z PBS

Źródło: Opracowanie własne

Na widmie FT-IR ATR widoczne są liczne pasma dla włókniny PBS, i mają one swoje maksima przy: 2945, 2857, 1712, 1472, 1447, 1424, 1388, 1327, 1311, 1265, 1246, 1206, 1151, 1045, 993, 953, 919, 804 cm^{-1} . Każde pasmo oraz jego charakterystyczny pik został opisany podczas charakteryzacji widm FT-IR ATR dla włókniny igłowanej z PBS (Rozdział 2.1.3.2.).

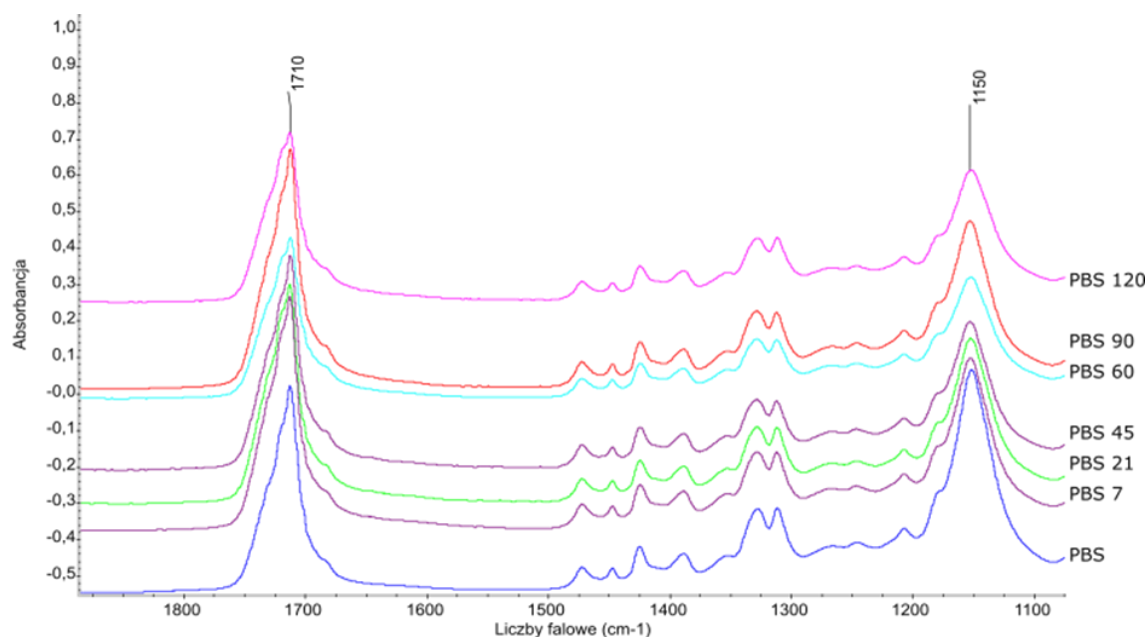


Rys. 2.63 Widma FT-IR ATR dla włókien typu spunbond z PBS poddanych degradacji hydrolytycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższe widmo (Rys. 2.64) widzimy, że proces hydrolizy nie spowodował pojawienia się dodatkowych pasm, podobnie jak to miało miejsce podczas analizy włókniny igłowanej. Widoczne pasma pokrywają się z pasmami należącymi do włókniny spunbond PBS, która nie została poddana hydrolizie w wodzie.

Do potwierdzenia postępu procesu degradacji dla włóknin spunbond z PBS przyjęto wzrost stosunku intensywności współczynników $R_1=1710\text{ cm}^{-1}$, dla $R_2=1150\text{ cm}^{-1}$.



Rys. 2.64 Widma FT-IR ATR włóknin igłowanych z PLA wraz z charakterystycznymi współczynnikami R_1 oraz R_2

Źródło: Opracowanie własne

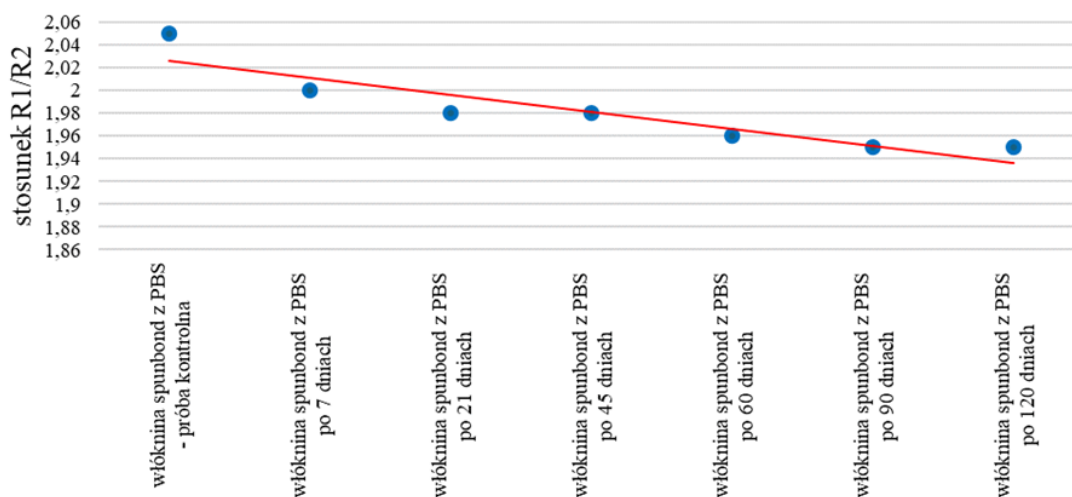
Tabela 2.18 Stosunek wartości współczynników R_1 oraz R_2 dla badanych włóknin spunbond z PBS

rodzaj próbki	R_1 (1710 cm^{-1})	R_2 (1150 cm^{-1})	R_1 / R_2
włóknina spunbond z PBS – próba kontrolna	17,753	8,661	2,05
włóknina spunbond z PBS po 7 dniach	16,073	8,042	2,00
włóknina spunbond z PBS po 21 dniach	15,240	7,685	1,98
włóknina spunbond z PBS po 45 dniach	14,580	7,401	1,97

włóknina spunbond z PBS			
po 60 dniach	11,250	5,740	1,96
włóknina spunbond z PBS			
po 90 dniach	16,186	8,301	1,95
włóknina spunbond z PBS			
po 120 dniach	12,133	6,212	1,95

Źródło: Opracowanie własne

Wykorzystując stosunek wartości współczynników R_1 oraz R_2 udało się zaobserwować zachodzący proces hydrolizy dla włókien z PBS. Wraz z zwiększaniem się czasu degradacji stosunek ten maleje. Po 120 dniach oddziaływania wody na włókninę PBS obserwujemy, że ten stosunek maleje w stosunku do wartości dla próbki nie poddanej degradacji ($R_1/R_2 = 1,95$) co stanowi 4,89% wzrost udziału struktury krystalicznej w masie włókien względem próbki kontrolnej. Podobny wzrost zaobserwować można dla włókien igłowanych z PBS.



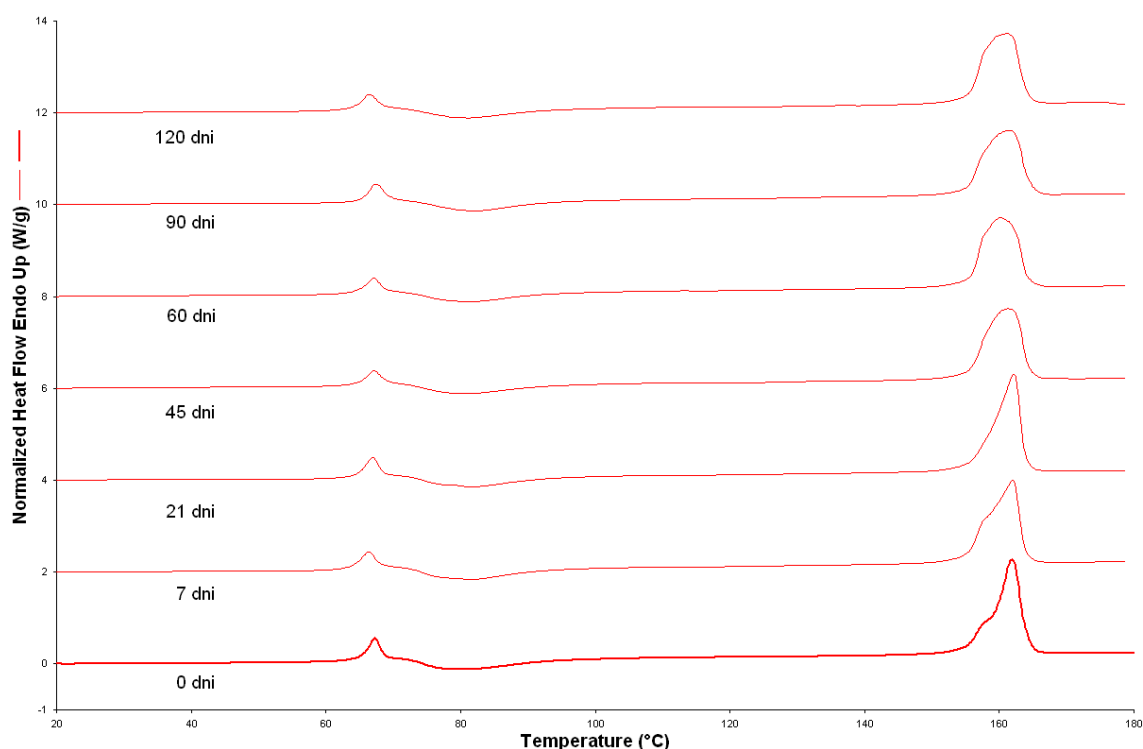
Rys. 2.65 Wykres potwierdzający liniowy charakter zachodzącej hydrolizy dla badanych włókien spunbond z PBS

Źródło: Opracowanie własne

Aby zaobserwować wpływ czasu na postępującą hydrolizę wykonano wykres (Rys. 2.66), który pokazuje, że cały proces ma również charakter liniowy. Porównując R_1/R_2 otrzymanych niezmodyfikowanych włókien (spunbond oraz igłowana (Tabela 2.9)) widzimy, że włóknina spunbond charakteryzuje się niższym stosunkiem intensywności współczynników.

2.2.3.3. Analiza wpływu hydrolizy na zmianę stopnia krystalizacji otrzymanych włókien igłowanych - skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

W związku z potwierdzeniem wpływu hydrolizy na włókny igłowane (głównie z PBS), w ramach pracy doktorskiej poddano również analizie włókny typu spunbond. Badanie to podobnie jak w przypadku charakteryzowanych granulatów jak i również włókien igłowanych umożliwiło wyznaczenie temperatur przemian fazowych oraz wpływu hydrolizy na zmianę stopnia krystalizacji (podczas I cyklu ogrzewania). Przebieg I grzania przedstawiono za pomocą poniższych termogramów (Rys. 2.67 – 2.68) i zestawiono w Tabelach (Tabela 2.19 – 2.20).



Rys. 2.66 Termogramy DSC dla próbek włókien spunbond z PLA poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni

Źródło: Opracowanie własne

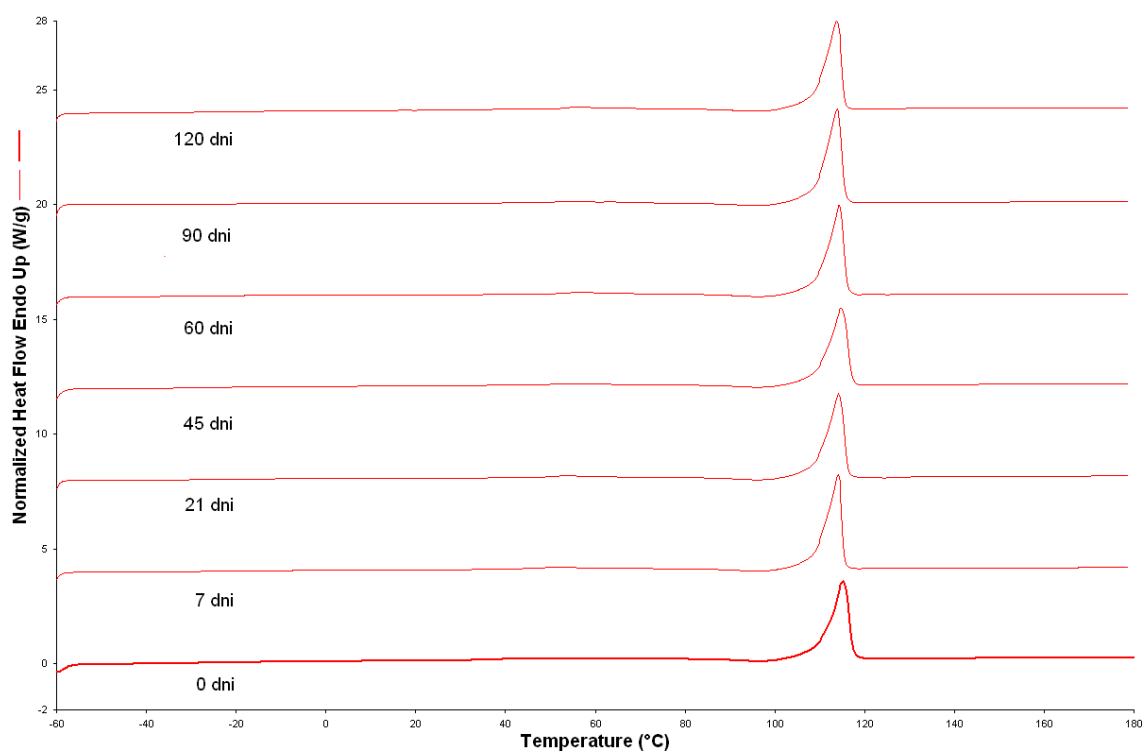
Tabela 2.19 Zestawienie charakterystycznych temperatur dla włókien spunbond z PLA poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni – skaningowa kalorymetria różnicowa

rodzaj próbki	przebieg	T_g [°C]	ΔC_p [J/g*K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c [%]
włókna spunbond z PLA	I	63,10	0,31	80,40	-24,70	161,90	38,30	14,61
włókna spunbond z PLA po 7 dniach	I	61,31	0,20	81,21	-17,56	162,05	39,54	23,61

włóknina spunbond z PLA po 21 dniach	I	62,13	0,19	81,60	-16,34	162,23	39,42	24,79
włóknina spunbond z PLA po 45 dniach	I	61,79	0,17	81,01	-14,62	161,24	39,11	26,84
włóknina spunbond z PLA po 60 dniach	I	61,61	0,16	81,42	-14,12	160,04	39,65	26,86
włóknina spunbond z PLA po 90 dniach	I	63,24	0,15	82,01	-13,83	161,64	39,28	27,34
włóknina spunbond z PLA po 120 dniach	I	60,75	0,13	81,03	-12,87	161,25	39,52	28,63

Źródło: Opracowanie własne

Dokonując analizy powyższego termogramu DSC (Rys.2.67) oraz wyników zawartych w tabeli (Tabela 2.19) z charakterystycznymi temperaturami, widzimy brak wpływu procesu hydrolizy na zmianę wartości temperatury zeszklenia (T_g) oraz topnienia (T_m) badanych włókien. W przeciwieństwie do włókna igłowanego z PLA (stopień krystalizacji oscylował koło 40% przez cały proces hydrolizy), dla włókna typu spunbond widoczny jest wzrost udziału struktury krystalicznej, który wraz z długością oddziaływania wody na badane włókno rośnie. Wzrost ten zauważalny jest już po 7 dniach i rośnie z 14,61% do 23,61%. W kolejnych dniach wzrost ten nie jest już tak intensywny i po 120 dniach wynosi 28,63%.



Rys. 2.67 Termogramy DSC dla próbek włóknin spunbond z PLA poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 2.20 Zestawienie charakterystycznych temperatur dla włóknin spunbond z PBS poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni – skaningowa kalorymetria różnicowa

rodzaj próbki	przebieg	T_g [°C]	ΔC_p [J/g*K]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c [%]
włóknina spunbond z PBS	I	-26,60	0,17	—	—	115,28	74,37	66,52
włóknina spunbond z PBS po 7 dniach	I	-26,01	0,18	—	—	114,07	73,42	66,56
włóknina spunbond z PBS po 21 dniach	I	-26,79	0,18	—	—	114,26	74,18	67,25
włóknina spunbond z PBS po 45 dniach	I	-27,21	0,17	—	—	114,68	74,59	67,62
włóknina spunbond z PBS po 60 dniach	I	-26,20	0,15	—	—	114,46	75,35	68,31
włóknina spunbond z PBS po 90 dniach	I	-26,78	0,14	—	—	113,86	75,51	68,46

włóknina spunbond z PBS po 120 dniach	I	-26,93	0,14	–	–	113,66	77,24	70,03
--	---	--------	------	---	---	--------	-------	-------

Źródło: Opracowanie własne

Obserwując oddziaływanie wody na badane włókny typu spunbond z PBS zauważalny jest również brak wpływu procesu degradacji hydrolitycznej na wartości charakterystyczne temperatury przemian fazowych. Natomiast podobnie jak dla włókny spunbond z PLA, widoczny jest wzrost udziału struktury krystalicznej wraz z długością trwania badania. Udział tej struktury dla próbki niepoddanej hydrolizie wynosił 66,52%, zaś dla włókny udział ten wzrósł do 70,03%.

2.2.3.4. Badanie właściwości mechanicznych - wytrzymałość na rozdzielanie włókna typu spunbond

Ze względu na rolę przewidzianą w konstrukcji kaskadowego układu filtracyjnego, włókny spunbond poddano badaniom mechanicznym w celu zbadania ich wytrzymałości na rozdzielanie. Badania przeprowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej – Instron 5544 oraz grubościomierza. W celu wyznaczenia wytrzymałości na rozdzielanie wykonano po 5 pomiarów dla kierunku wzdłużnego i poprzecznego, prędkość zrywania 100 mm/min. Podane wartości niepewności stanowią niepewność rozszerzoną przy poziomie ufności 95% i współczynniku rozszerzenia $k=2$. Wyniki badań oraz metodykę badawczą zaprezentowano w poniższej tabeli (Tabela 2.11).

Tabela 2.21 Właściwości wytrzymałościowe dla włókna spunbond poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni

rodzaj próbki	czas [dni]	wytrzymałość na rozdzielanie kierunek wzdłużny $\pm$ niepewność pomiaru [N]	wytrzymałość na rozdzielanie kierunek poprzeczny $\pm$ niepewność pomiaru [N]	metoda badawcza
włóknina spunbond z PLA	0	9,53 $\pm$ 1,10	12,60 $\pm$ 1,50	PN-EN ISO 9073-4:2002
	7	8,80 $\pm$ 1,23	8,24 $\pm$ 0,68	
	21	7,17 $\pm$ 0,84	8,67 $\pm$ 0,96	
	45	9,42 $\pm$ 1,69	11,30 $\pm$ 2,57	
	60	8,11 $\pm$ 1,56	9,73 $\pm$ 1,95	
	90	9,06 $\pm$ 0,77	9,74 $\pm$ 3,37	
	120	9,72 $\pm$ 1,52	12,80 $\pm$ 2,20	
	0	3,72 $\pm$ 0,62	3,53 $\pm$ 0,31	
	7	2,80 $\pm$ 0,78	4,03 $\pm$ 0,68	
	21	4,29 $\pm$ 0,63	3,81 $\pm$ 0,63	

włóknina spunbond z PBS	45	$4,16 \pm 0,89$	$4,32 \pm 0,45$
	60	$3,73 \pm 0,60$	$4,48 \pm 0,45$
	90	$3,73 \pm 0,65$	$4,73 \pm 0,57$
	120	$4,03 \pm 0,39$	$5,29 \pm 0,66$

Źródło: Opracowanie własne

Obserwując powyższe wyniki możemy zauważyć, że włókniny spunbond z PLA cechują się wyższą wytrzymałością na rozdzieranie niż włókniny spod filery z PBS. Widzimy również, że wpływ długości trwania degradacji hydrolytycznej nie wpływa znacząco na właściwości wytrzymałościowe obu badanych włókien. Włóknina PLA wykazuje dość porównywalną wytrzymałość w obu kierunkach podobnie jak włóknina z PBS.

2.2.3.5. Analiza morfologii struktury powierzchniowej otrzymanych włókien igłowanych – skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

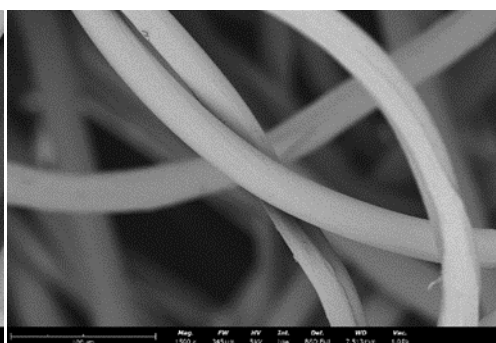
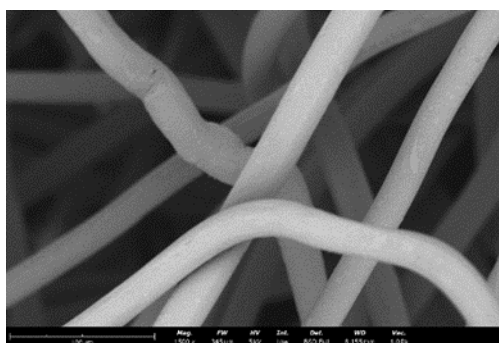
W celu zaobserwowania zmian morfologii struktury włókien spunbond z PLA i PBS pod wpływem procesu degradacji hydrolytycznej, przeprowadzono analizę ich powierzchni za pomocą mikroskopu elektronowego PHENOM ProX G6. Obrazy SEM struktury morfologicznej próbek oraz ubytki na strukturze materiału konstrukcyjnego przedstawiono na poniższych zdjęciach (Rys. 2.69 – 2.82).

czas
[dni]

włóknina spunbond z PLA

włóknina spunbond z PBS

0



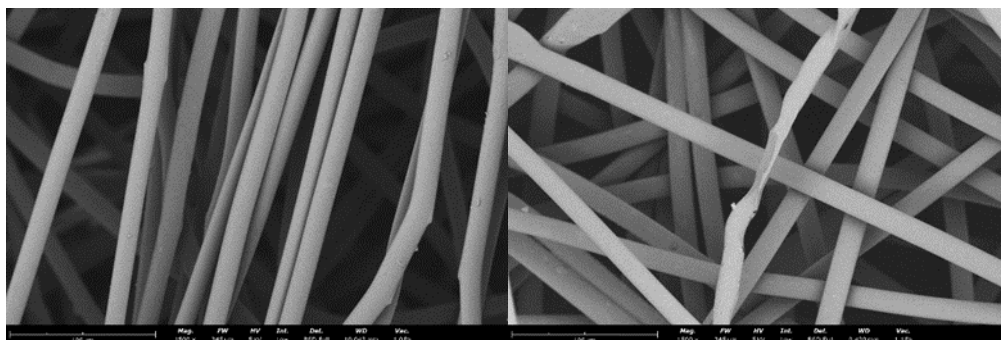
Rys. 2.68 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PLA po 0 dniach hydrolizy

Rys. 2.69 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PBS po 0 dniach hydrolizy

Źródło: Opracowanie własne

Źródło: Opracowanie własne

7



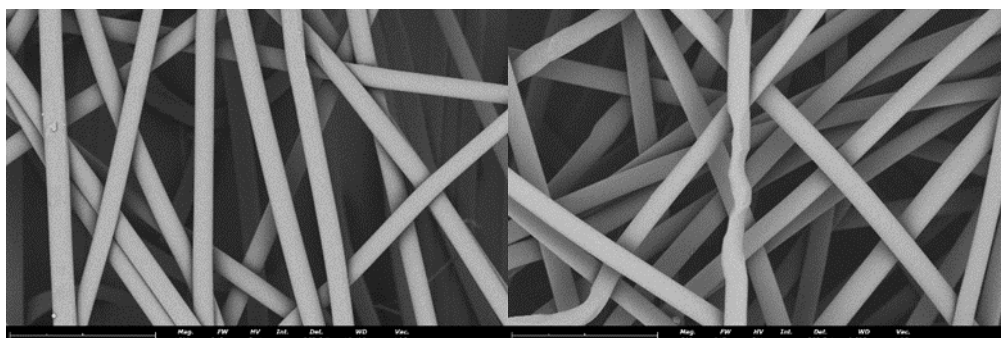
Rys. 2.70 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PLA po 7 dniach hydrolizy

Źródło: Opracowanie własne

Rys. 2.71 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PBS po 7 dniach hydrolizy

Źródło: Opracowanie własne

21



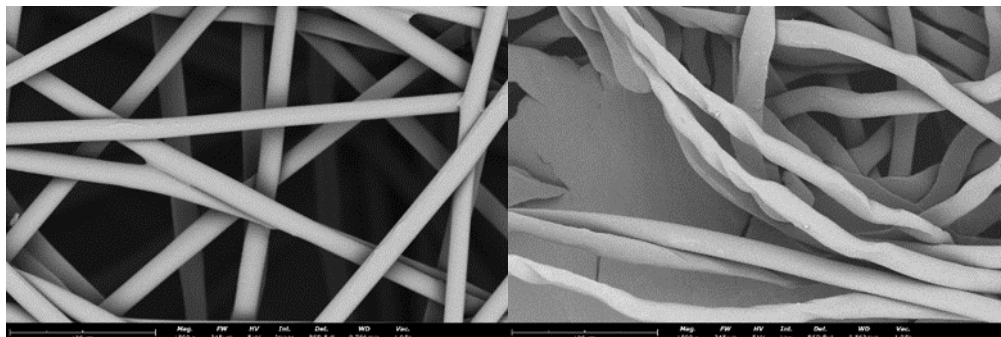
Rys. 2.72 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PLA po 21 dniach hydrolizy

Źródło: Opracowanie własne

Rys. 2.73 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PBS po 21 dniach hydrolizy

Źródło: Opracowanie własne

45



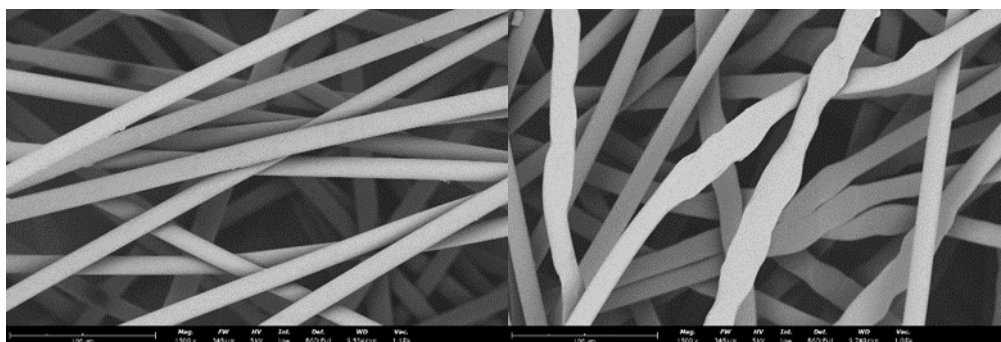
Rys. 2.74 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PLA po 45 dniach hydrolizy

Źródło: Opracowanie własne

Rys. 2.75 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PBS po 45 dniach hydrolizy

Źródło: Opracowanie własne

60



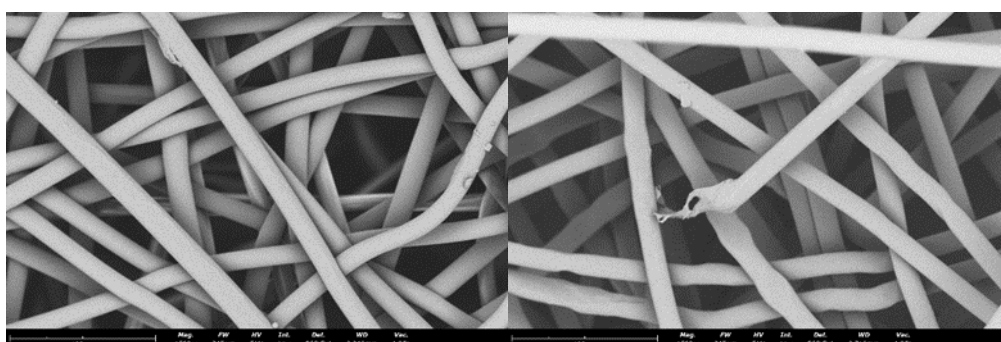
Rys. 2.76 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PLA po 60 dniach hydrolizy

Rys. 2.77 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PBS po 60 dniach hydrolizy

Źródło: Opracowanie własne

Źródło: Opracowanie własne

90



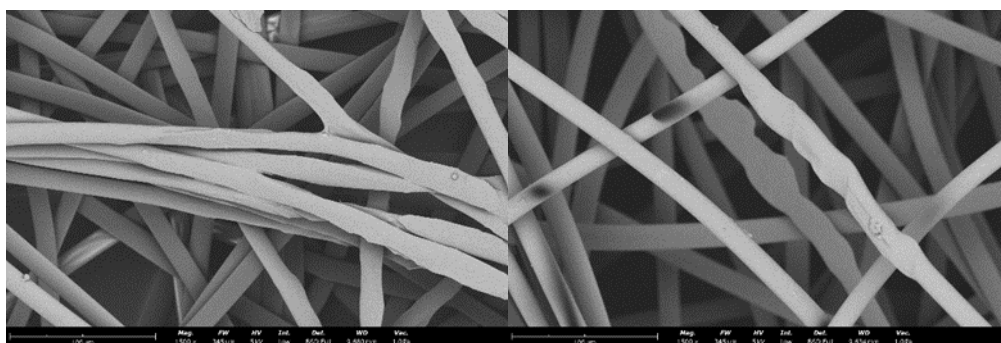
Rys. 2.78 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PLA po 90 dniach hydrolizy

Rys. 2.79 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PBS po 90 dniach hydrolizy

Źródło: Opracowanie własne

Źródło: Opracowanie własne

120



Rys. 2.80 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PLA po 120 dniach hydrolizy

Rys. 2.81 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PBS po 120 dniach hydrolizy

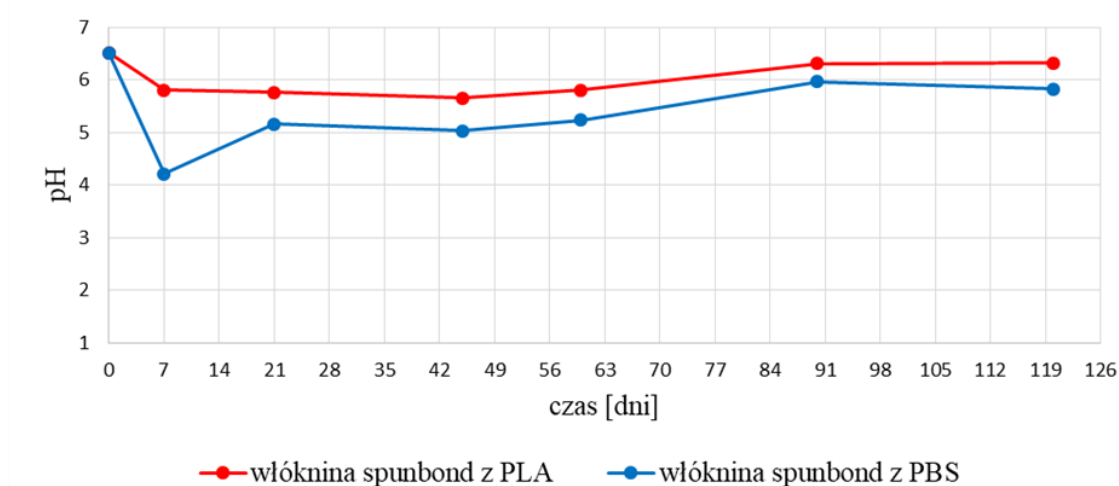
Źródło: Opracowanie własne

Źródło: Opracowanie własne

Obserwując powyższe obrazy SEM możemy zauważyć, że proces hydrolizy nie oddziałuje istotnie na morfologię powierzchni badanych włókien. Wszystkie włókna cechują się homogeniczną morfologią oraz nie widać na nich żadnych defektów. Wraz z długością trwania degradacji na badanych włóknach nie widać oznak defektów, z którymi mieliśmy do czynienia przy obserwacji włókien igłowanych.

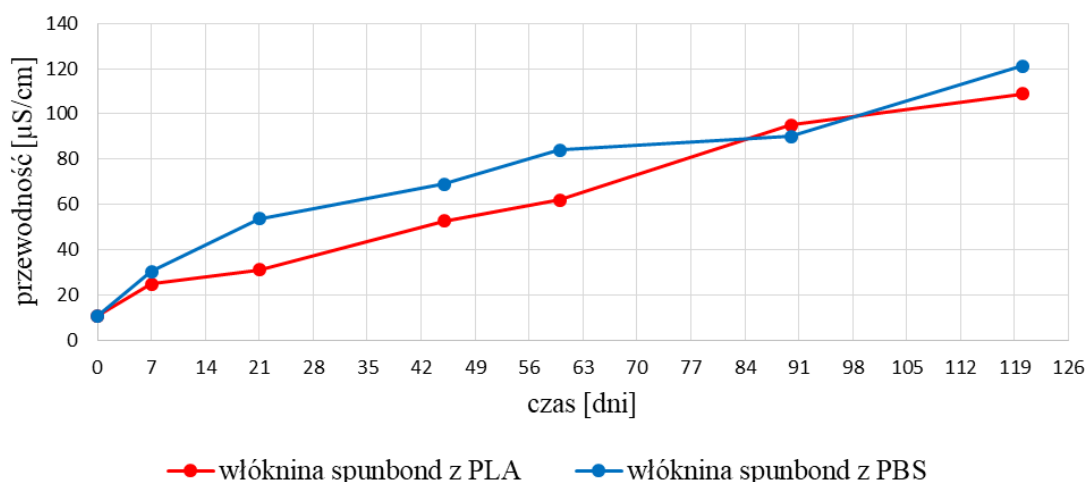
2.2.3.6. Badania pH oraz przewodności wodnych ekstraktów po procesie hydrolizy włóknin typu spunbond

Dla określenia wpływu procesu degradacji hydrolitycznej na medium, w którym przechowywano próbki wykonano badania oznaczenia pH oraz przewodności tego medium. Wyniki badań przedstawiono za pomocą poniższych wykresów (Rys. 2.82).



Rys. 2.82 Badanie pH wodnych ekstraktów po procesie hydrolizy włóknin spunbond z PLA oraz PBS

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.83 Badanie przewodności wodnych ekstraktów po procesie hydrolizy włóknin igłowanych z PLA oraz PBS

Źródło: Opracowanie własne

Obserwując powyższe wykresy można zauważyć, że w pierwszych dniach (7 dni) prowadzenia procesu degradacji widoczny jest znaczący spadek pH medium, w którym były przetrzymywane włókna z PBS. Po tym czasie widzimy wzrost pH, który po 120 dniach osiąga wartość 5,83. Natomiast dla medium, w którym były przetrzymywane włókna z PLA nie obserwujemy, aż tak znaczącego spadku. Po 90 dniach pH zaczyna się stabilizować i osiąga wartość 6,91. Przewodność elektryczna w ciągu całego procesu

rosła w sposób porównywalny dla włókien PLA i PBS. Pod koniec procesu możemy zauważyć nieznacznie większy przyrost przewodności dla PBS, której wartość w ostatnim dniu badania wyniosła 121,2 $\mu\text{mS/cm}$. Podobną sytuację zaobserwowano badając media, na które oddziaływały włókniny igłowane.

2.2.3.7. Mikroskopia optyczna wodnych ekstraktów z włókien typu spunbond

Z związku z pojawieniem się niezwiązanych włókien w badanych zawiesinach, które były analizowane po procesie degradacji hydrolitycznej włókien igłowanych, w ramach doktoratu zdecydowano się na podobną obserwację dla włókien typu spunbond. W tym celu użyto tej samej aparatury badawczej a cały proces przygotowania próbek przebiegł identycznie i przy 10x powiększeniu przeprowadzono obserwację. Zdjęcia z mikroskopu przedstawiono poniżej (Rys.2.85 – 2.97).

czas [dni]	włóknina spunbond z PLA	włóknina spunbond z PBS
0		

Rys. 2.84 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 0 dniach hydrolizy włókien z PLA i PSB

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.85 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 7 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PLA

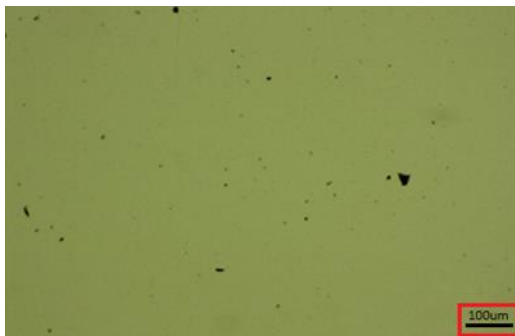
Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.86 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 7 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PBS

Źródło: Opracowanie własne

21



Rys. 2.87 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 21 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PLA

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.88 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 21 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PBS

Źródło: Opracowanie własne

45



Rys. 2.89 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 45 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PLA

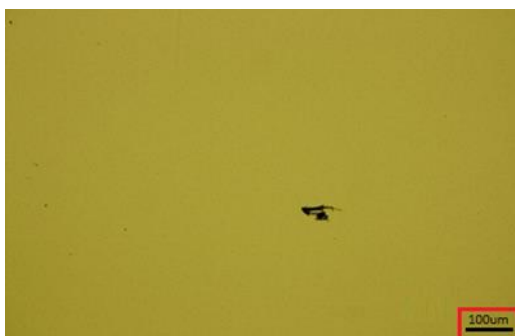
Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.90 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 45 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PBS

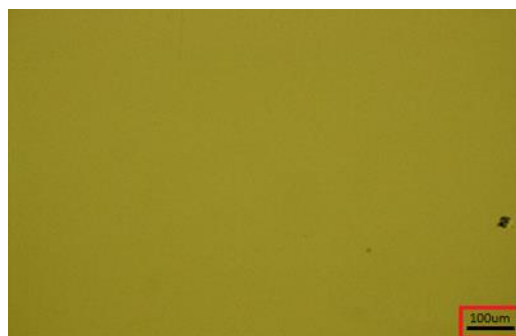
Źródło: Opracowanie własne

60



Rys. 2.91 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 60 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PLA

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.92 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 60 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PBS

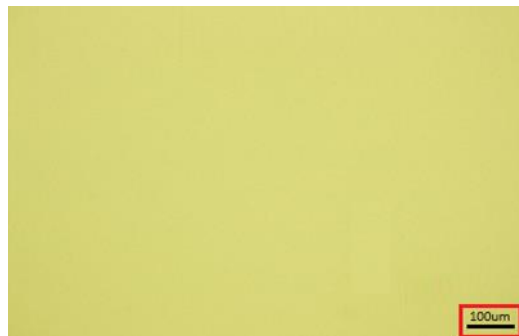
Źródło: Opracowanie własne

90



Rys. 2.93 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 90 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PLA

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.94 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 90 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PBS

Źródło: Opracowanie własne

120



Rys. 2.95 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 120 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PLA

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2.96 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 120 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PBS

Źródło: Opracowanie własne

Obserwując powyższe obrazy wykonane za pomocą mikroskopu optycznego można zauważyć, że badane zawiesiny nie posiadają wolnych włókien, który należałyby do włóknin. Pojawiające się czarne plamy na pokazanych zdjęciach swoją strukturą nie przypominają włókien, z którymi mieliśmy do czynienia podczas analizy zawiesin pochodzących od włóknin igłowanych.

3. Modyfikacja powierzchni włókien igłowanych

3.1. Opis modyfikacji struktur włóknistych

Celem wykonanych badań było naniesienie za pomocą aerografu środka wiążącego, który miał za zadanie trwale związanie zastosowanych modyfikatorów na powierzchni włókien igłowanych oraz zmianę właściwości hydrofobowych zastosowanych włókien. Aby to osiągnąć wykorzystano następujące materiały:

- włóknina igłowana z polilaktydu o masie powierzchniowej 218 g/m²;
- włóknina igłowana z poli(bursztynian) butylenu o masie powierzchniowej 204 g/m²;
- kwas akrylowy firmy Sigma-Aldrich (USA) – środek wiążący – charakteryzujący się $d=1,05 \text{ g/cm}^3$, $M_n=72,06 \text{ g/mol}$, $\eta=1,06 \text{ g/cm}^3$;
- 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon firmy Sigma-Aldrich (USA) - fotoinicjator - charakteryzujący się czystością 99%, $M_n=256,30 \text{ g/mol}$;
- triakrylan pentaerytrytolu firmy Sigma-Aldrich (USA) – środek sieciujący - charakteryzujący się $d=1,18 \text{ g/cm}^3$, $M_n=298,29 \text{ g/mol}$.

Proces naniesienia oraz sieciowania środka wiążącego składał się z kilku etapów. Pierwszy etap polegał na wycięciu arkuszy włókien ze wstęgi włókniny oraz zważeniu ich w celu dobrania w kolejnych etapach odpowiedniej ilości związków modyfikujących. Kolejnym etapem było przygotowanie środka wiążącego. Roztwór ten został przygotowany na zasadzie wymieszania kwasu akrylowego (10% masy modyfikowanej włókniny), środka sieciującego (w stosunku 100:1 kwas akrylowy/środek sieciujący), fotoinicjatora (w stosunku 100:1 kwas akrylowy/fotoinicjator) oraz 20 mililitrami wody destylowanej (dla przykładu, gdy włóknina ważyła 10 g to wtedy, aby otrzymać roztwór modyfikujący zastosowano 1 g kwasu akrylowego, 0,01 g środka sieciującego oraz tyle samo fotoinicjatora, które następnie zostały wprowadzone do 20 ml wody w celu dokładniejszego napyłania). Tak przygotowaną mieszaninę poddano procesowi 10 minutowej homogenizacji w wannie ultradźwiękowej EMMI 30HC firmy Emag (Niemcy). Po procesie homogenizacji roztwór w formie wodnej zawiesiny naniesiono na powierzchnię wcześniej wyciętych włókien za pomocą aerografu F² firmy MAR-POL (Polska) o średnicy dyszy 0,5 mm w odległości 20 cm i pod ciśnieniem 2 barów. Ostatnim etapem było poddanie ich sieciowaniu inicjowanym promieniowaniem UV w odległości 20 cm, przez 0, 5, 10, 20, 30, 40 minut każda ze stron. W tym celu użyto lampy NU-15 firmy HEROLAB (Niemcy),

która posiadała 2 żarówki (jedna emitowała promieniowanie UVC o długości fal 254 nm, natomiast druga wydzielala promieniowanie UVA o długości fal 365 nm), każda o mocy 15 W.

Tak otrzymane próbki poddano badaniom analitycznym – spektroskopii w podczerwieni FTIR oraz spektroskopii świetlnej UV-VIS w celu sprawdzenia procesu polimeryzacji kwasu akrylowego. Ponadto dla modyfikowanych próbek dokonano pomiarów kąta zwilżania oraz retencji wody WRV w celu określenia ich właściwości hydrofilowych. Ze względu, że cząsteczki kwasu akrylowego posiada bardzo reaktywne nienasycone wiązanie C=C, istotnym aspektem pracy była jego całkowita polimeryzacja na powierzchni włókien, gdyż z doniesień literatury oraz raportu OECD SIDS (Screening Information Data Set) [265] wynika, że cząsteczki kwasu akrylowego są niebezpieczne dla środowiska wodnego.

3.2. Zakres badań

3.2.1. Spektroskopia w podczerwieni (FT-IR ATR)

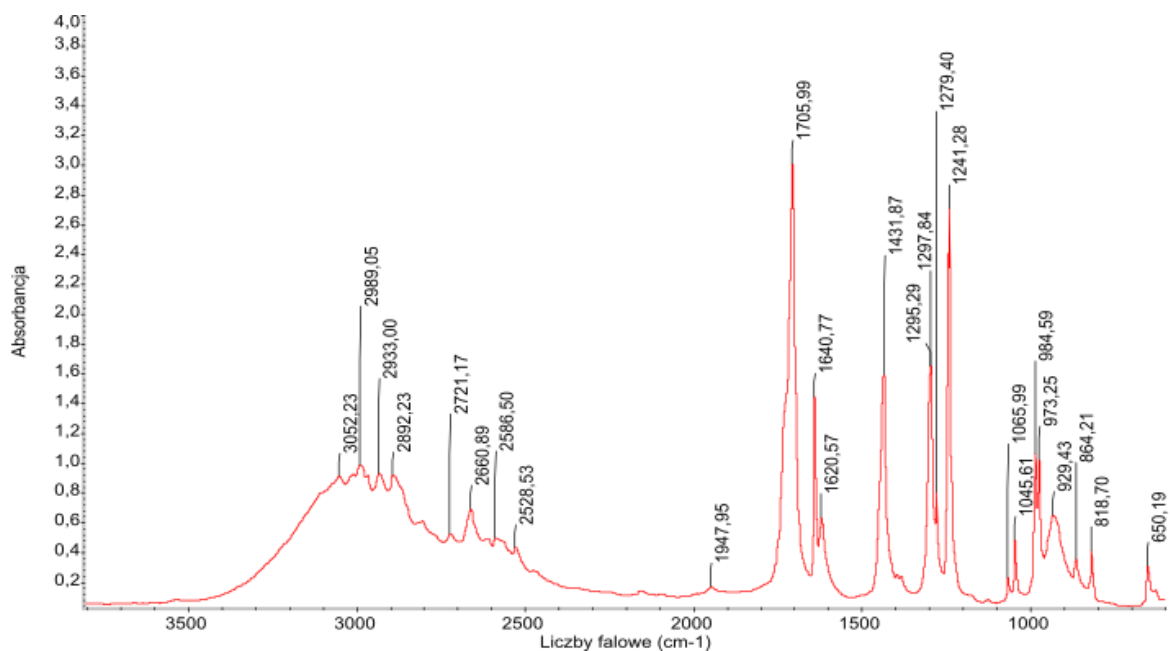
W celu zbadania wpływu długości oddziaływania promieniowania UV na naniesiony kwas akrylowy (proces polimeryzacji), wykonano analizę zaniku α , β - nienasyconych wiązań kwasu akrylowego za pomocą spektroskopii w podczerwieni FT-IR ATR wykorzystując spektrofotometr Nicolet 6700. Badanie to polegało na określeniu ilościowym zaniku drgań wiązań grupy CH₂=C– oraz grupy C=C poprzez analizę zmian pola powierzchni [266] analizowanego pasma absorpcji. Proces polimeryzacji określono poprzez stopień przemiany w czasie, obliczonego ze wzoru:

$$P\% = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) * 100\% \quad (4)$$

gdzie:

A_t – pole powierzchni pod pikiem na początku polimeryzacji

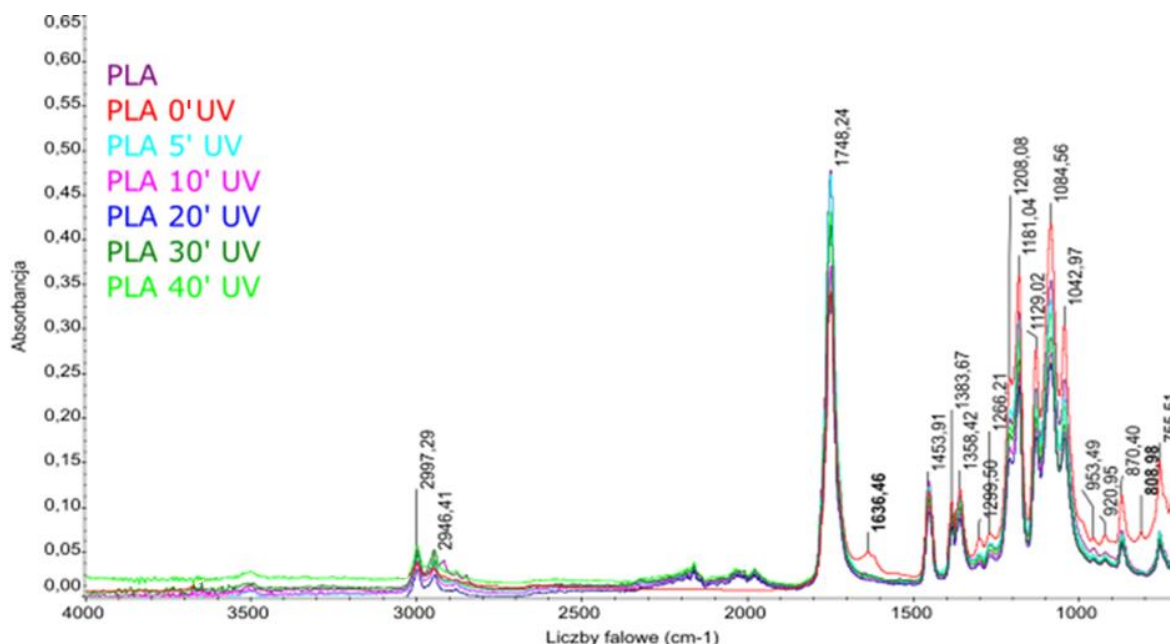
A_0 – pole powierzchni pod pikiem po czasie



Rys. 3.1 Widmo FT-IR ATR kwasu akrylowego

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższe widmo FT-IR ATR kwasu akrylowego widzimy liczne intensywne pasma pochodzące od różnych grup funkcyjnych. Jednakże w celu określenia procesu polimeryzacji w czasie posłużyły 3 pasma z maksimami 1640, 1620 cm^{-1} , które należą do grupy rozciągającej $\nu(\text{C}=\text{C})$ oraz pikiem 818 cm^{-1} pochodzącym od wiązania deformującego $\delta(\text{CH}_2=\text{C})$ [267, 268, 269].

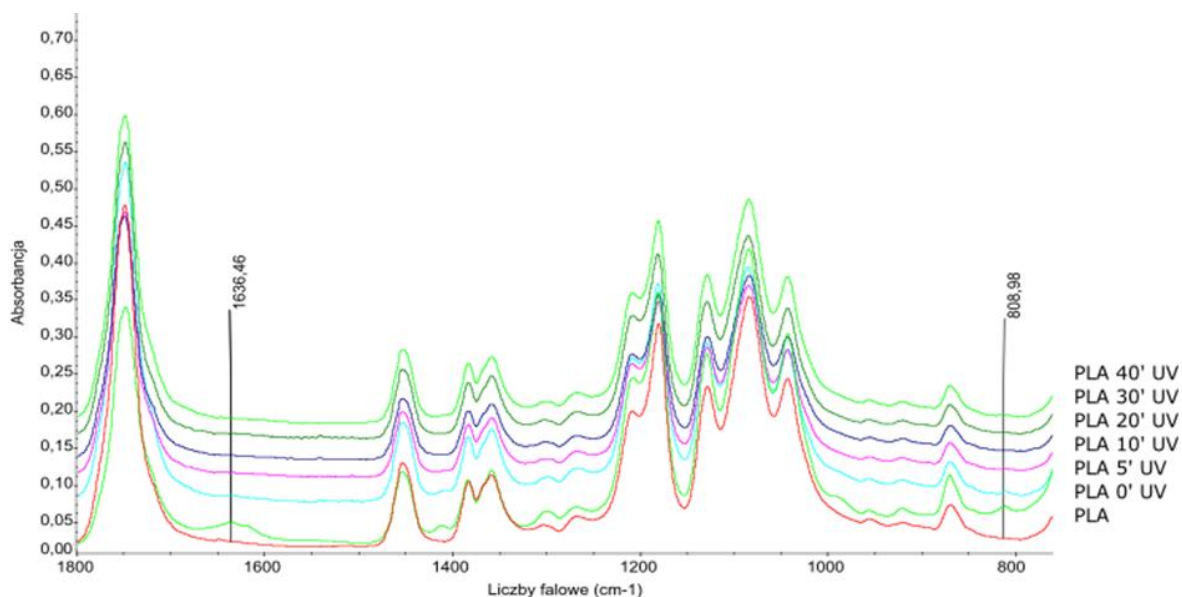


Rys. 3.2 Widma FT-IR ATR włókien igłowana PLA poddanych procesowi polimeryzacji za pomocą promieniowania UV (PLA O' – włóknina nie naświetlana, PLA 5' – włóknina poddana 5 min. naświetlania UV, PLA 10' – włóknina poddana 10 min. naświetlania UV, PLA 20' – włóknina poddana 20 min. naświetlania UV, PLA 30' – włóknina poddana 30 min. naświetlania UV, PLA 40' – włóknina poddana 40 min. naświetlania UV)

Źródło: Opracowanie własne

Obserwując powyższe widma (Rys. 3.2) widzimy charakterystyczne piki dla włókniny igłowanej z PLA, która zostały scharakteryzowane w Rozdziale 2.1.3.2. Dodatkowo dla włókniny (PLA 0' UV), na którą naniesiono kwas akrylowy bez poddania go polimeryzacji światłem UV, widoczne są intensywne piki 1636 oraz 808 cm^{-1} , które charakterystyczne są dla kwasu akrylowego. Wraz ze wzrostem czasu naświetlania widać, że wyżej wspomniane piki tracą na intensywności i po 40 minutach naświetlania UV zanikają.

Do wyliczenia procentowego postępu procesu polimeryzacji kwasu akrylowego na powierzchni włókniny igłowanej z PLA, wykorzystano pasma z maksimami sygnałów 1636 oraz 808 cm^{-1} , dla których wyznaczono pole powierzchni. Pomiar prowadzono na włókninach, które były naświetlane promieniowaniem UV w czasie 0, 5, 10, 20, 30, 40 minut.



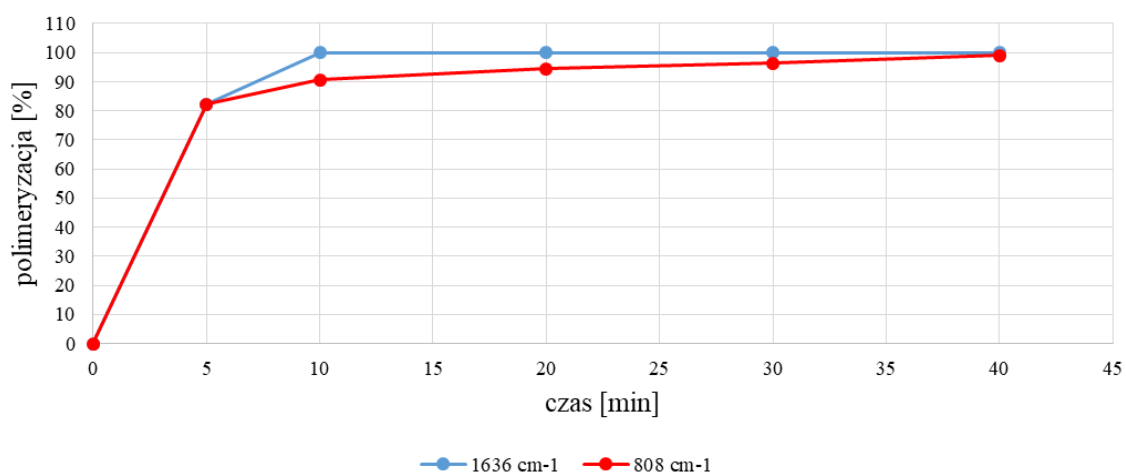
Rys. 3.3 Widma FT-IR ATR zaniku charakterystycznych pików w procesie polimeryzacji kwasu akrylowego na włókninie igłowanej z PLA

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 3.1 Proces polimeryzacji kwasu akrylowego na włókninie igłowanej z PLA

czas [min]	1636 cm ⁻¹			808 cm ⁻¹		
	A _t	A _t / A ₀	polimeryzacja [%]	A _t	A _t / A ₀	polimeryzacja [%]
0	0,096	1	0	0,107	1	0
5	0,017	0,177	82,29	0,019	0,178	82,24
10	0	0	100	0,01	0,093	90,65
20	0	0	100	0,006	0,056	94,39
30	0	0	100	0,004	0,037	96,26
40	0	0	100	0,001	0,009	99,07

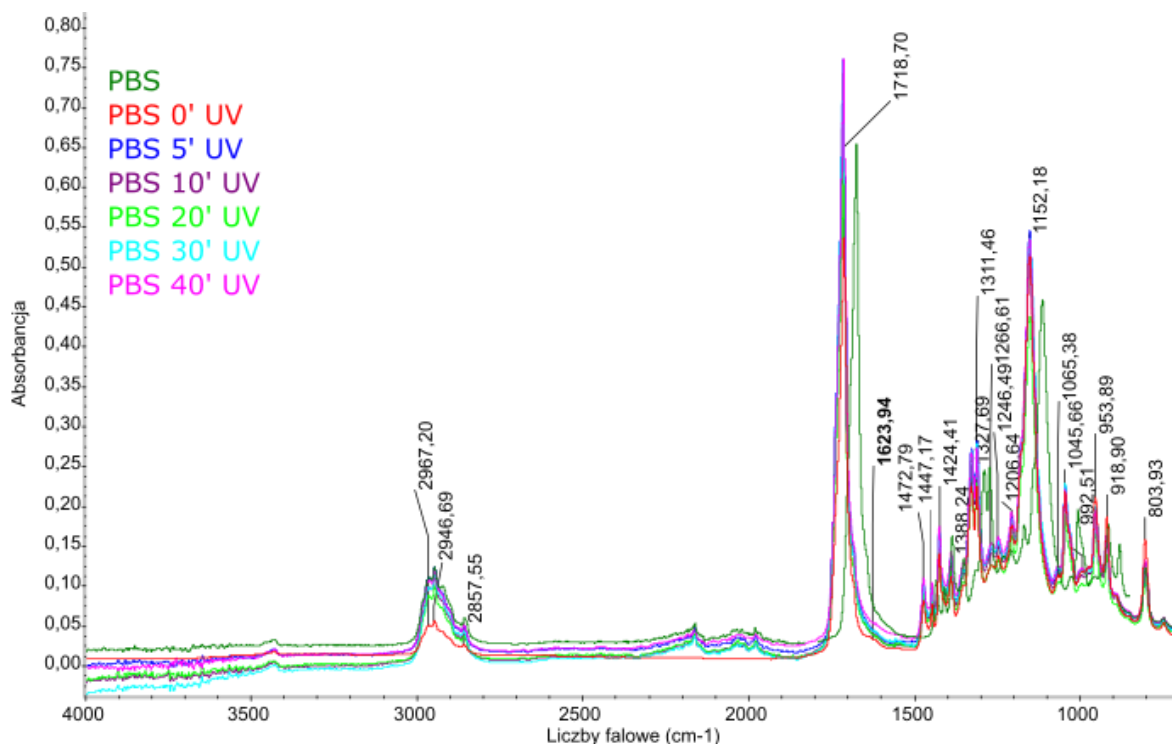
Źródło: Opracowanie własne



Rys. 3.4 Proces polimeryzacji kwasu akrylowego na włókninie igłowanej z PLA

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższą tabelę (Tabela 3.1) widzimy, że stopień polimeryzacji kwasu akrylowego wzrasta wraz z długością naświetlania. Już po 5 minutach można zauważyć gwałtowny jego wzrost. Dla pasma 1636 cm^{-1} wynosi 82,29%, natomiast dla pasma 808 cm^{-1} jest równy 82,24%. Widać również, że pasmo 1636 cm^{-1} znacznie szybciej uległo wygładeniu niż pasmo 808 cm^{-1} , ponieważ już po 10 minutach stopień polimeryzacji wynosi 100%, gdzie w przypadku pasma 808 cm^{-1} stopień polimeryzacji ma charakter liniowy i dopiero po 40 minutach osiąga on poziom ponad 99%.



Rys. 3.5 Widma FT-IR ATR włókien igłowana PBS poddanych procesowi polimeryzacji za pomocą promieniowania UV (PLA 0' – włóknina nie naświetlana, PBS 5' – włóknina poddana 5 min. naświetlania UV, PBS 10' – włóknina poddana 10 min. naświetlania UV, PBS 20' – włóknina poddana 20 min. naświetlania UV, PBS 30' – włóknina poddana 30 min. naświetlania UV, PBS 40' – włóknina poddana 40 min. naświetlania UV)

Źródło: Opracowanie własne

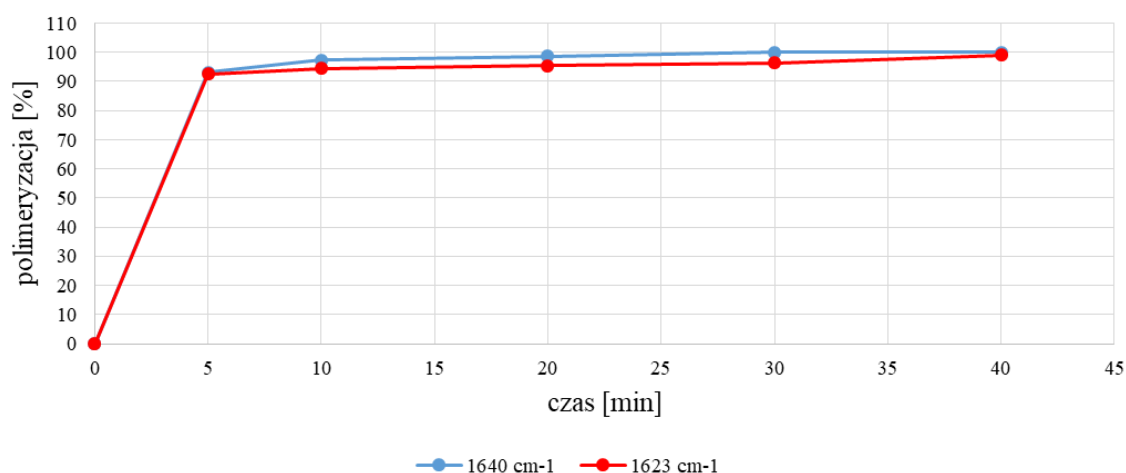
Analizując powyższe widma (Rys. 3.5) widzimy charakterystyczne piki dla włókniny igłowanej z PBS, która została opisana w Rozdziale 2.1.3.2. Dodatkowo dla włókniny (PBS 0' UV), widoczny jest intensywny sygnał z maksimum 1623 cm^{-1} , który charakterystyczny jest dla kwasu akrylowego. Wraz ze wzrostem czasu naświetlania widać, że pik ten traci na intensywności i zanika.

Do wyliczenia procentowego postępu procesu polimeryzacji kwasu akrylowego, wykorzystano pasma z maksimum sygnałów 1640 oraz 1623 cm^{-1} , którym zostały zmierzone powierzchnie. Pomiar prowadzono na włókninach igłowanych z PBS, które były naświetlane podobnie jak włókniny igłowane z PLA.

Tabela 3.2 Proces polimeryzacji kwasu akrylowego na włókninie igłowanej z PLA

czas [min]	1640 cm ⁻¹			1623 cm ⁻¹		
	A _t	A _t / A ₀	polimeryzacja [%]	A _t	A _t / A ₀	polimeryzacja [%]
0	0,072	1	0	0,088	1	0
5	0,005	0,069	93,06	0,008	0,075	92,52
10	0,002	0,028	97,22	0,006	0,056	94,39
20	0,001	0,014	98,61	0,005	0,047	95,33
30	0	0	100	0,004	0,037	96,26
40	0	0	100	0,001	0,009	99,07

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 3.6 Proces polimeryzacji kwasu akrylowego na włókninie igłowanej z PLA

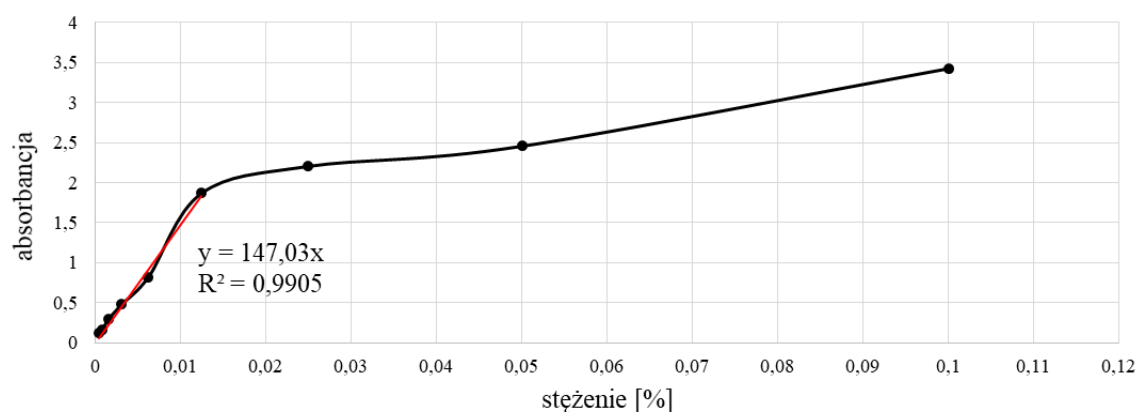
Źródło: Opracowanie własne

Podobnie jak to miało miejsce badając włókninę igłowaną z PLA widzimy również dla włókniny z PBS, że 5 minut oddziaływania promieniowania UV powoduje intensywny wzrost stopnia polimeryzacji kwasu akrylowego. Dla pasma 1640 cm⁻¹ wynosi 93,06%, natomiast dla pasma 1623 cm⁻¹ jest równy 92,52%. Dla obu badanych pasm, stopień polimeryzacji ma charakter liniowy. Dla pasma 1640 cm⁻¹ polimeryzacja osiąga 100% po 30 minutach natomiast dla 1623 cm⁻¹ osiąga on poziom ponad 99% po 40 minutach naświetlania.

3.2.2. Analiza oddziaływania promieniowania UV na proces polimeryzacji kwasu akrylowego - spektroskopia UV-VIS

W celu określenia skuteczności naniesienia kwasu akrylowego i jego polimeryzacji użyto analizę spektroskopii UV-VIS. Badanie to składało się z kilku etapów. Pierwszym etapem było wycięcie zmodyfikowanych włókien i umieszczenie ich w kolbach

zwierających 25 ml alkoholu metylowego (CH_3OH 99,85% cz.d.a., masa molowa 32,1 g/mol, gęstość 0,791 g/cm³, firmy Chempur (Polska)). Następnie tak przygotowane zestawy kolb trafiły na wytrząsarkę uniwersalną typu WU – 4 firmy Premed (Polska), za pomocą której przez 1 godzinę były poddane mieszaniu. Kolejnym etapem było pobranie zawiesiny i poddanie jej badaniu za pomocą spektrofotometru Helios Gamma UVG093202 firmy Thermo Spectronic (Anglia) oraz programu Vision 32. Wartości absorbancji badanych roztworów zostały odczytane przy długość fali równej 215 nm. Dodatkowo sporządzono krzywą wzorcową dla kwasu akrylowego rozpuszczonego w metanolu (Rys. 3.7).

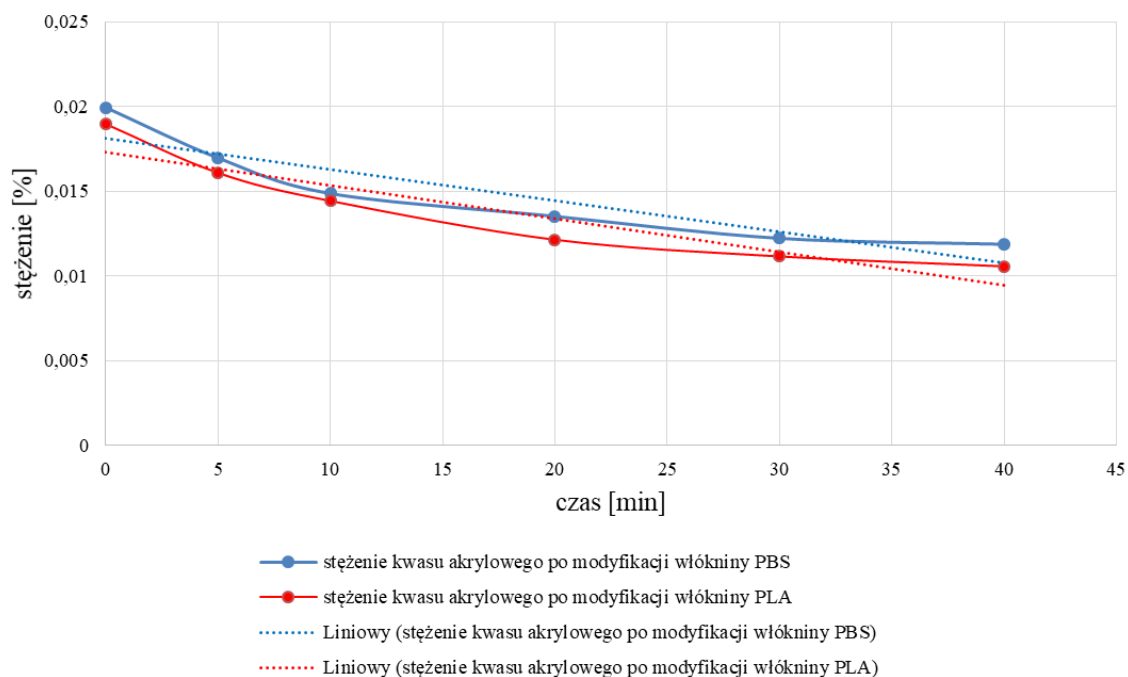


Rys. 3.7 Krzywa wzorcową kwasu akrylowego rozpuszczonego w metanolu

Źródło: Opracowanie własne

$$x = \frac{y}{147,03} \quad (4)$$

Stężenia wyekstrahowanego i rozpuszczonego w metanolu kwasu akrylowego wyliczono z równania, które zostało wyznaczone na podstawie liniowej linii trendu (Rys. 3.7). Wyniki przedstawiono za pomocą poniższych wykresów (Rys. 3.8).



Rys. 3.8 Krzywe przedstawiające liniowy spadek stężenia kwasu akrylowego w czasie

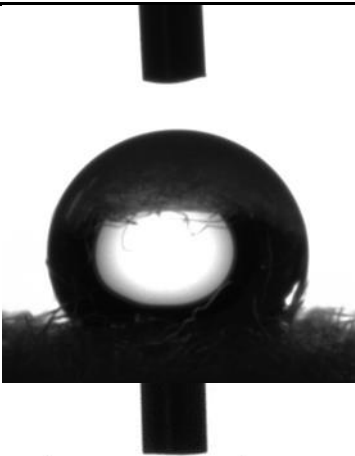
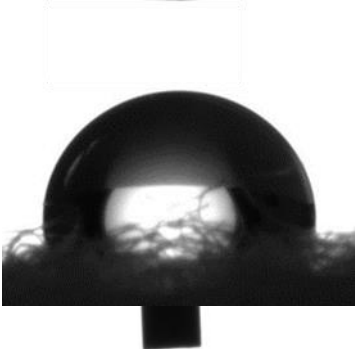
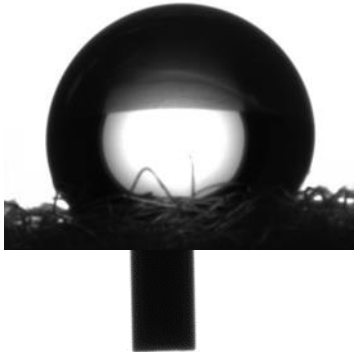
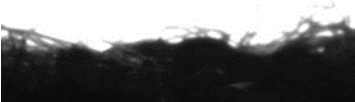
Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższy wykres (Rys. 3.8) widzimy, że wraz z czasem oddziaływania promieniowania UV na włókna ilość kwasu akrylowego wypłukanego i rozpuszczonego w metanolu spada, osiągając w obu przypadkach po 40 minutach stężenie poniżej 0,015%. Oba spadki stężenia mają charakter liniowy.

3.2.3. Badanie kąta zwilżania modyfikowanych włókien

Kolejnym badaniem jakie zostało wykonane w ramach niniejszego doktoratu to pomiary kąta zwilżania zmodyfikowanych włókien i sprawdzenie wpływu modyfikatora na poprawę ich właściwości hydrofilowych. Do zbadania kąta zwilżania użyto dwie ciecz pomiarowe. Wodę demineralizowaną, która posiada właściwości polarne oraz diiodometan, który jest cieczą niepolarną. Natomiast badania prowadzono za pomocą goniometru Model 590 Auto firmy Rame-Hart (USA) o zakresie pomiaru kąta zwilżania od 0 do 180°, rozdzielczości 0,01° i dokładności pomiaru $\pm 0,1^\circ$. Wyniki pomiarów kąta zwilżania zamieszczono w poniższej tabeli (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 Pomiar kąta zwilżania

rodzaj próbki	obraz kropli wody	kąt zwilżania [°]	
		Θ_w	Θ_{DIM}
PLA 6202D		126,76	0,0
PLA 6202D zmodyfikowane (40' UV)		97,92	0,0
PBS FZ71PM		116,74	0,0
PBS FZ71PM zmodyfikowane (40' UV)		0	0,0

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższą tabelę widoczny jest spadek kąta zwilżania dla badanych próbek, które zostało wyznaczone za pomocą kropli wody. Dla włókniny igłowanej z PLA spadek ten wynosi 28,84 °, natomiast dla włókniny PBS wartość kąta zwilżania spadła

z 116,74 ° do 0 °. Kąt zwilżania wyznaczonego przez kroplę diiodometanu nie był możliwy do pomiaru ze względu, że kropla po umieszczeniu jej na powierzchni włókniny natychmiast się rozlewała.

3.2.4. Badanie wartości retencji wody (WRV) modyfikowanych włókien

W celu sprawdzenia wpływu naniesionego środka wiążącego na właściwości retencji wody zmodyfikowanych włókien wykonano badanie polegające na określeniu wartości retencji wody (WRV) zgodnie z międzynarodową normą ISO 23714:2014. Do wyliczenia wartości WRV użyto poniższego wzoru (5):

$$WRV = \frac{m_1}{m_2} - 1 \quad (5)$$

gdzie:

m_1 – masa odwirowanej wilgotnej próbki [g]

m_2 – masa wysuszonej próbki [g]

Wyniki badań przedstawiono w poniższej tabeli (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 Wyniki wartości retencji wody

rodzaj próbki	metoda badawcza	WRV [g/g]
PLA	23714:2014	0,0341 ± 0,008294
PLA 40' UV		0,0059 ± 0,000354
PBS		0,0024 ± 0,000141
PBS 40' UV		0,0024 ± 0,000283

Źródło: Opracowanie własne

Zmodyfikowanie włókien poprzez pokrycie ich usieciowanym poli(kwasem akrylowym) obniża lub nie zmienia zdolności retencyjnej badanych włókien (Tabela 3.4). Dla włókien PLA ta zdolność jest obniżona i wynosi 0,0059 g/g co stanowi 82,70% spadek możliwości retencji wody, natomiast dla włókien PBS zdolność ta nie ulega zmianie i wynosi 0,0024 g/g.

4. Nadanie włókninom igłowanym właściwości adsorpcyjnych – sorpcja jonów fosforanowych

4.1. Użyte materiały oraz opis modyfikacji włóknin filtracyjnych

Jednym z głównych celów przedstawionych w pracy było otrzymanie materiałów filtracyjnych, które będą adsorbować nadwyżkę fosforu ze środowiska naturalnych cieków wodnych. Aby to osiągnąć wykorzystano poniższe materiały włókniste, które posłużyły jako nośniki sorbentów fosforu.

- włóknina z polilaktydu o masie powierzchniowej 218 g/m²;
- włóknina z poli(bursztynianu) butylenu o masie powierzchniowej 204 g/m²;
- kwas akrylowy - środek wiążący;
- 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon – fotoinicjator;
- triakrylan pentaerytrytolu – środek sieciujący;
- węglan wapnia – CaCO₃ firmy Sigma-Aldrich (USA) – modyfikator, charakteryzujący się czystością >99%, d=2,93 g/cm³, M_n=100,09 g/mol;
- opoka – Polonite® firmy Ecofiltration (Polska) oraz Polonite Nordic AB (Szwecja) – modyfikator charakteryzujący się wielkością cząstek 2-6 mm, porowatością 45%, d=730 g/dm³.

Cały proces otrzymania włóknin o właściwościach sorpcyjnych składał się z kilku następujących po sobie etapów. Pierwszy etap podobnie jak w rozdziale dotyczącym modyfikacji powierzchni polegał na wycięciu arkuszy włóknin i ich zważeniu w celu dobrania w kolejnych krokach odpowiedniej ilości związków modyfikujących. Kolejny etap polegał na przygotowaniu roztworów zawierających sorbent - CaCO₃, a także Polonite®. Roztwory te zostały przygotowane na zasadzie dyspergowania dodatków (5%, 10%, 15% względem masy modyfikowanej włókniny) z kwasem akrylowym (w stosunku 1:1), środkiem sieciującym (w stosunku 100:1), fotoinicjatorem (w stosunku 100:1) oraz 40 ml wody. Mieszanki następnie poddano procesowi 10 minutowej homogenizacji w wannie ultradźwiękowej, natomiast w kolejnym kroku zawiesiny naniesiono na powierzchnię wcześniej wyciętych włóknin. Użyte nanododatki zostały naniesione na włókniny za pomocą aerografu o średnicy dyszy 0,5mm w odległości 20 cm i pod ciśnieniem 2 barów. Ostatnim etapem w procesie modyfikacji próbek było poddanie ich sieciowaniu inicjowanym promieniowaniem UV w odległości 20 cm, przez 40 minut (każda z stron)

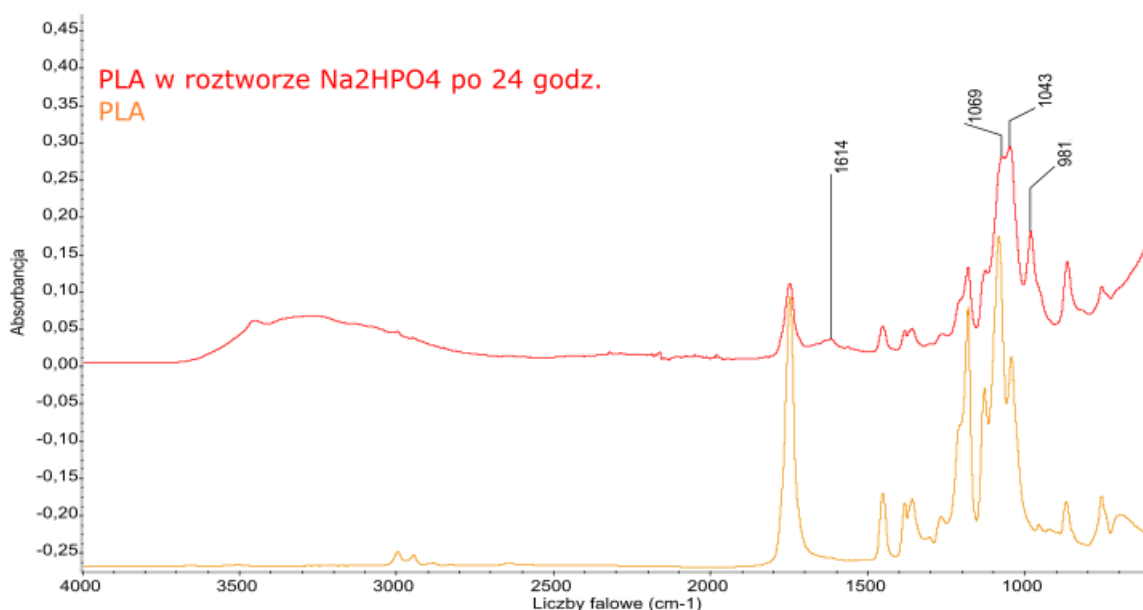
w sumie 80 minut na próbkę i pozostawienie ich w stanie wolnym do całkowitego wysuszenia (24 godziny w temperaturze otoczenia 21 °C, wilgotność 40%). Następnie tak otrzymane próbki poddano sprawdzeniu ich zdolności adsorpcyjnej. W tym celu zmodyfikowane włókniny wprowadzano do butli, w których znajdowało się po 200 ml 1%-ego wodnego roztworu wodorofosforanu sodu (Na_2HPO_4 bezwodny, cz.d.a., masa molowa 141.98 g/mol, firmy Avantor Performance Materials Poland S.A. (Polska)). Próbki pozostawiono na 24 godzinne mieszanie, do którego wykorzystano wytrząsarki laboratoryjnej typu WU-4 firmy Premed (Polska), a następnie poddano je badaniom w celu potwierdzenia nadania właściwości adsorpcyjnych. Do badań potwierdzających ich zdolności adsorpcyjne wykorzystano, spektroskopie UV-VIS oraz pomiary przewodności i pH roztworów.

Dodatkowo zanim próbki umieszczono w roztworze wodorofosforanu sodu poddano je badaniom skaningowej mikroskopii elektronowej SEM z przystawką EDS oraz spektroskopii w podczerwieni FTIR w celu potwierdzenia obecności modyfikatorów na powierzchni włóknin oraz ich sposobie rozmieszczenia.

4.2. Badania właściwości fizyko-chemicznych zmodyfikowanych włóknin igłowanych

4.2.1. Analiza struktury chemicznej zmodyfikowanych włókien igłowanych – spektroskopia w podczerwieni (FT-IR ATR)

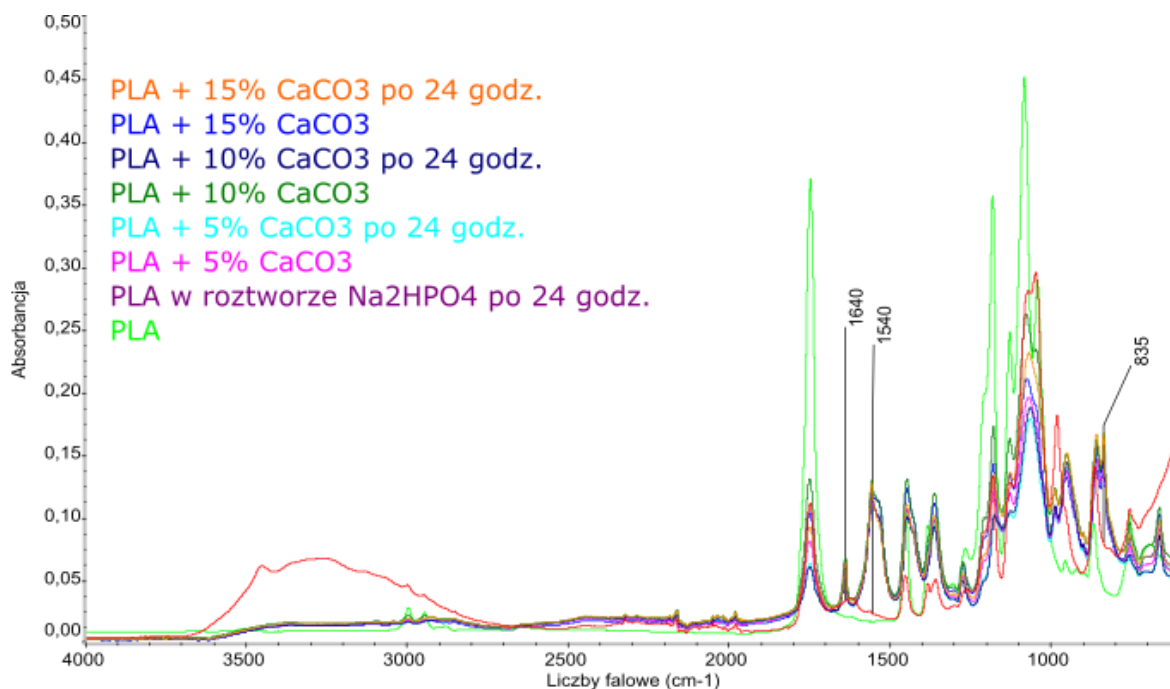
Badaniu jakiemu zostały poddane materiały, była analiza wpływu użytych modyfikatorów na strukturę chemiczną włóknin i potwierdzenie właściwości adsorpcyjnych włóknin zawierających CaCO_3 oraz Polonite®. Dodatkowo analizie poddano niemodyfikowane włókniny w celu porównania ich właściwości adsorpcyjnych względem jonów fosforu. Potwierdzenie struktury chemicznej wytworzonych włóknin dokonano za pomocą spektrofotometrii w podczerwieni FT-IR ATR. Ze względu na konieczność badania szerszego zakresu spektralnego w porównaniu do standardowego zakresu typowych spektrofotometrów wykorzystano spektrofotometr Nicolet iS50 firmy Thermo Scientific (USA) wyposażony w kryształ diamentowy. Badania prowadzono w zakresie od 4000 do 400 cm^{-1} przy rozdzielczości 4 cm^{-1} i liczbie skanów 32, stosując to samo oprogramowanie, które było użyte do analizy wcześniej analizowanych spektrogramów (Rozdział 2.1.3.2). Widma FT-IR ATR badanych włóknin obrazują poniższe spektrogramy (Rys. 4.1 – 4.13).



Rys. 4.1 Widma FT-IR ATR wpływu Na₂HPO₄ na włókninę PLA przez 24 godziny

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższy spektrogram (Rys. 4.1), można zauważyć, że oddziaływanie Na₂HPO₄ przez 24 godziny na włókninę PLA powoduje pojawienie się dwóch nowych pików w jej strukturze. Są to piki z maksimum 1614 cm⁻¹ oraz 981 cm⁻¹. Dodatkowo zaobserwować można, że piki 1068 oraz 1043 cm⁻¹ pochodzące od grup $\nu_{as}(\text{C-O-C})$, $\nu_s(\text{C-O-C})$, $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ po 24 godz. oddziaływania wodorofosforanu sodu tracą na swojej intensywności. Zaobserwowane zmiany w widmie FT-IR ATR potwierdzają występowanie oddziaływania wodorofosforanu sodowego na strukturę matrycy włókien PLA.

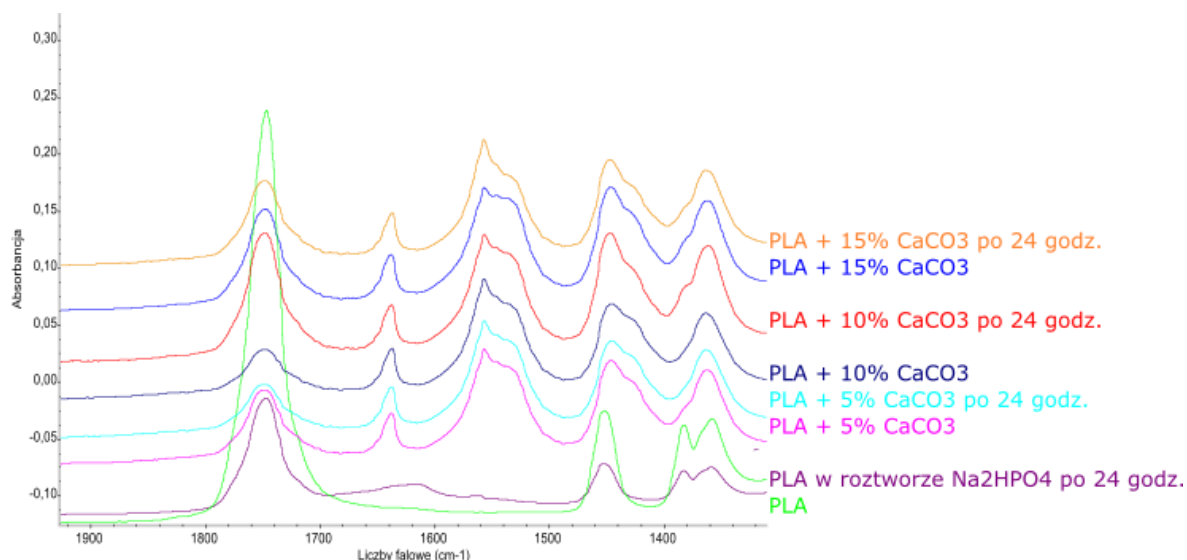


Rys. 4.2 Widma FT -IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PLA węglanem wapnia (CaCO_3)

Źródło: Opracowanie własne

Na powyższym spektrogramie (Rys. 4.2) widoczny jest wpływ użytego adsorbentu na strukturę chemiczną włókna PLA. Ujawnia się on poprzez pojawienie się trzech dodatkowych pików na widmie FT-IR ATR włókna. Obserwowane nowe piki występują z maksimum przy 1640, 1540 oraz 835 cm^{-1} .

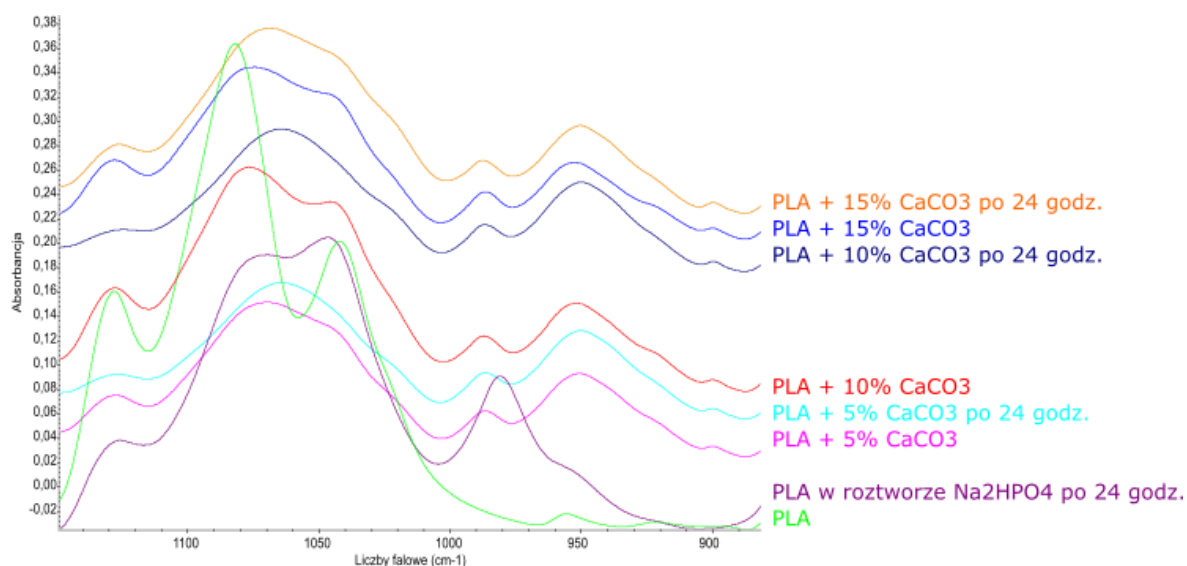
W celu analizy wpływu CaCO_3 na strukturę matrycy PLA oraz potwierdzenia jego właściwości adsorpcyjnych jonów fosforu dokonano dokładniejszej analizy (analiza mniejszego zakresu widma FT-IR ATR), która została pokazana na poniższych widmach (Rys. 4.3).



Rys. 4.3 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PLA węglanem wapnia (CaCO₃) w zakresie pasm 1900 – 1300 cm⁻¹

Źródło: Opracowanie własne

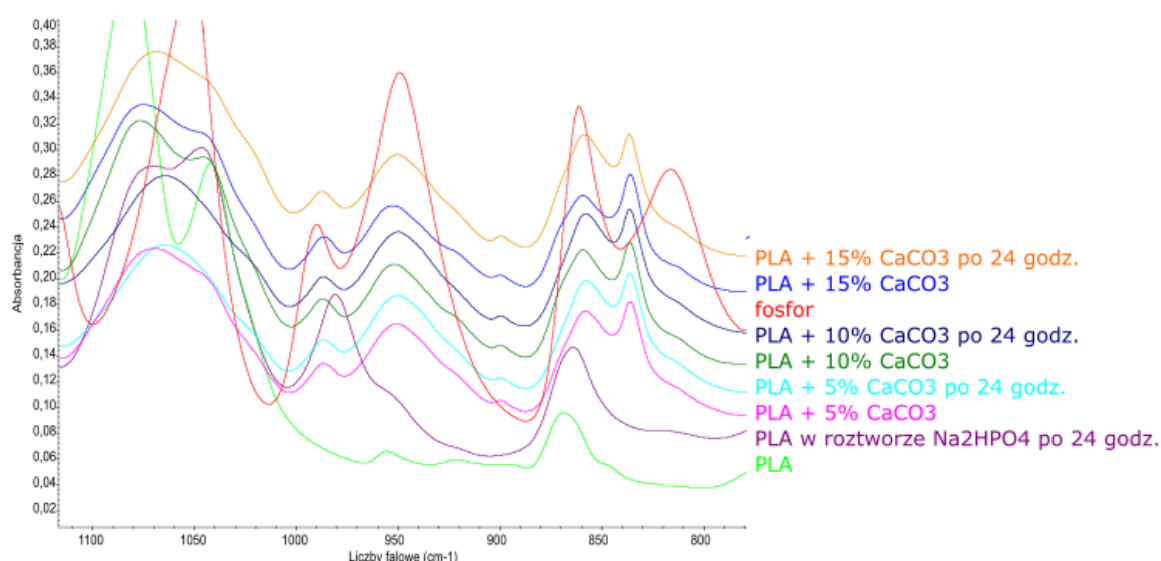
Obserwując powyższe widma (Rys. 4.3), widoczne są nowe piki wskazujące na zachodzące zmiany w strukturze chemicznej matrycy PLA analizowanych włókien. Możemy zauważyć pojawienie się dwóch nowych pików z maksimum przy 1640 cm⁻¹ i 1540 cm⁻¹. Dodatkowo można zaobserwować rozszerzenie pasma należącego do grupy $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ z maksimum pików 1454 cm⁻¹. Widoczne jest również obniżenie intensywności pików 1382 cm⁻¹, który charakterystyczny jest dla grupy $\delta_s(\text{CH}_3)$, przy jednoczesnym wzroście pików 1360 cm⁻¹. Zmiana ta widoczna jest dla włókien, na które naniesiono CaCO₃.



Rys. 4.4 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PLA węglanem wapnia (CaCO₃) w zakresie pasm 1200 – 900 cm⁻¹

Źródło: Opracowanie własne

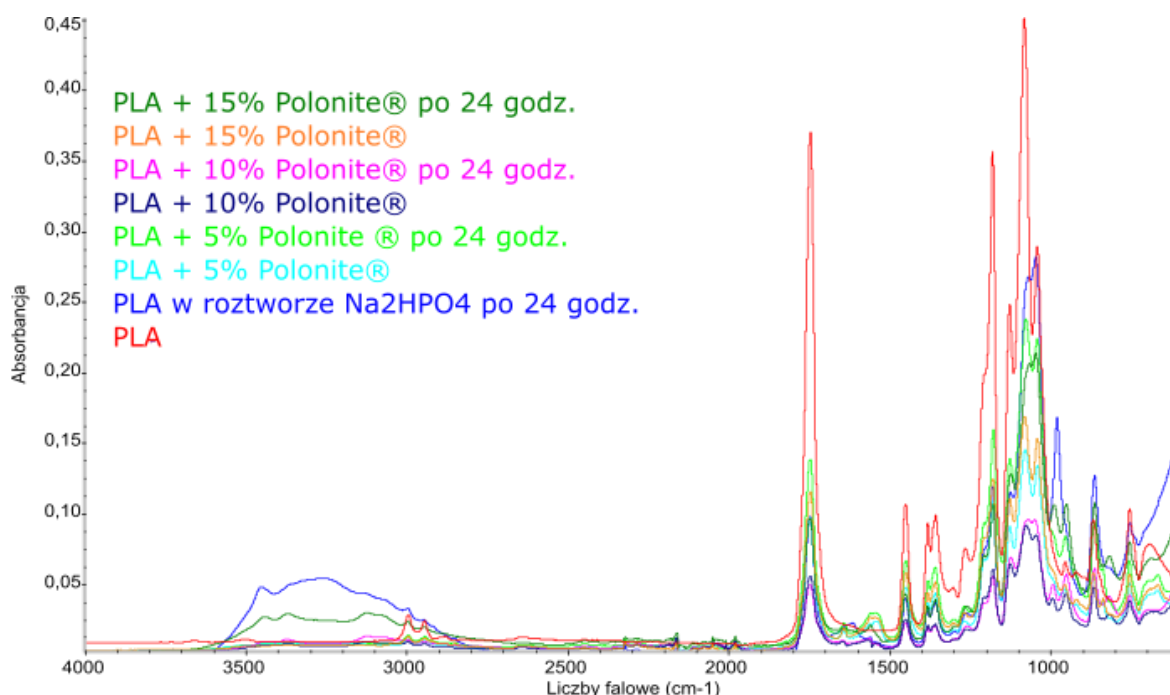
Na załączonym spektrogramie (Rys. 4.4) widoczne są pasma dla włókniny igłowanej z PLA w zakresie $1140 - 1040 \text{ cm}^{-1}$, które pochodzą od grup rozciągających $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$, $\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$, drgań kołyszących $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ oraz drgań wiązań $\nu(\text{C-CH}_3)$. Dodatkowo widzimy również pik 954 cm^{-1} , który należy do grupy rozciągającej $\nu(\text{CH}_3)$. Analizując włókniny, na które naniesiono węglan wapnia zauważalny jest jego wpływ na strukturę chemiczną tychże włóknin. Objawia się to tym, iż dwa pasma przy maksimach 1090 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} po naniesieniu CaCO_3 obniżają swoje maksima i wraz ze wzrostem stężenia naniesionego modyfikatora zaczynają tworzyć jedno rozszerzone pasmo. Dodatkowo wpływ modyfikatora jest widoczny dla pasma o maksimum 954 cm^{-1} , który powoduje znaczny wzrost jego intensywności.



Rys. 4.5 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókniny igłowane PLA węglanem wapnia (CaCO_3) w zakresie pasm $1100 - 800 \text{ cm}^{-1}$

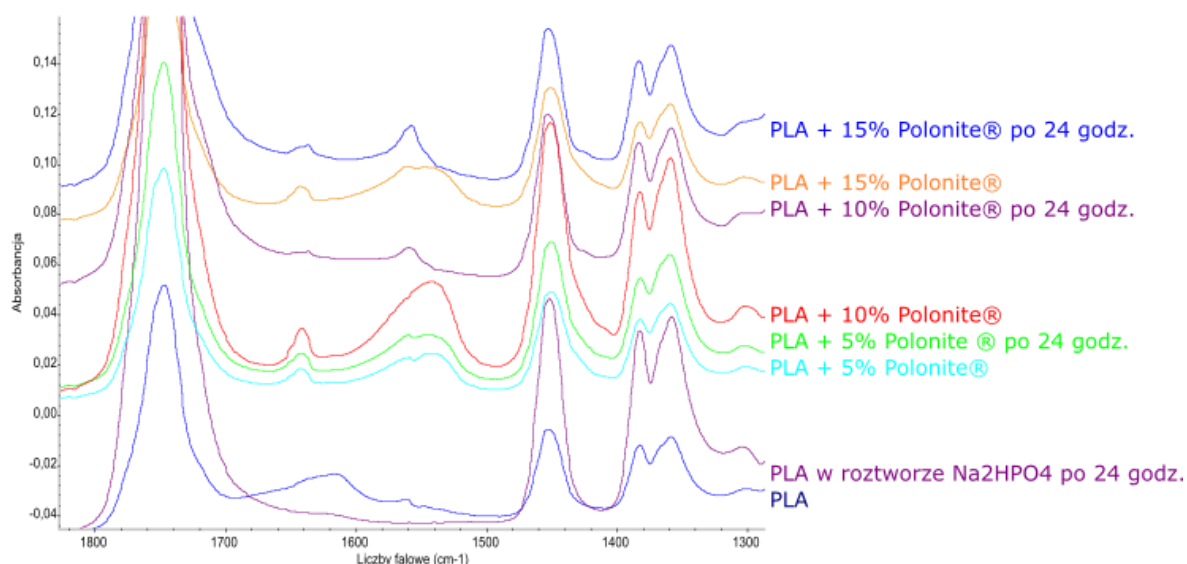
Źródło: Opracowanie własne

Ostatni intensywny wpływ użytego modyfikatora na strukturę chemiczną włóknin igłowanych z PLA przedstawiają powyższe widma (Rys. 4.5). Zmiana ta jest widoczna poprzez pojawienie się dodatkowego piku o wartości 835 cm^{-1} i widoczny jest wyłącznie dla włóknin z sorbentem.



Rys. 4.6 Widma FT -IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókniyny igłowane PLA Polonite®
Źródło: Opracowanie własne

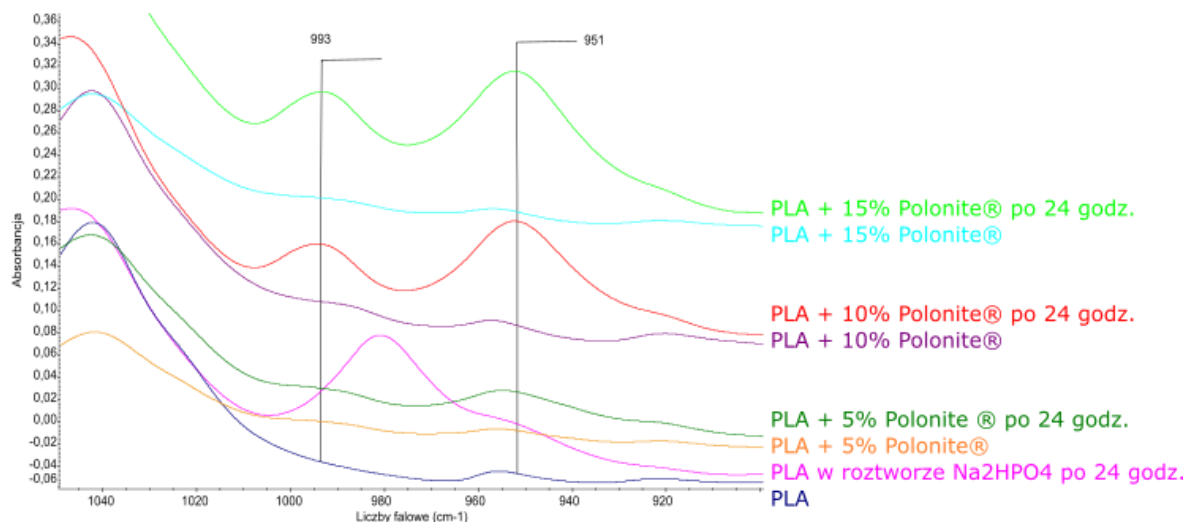
Na powyższym zbiorczym spektrogramie (Rys. 4.6) widoczny jest wpływ użytego adsorbentu (Polonite®) na strukturę chemiczną matrycy polimeru włókien PLA. Wpływ ten objawia się wzrostem intensywności pasma w zakresie $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. W celu analizy wpływu Polonite® na strukturę chemiczną matrycy PLA włókien we włókninie oraz potwierdzenia jego właściwości adsorpcyjnych względem jonów fosforu dokonano dokładniejszej analizy w zakresie $1800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ oraz $1040\text{--}920\text{ cm}^{-1}$, która została pokazana za pomocą poniższych widm (Rys. 4.7 – 4.8).



Rys. 4.7 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókniny igłowane PLA Polonite® w zakresie pasm 1800 – 1300 cm^{-1}

Źródło: Opracowanie własne

Na załączonym spektrogramie (Rys. 4.7) możemy zauważyć zarówno wpływ oddziaływania Na_2HPO_4 jak i również wpływ naniesionego adsorbentu na strukturę chemiczną modyfikowanej powierzchni włókien PLA. Wpływy te możemy zaobserwować, dzięki pojawieniu się dwóch pików, których maksima przypadają na wartości 1620 cm^{-1} oraz 1560–1540 cm^{-1} .

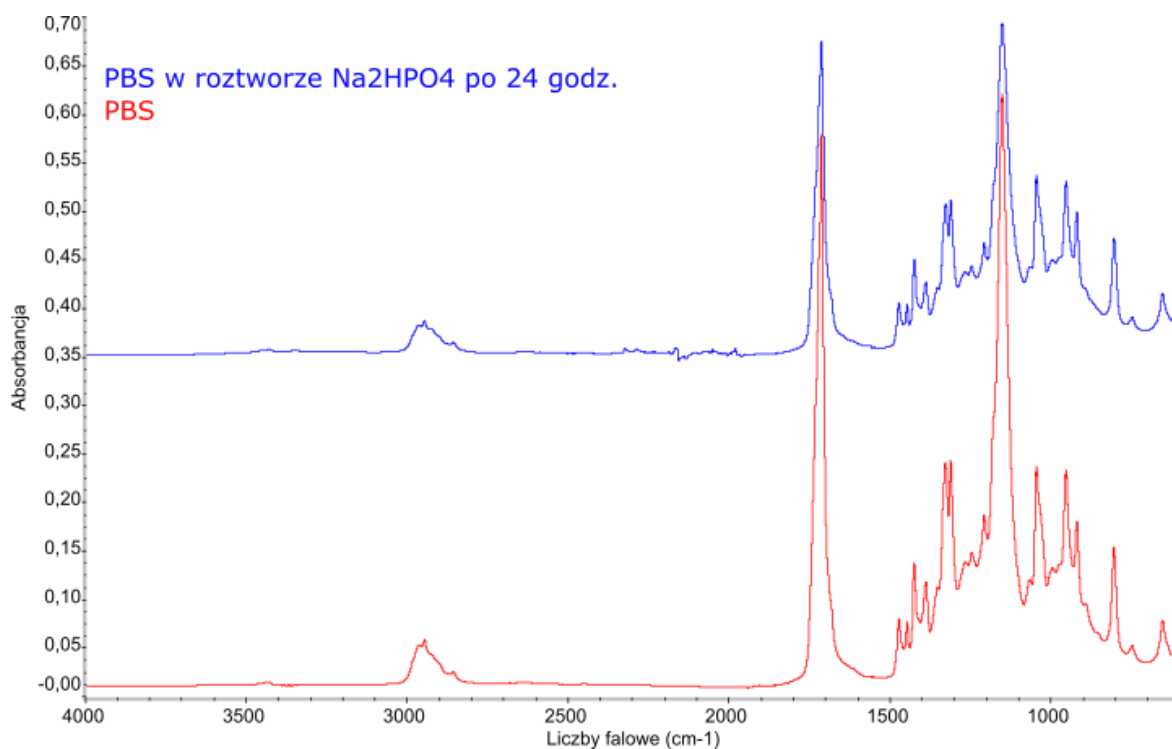


Rys. 4.8 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókniny igłowane PLA Polonite® w zakresie pasm 1040 – 880 cm^{-1}

Źródło: Opracowanie własne

Obserwując widma (Rys. 4.8) w przedziale 1040–920 cm^{-1} widzimy pik z maksimum 980 cm^{-1} , który pojawił się dla włókniny, na którą oddziaływał wodorofosforan sodu przez 24 godziny. Dodatkowo możemy zaobserwować pojawienie się dwóch kolejnych pików, które widoczne są dla widm pochodzących od włókien, na które został naniesiony

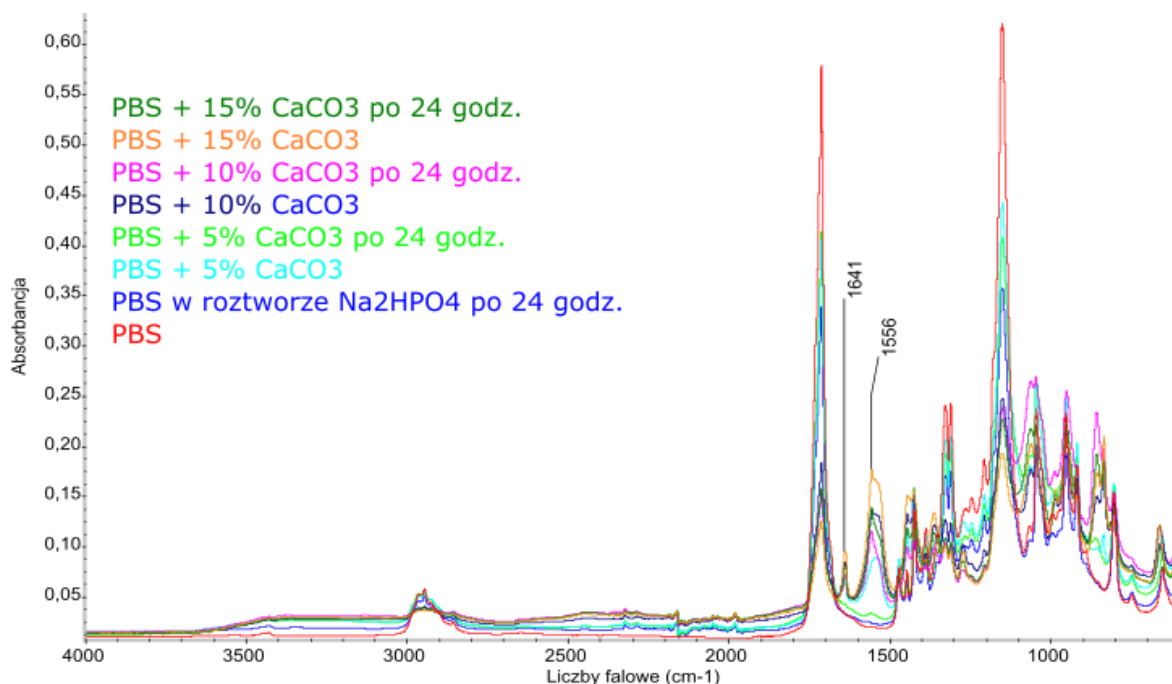
modyfikator w ilości 10 i 15% względem masy włókniny oraz które były zanurzone w Na_2HPO_4 przez 24 godziny. Piki te swoje maksima mają przy długościach fal równych 993 oraz 951 cm^{-1} .



Rys. 4.9 Widma FT-IR ATR wpływu Na_2HPO_4 na włókninę PBS przez 24 godziny

Źródło: Opracowanie własne

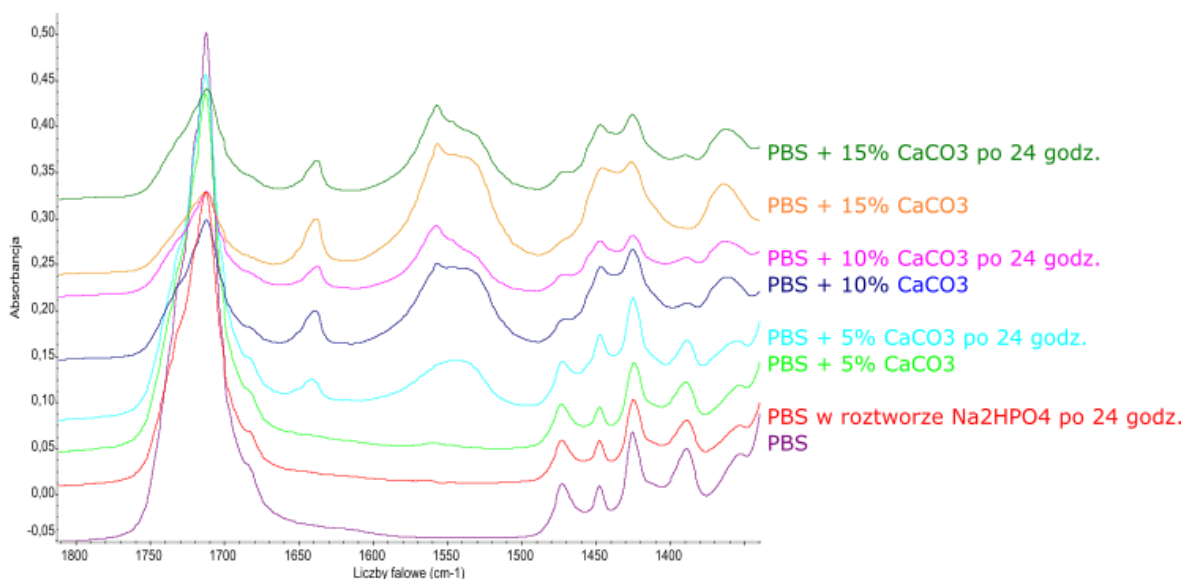
Analizując powyższe widma (Rys. 4.9) cm^{-1} nie jest dostrzegane oddziaływanie Na_2HPO_4 na włókninę PBS, które było zauważalne podczas analizy włókniny igłowanej z PLA.



Rys. 4.10 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókniyny igłowane PBS węglanem wapnia (CaCO_3)

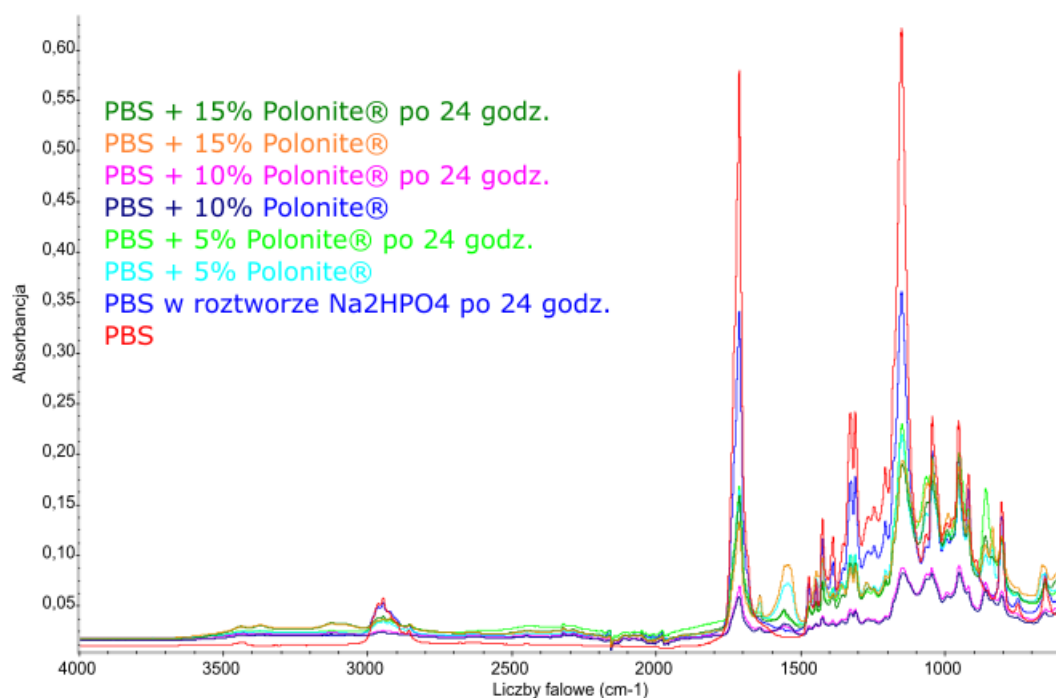
Źródło: Opracowanie własne

Na powyższym spektrogramie (Rys. 4.10) widzimy wpływ użytego adsorbentu na strukturę chemiczną matrycy PBS włókniyny poprzez pojawienie się dwóch dodatkowych pików na włókninach, które został poddane modyfikacji powierzchniowej. Zmiany te widoczne są w zakresie pasm $1700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ osiągając swoje maksima przy 1641 oraz 1556 cm^{-1} . Poniższy spektrogram (Rys. 4.11) w sposób bardziej precyzyjny obrazuje zaobserwowaną zmianę struktur chemicznych analizowanych włókien.



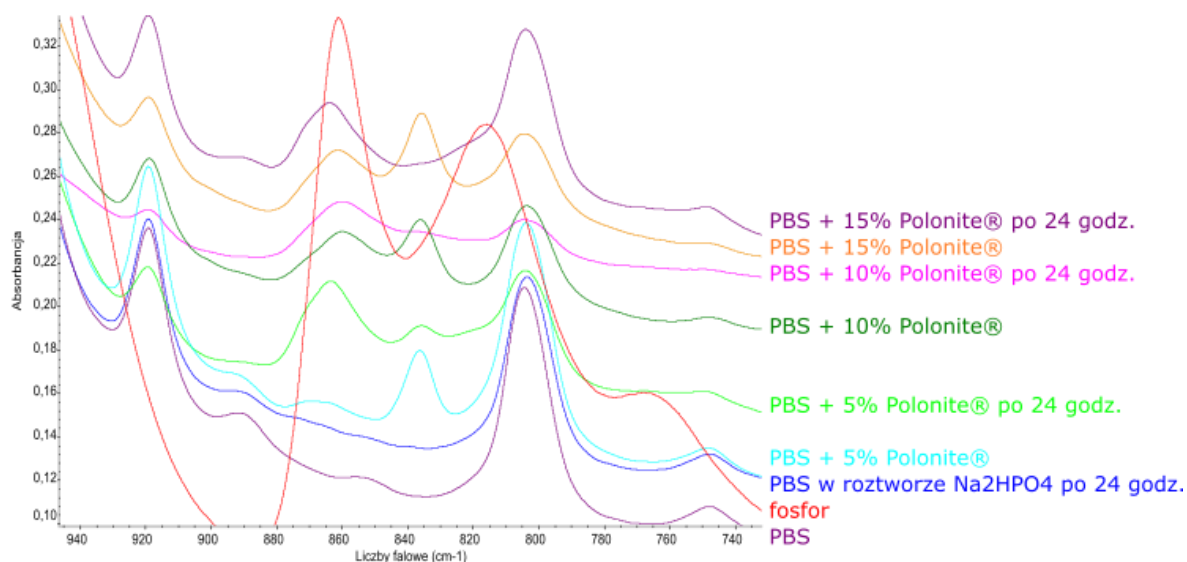
Rys. 4.11 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókniyny igłowane PBS węglanem wapnia (CaCO_3) w zakresie pasm $1800 - 1350 \text{ cm}^{-1}$

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 4.12 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PLA Polonite®
Źródło: Opracowanie własne

Analizując widma (Rys. 4.12) widoczny jest wpływ użytego adsorbentu (Polonite®) na strukturę chemiczną włókien PBS, podobnie jak dla włókien PLA modyfikowanych tym samym sorbentem. Wpływ ten widoczny jest poprzez wzrost intensywności pasma w zakresie $1700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$.



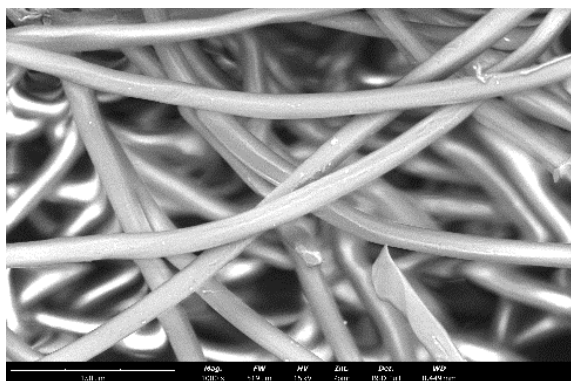
Rys. 4.13 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PBS Polonite® w zakresie pasm $940 - 740 \text{ cm}^{-1}$

Źródło: Opracowanie własne

Dodatkowo obserwując powyższy spektrogram (Rys. 4.13) widzimy, że na zamieszczonych widmach zawierających Polonite® pojawiają się dodatkowe piki. Piki te uwiadcniają się przy liczbie falowej równej 865 cm^{-1} . Obserwując powyższe widma widać również, że pasma pochodzące od włókien z sorbentem, na które nie oddziaływał Na_2HPO_4 posiadają jeszcze dodatkowy pik z maksimum 835 cm^{-1} . Jednakże piki te zanikają w momencie, gdy włókniny te zostały umieszczone na 24 godziny w roztworze posiadającym jony fosforu. Umieszczenie materiałów filtracyjnych nie tylko powoduje zanik tychże pików, ale również widoczny jest wzrost intensywności sąsiednich pików przy długości fali równej 865 cm^{-1} .

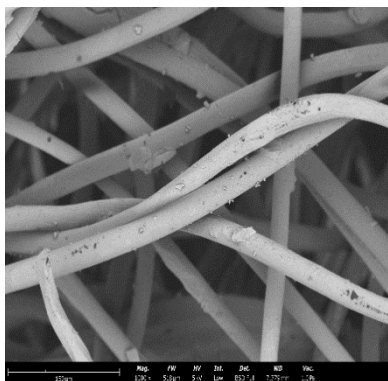
4.2.2. Analiza morfologii struktury powierzchniowej otrzymanych adsorbentów jonów fosforanowych - skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM-EDS)

W celu analizy morfologii struktury włókien igłowanych oraz w celu potwierdzenia obecności sorbentów na powierzchni tychże włókniny wraz z ich rozmieszczeniem wykorzystano mikroskop elektronowy (opis mikroskopu w Rozdziale 2.1.3.4), który posiada możliwość pracy w dwóch trybach. W podstawowym trybie za pomocą, którego została zbadana struktura morfologiczna próbek oraz w trybie topograficznym (mikroskopia elektronowa z mikroanalizą EDS), dzięki któremu zostały precyzyjnie oznaczone pierwiastki pochodzące od włókien tworzących strukturę włókien oraz od użytych modyfikatorów (CaCO_3 oraz Polonite®). Obserwację prowadzono w próżni przy swobodnej odległości roboczej (WD), która mieściła się w granicach od 9,2 mm do 10,13 mm. Dodatkowo badania morfologii powierzchni włókien prowadzono przy powiększeniu 1000x, zaś topografię wykonano przy powiększeniu 500x. Zdjęcie z prowadzonych obserwacji przedstawiono poniżej (Rys. 4.14 – 4.49).



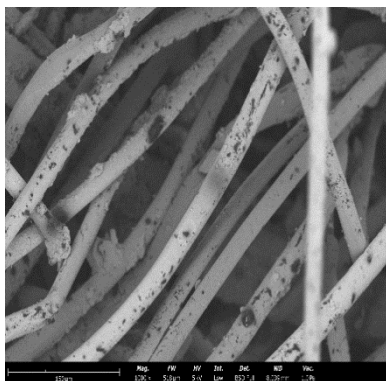
Rys. 4.14 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA

Źródło: Opracowanie własne



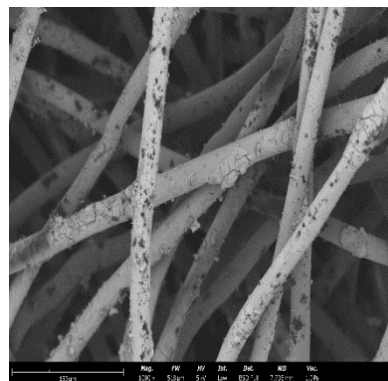
Rys. 4.15 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA z 5% CaCO_3

Źródło: Opracowanie własne



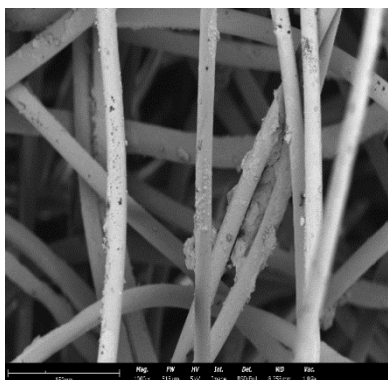
Rys. 4.16 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA z 10% CaCO_3

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 4.17 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA z 15% CaCO_3

Źródło: Opracowanie własne



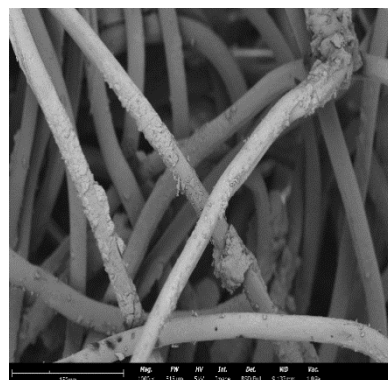
Rys. 4.18 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA z 5% Polonite®

Źródło: Opracowanie własne



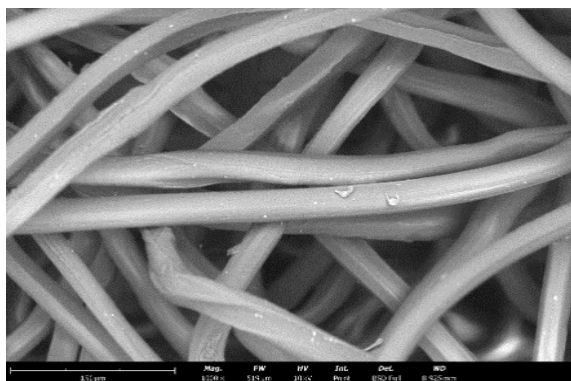
Rys. 4.19 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA z 10% Polonite®

Źródło: Opracowanie własne



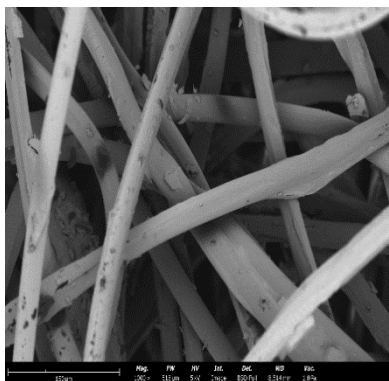
Rys. 4.20 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Polonite®

Źródło: Opracowanie własne



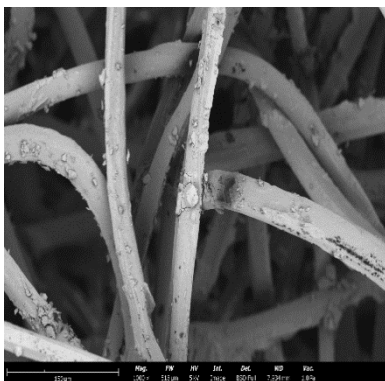
Rys. 4.21 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS

Źródło: Opracowanie własne



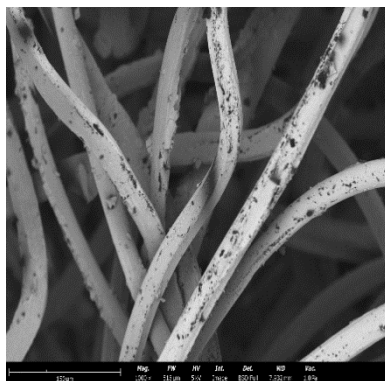
Rys. 4.22 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS z 5% CaCO_3

Źródło: Opracowanie własne



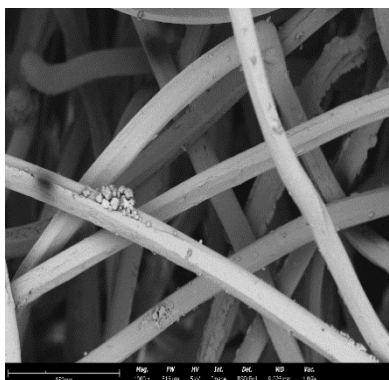
Rys. 4.23 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS z 10% CaCO_3

Źródło: Opracowanie własne



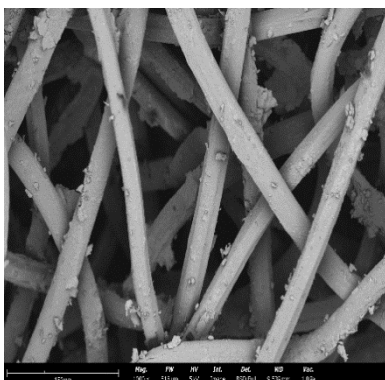
Rys. 4.24 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS z 15% CaCO_3

Źródło: Opracowanie własne



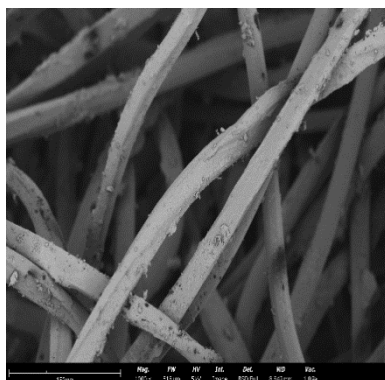
Rys. 4.25 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS z 5% Polonite®

Źródło: Opracowanie własne



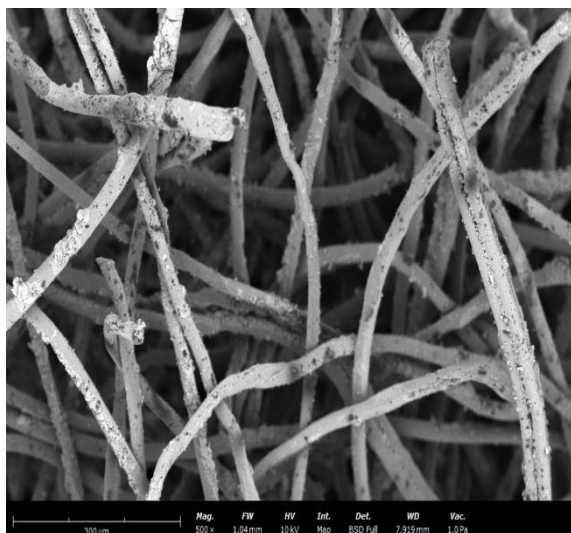
Rys. 4.26 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS z 10% Polonite®

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 4.27 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Polonite®

Źródło: Opracowanie własne



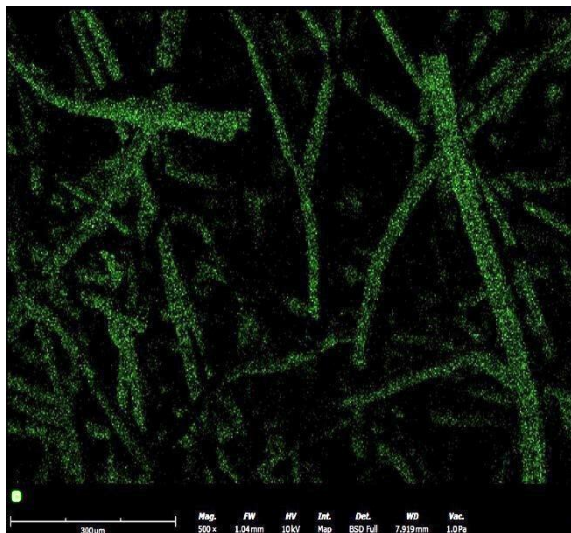
Rys. 4.28 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% CaCO_3

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 4.29 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Ca) dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% CaCO_3

Źródło: Opracowanie własne



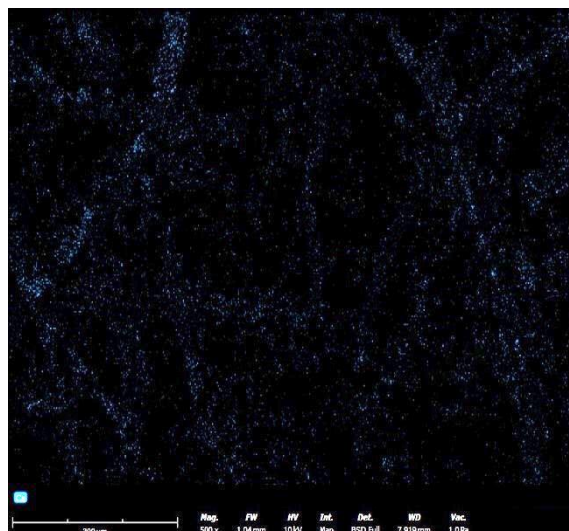
Rys. 4.30 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% CaCO_3

Źródło: Opracowanie własne



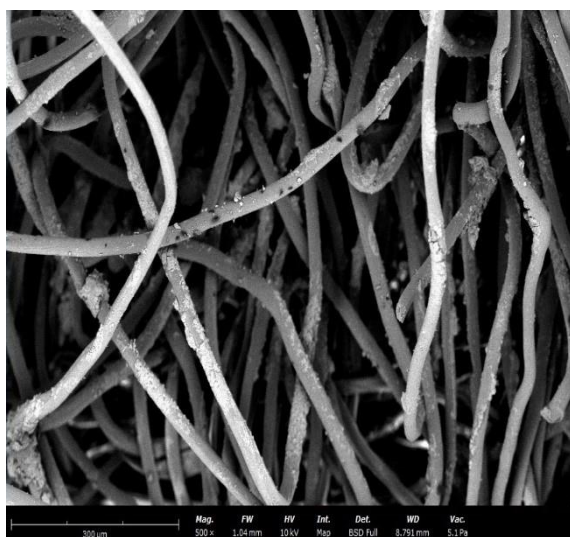
Rys. 4.31 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% CaCO_3

Źródło: Opracowanie własne



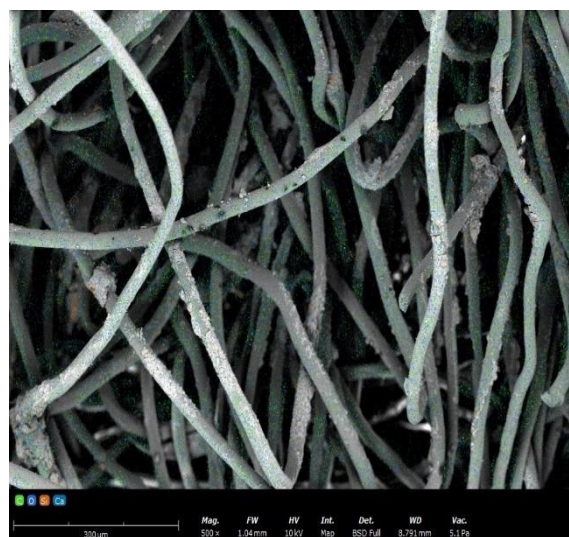
Rys. 4.32 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym wapniem (Ca) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% CaCO_3

Źródło: Opracowanie własne



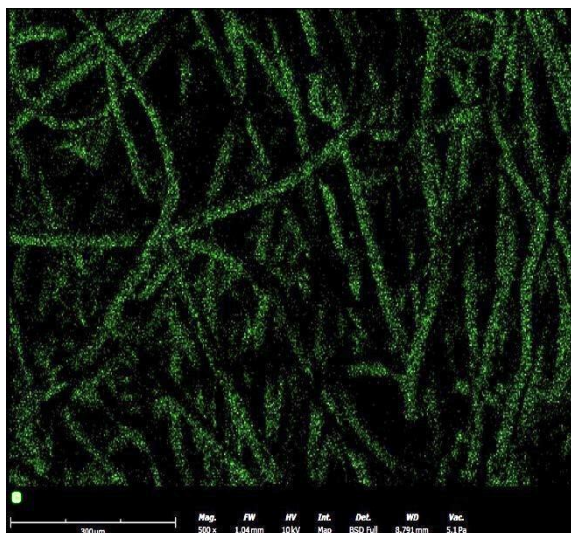
Rys. 4.33 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Polonite®

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 4.34 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Si, Ca) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Polonite®

Źródło: Opracowanie własne



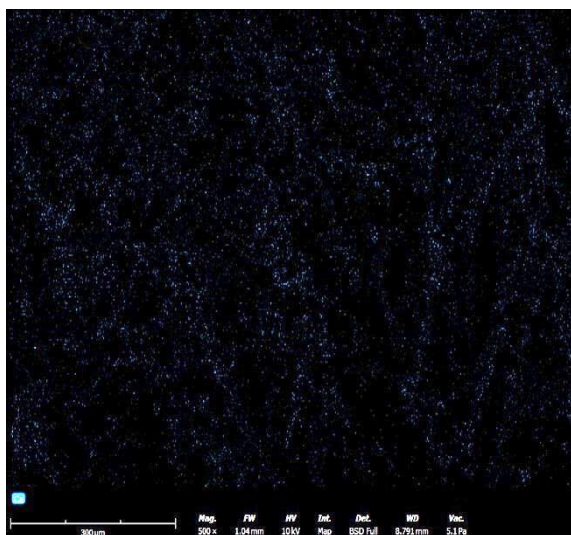
Rys. 4.35 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Polonite®

Źródło: Opracowanie własne



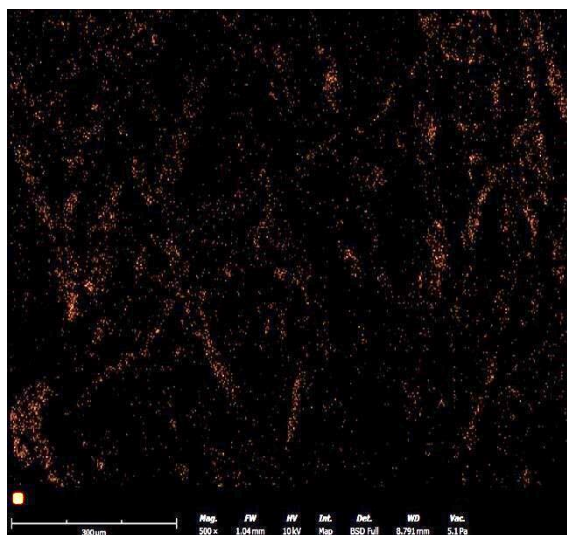
Rys. 4.36 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Polonite®

Źródło: Opracowanie własne



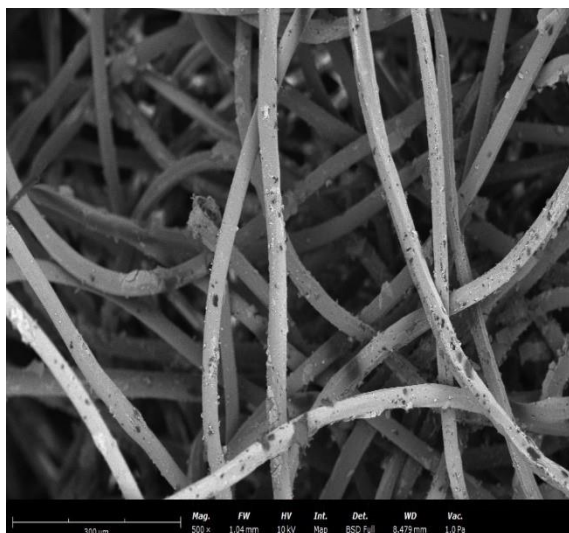
Rys. 4.37 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym wapniem (Ca) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Polonite®

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 4.38 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym krzemem (Si) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Polonite®

Źródło: Opracowanie własne



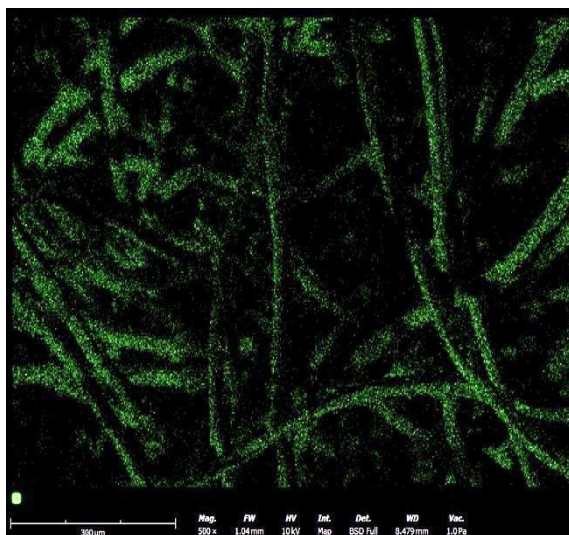
Rys. 4.39 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PBS z 15% CaCO_3

Źródło: Opracowanie własne



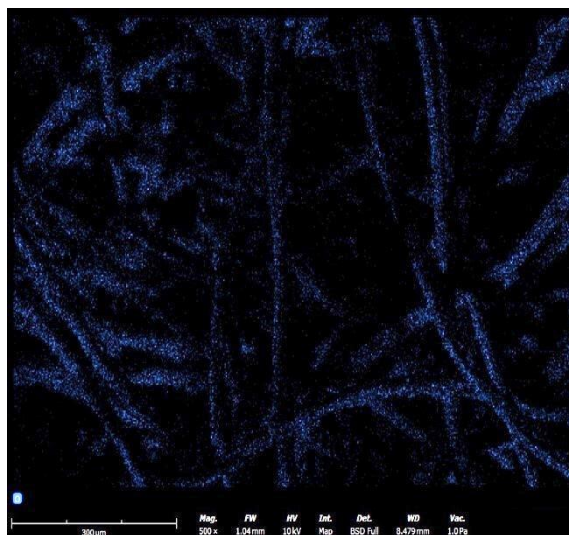
Rys. 4.40 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Ca) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% CaCO_3

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 4.41 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% CaCO_3

Źródło: Opracowanie własne



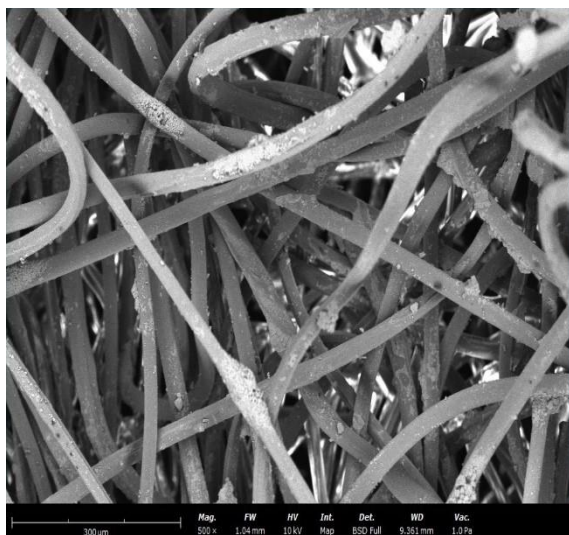
Rys. 4.42 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% CaCO_3

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 4.43 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym wapniem (Ca) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% CaCO_3

Źródło: Opracowanie własne



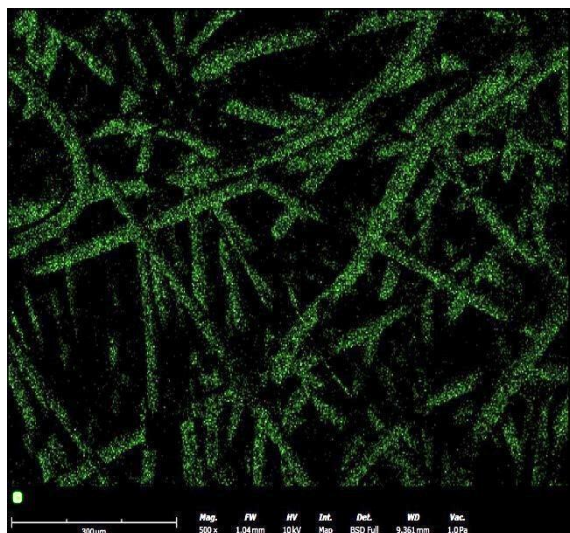
Rys. 4.44 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Polonite®

Źródło: Opracowanie własne



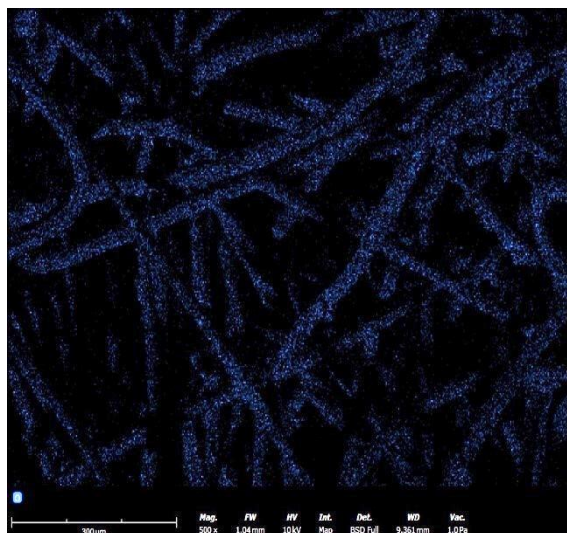
Rys. 4.45 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Si, Ca) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Polonite®

Źródło: Opracowanie własne



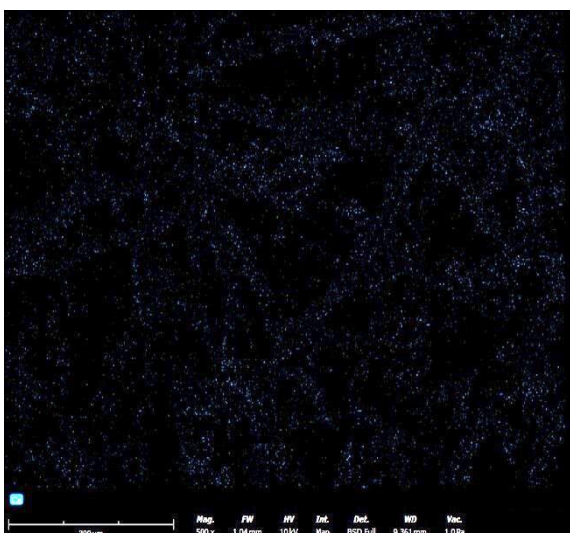
Rys. 4.46 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Polonite®

Źródło: Opracowanie własne



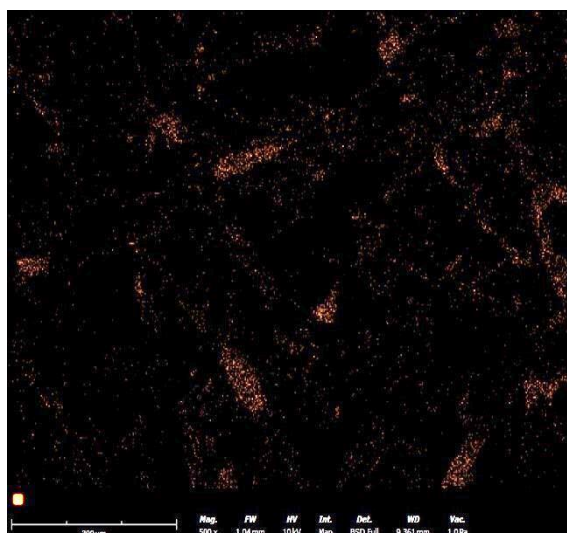
Rys. 4.47 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Polonite®

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 4.48 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym wapniem (Ca) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Polonite®

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 4.49 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym krzemem (Si) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Polonite®

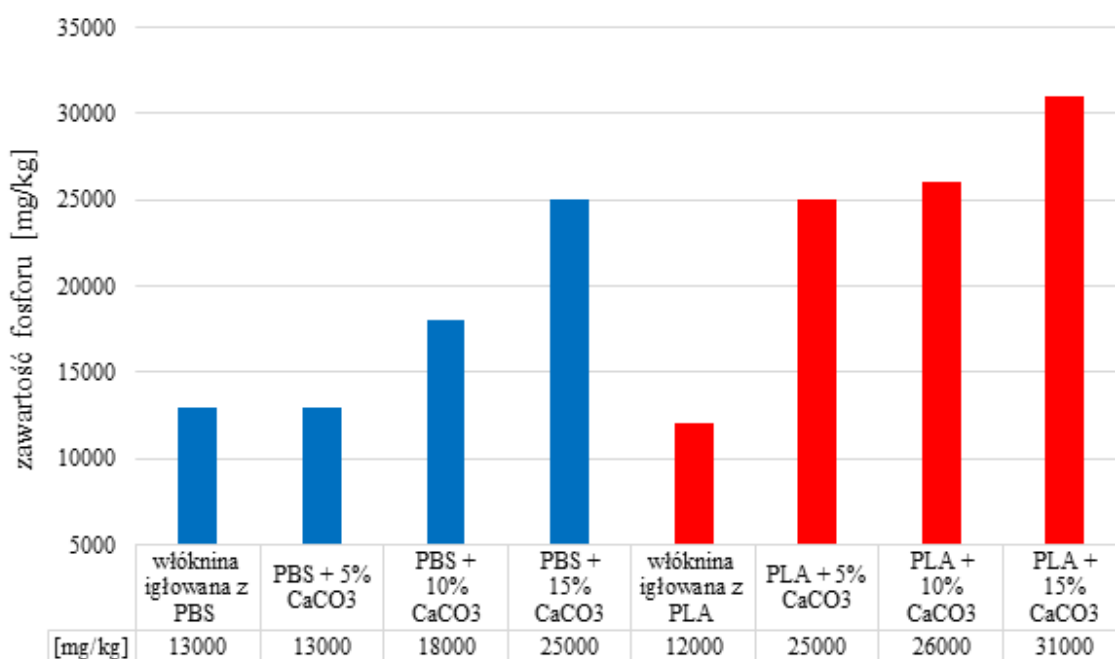
Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższe zdjęcia SEM widzimy, że wraz ze wzrostem stężenia użytych sorbentów ich obecność jest bardziej widoczna na włóknach PLA oraz PBS. Adsorbenty (CaCO_3 oraz Polonite®) umieszczone są w sposób nierównomierny i chaotyczny na powierzchniach włókien. Możemy również zauważyć, że Polonite® w przeciwieństwie do CaCO_3 wykazuje większą tendencję do tworzenia zbiorowisk tzw. aglomeratów. Na zamieszczonych zdjęciach nie obserwujemy negatywnego wpływu użytych materiałów na strukturę włókien. Dodatkowo za pomocą mikroanalizy EDS potwierdzono obecność użytych sorbentów, których obecność i rozłożenie zaznaczono na zdjęciach za pomocą

kolorów. Kolorem zielonym oznaczono węgiel (C), kolorem niebieskim oznaczono tlen (O), pomarańczowym krzem (Si), natomiast błękitnym wapń (Ca).

4.2.3. Badanie zawartości jonów fosforu - atomowa spektrometria emisyjna (ICP-OES)

Pierwsze badanie jakie było wykonane w celu potwierdzenia właściwości adsorpcyjnych otrzymanych materiałów filtracyjnych, polegało na oznaczeniu zawartości fosforu za pomocą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ang. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). W tym celu wykorzystano spektrometr ICP-OES 5110 firmy Agilent (USA). Badanie to w pierwszej kolejności polegało na umieszczeniu około 0,2 g próbki w mineralizatorze mikrofalowym Magnum II firmy Ertec (Polska) prowadząc cały proces w trzech cyklach. Następnie zmineralizowane próbki włożono do kolb miarowych, uzupełniono wodą demineralizowaną i poddano badaniu. Otrzymane wyniki porównano z wzorcem ICP (P, H₂O, PlasmaCAL, SCP Science (Kanada)). Próbki były analizowane w dwóch powtórzeniach, które następnie uśredniano i przedstawiono za pomocą poniższego wykresu (Rys. 4.50).

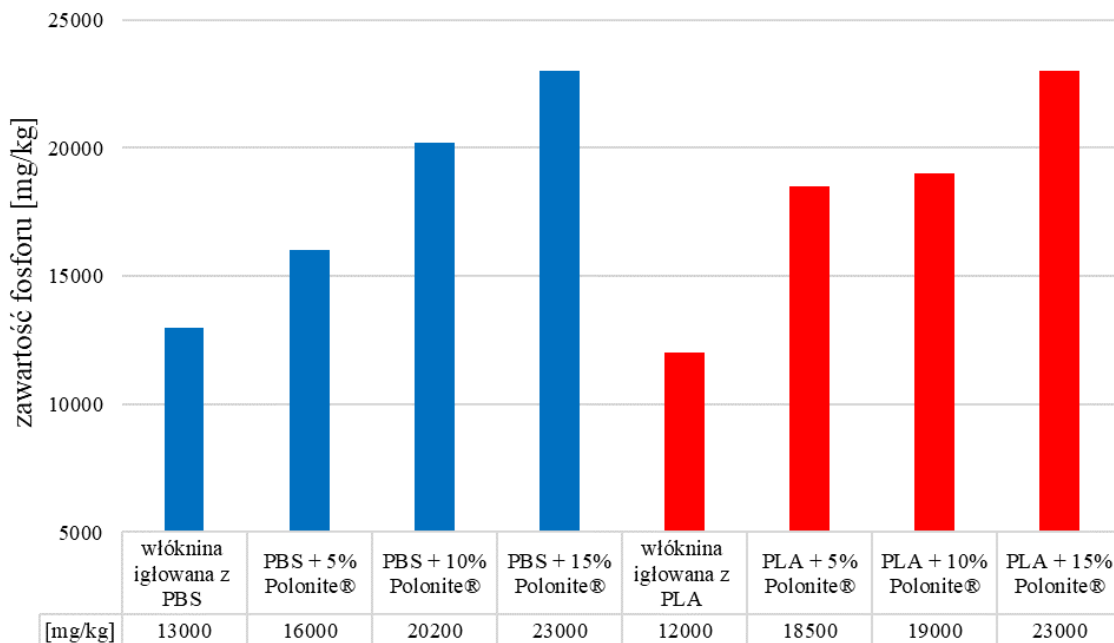


Rys. 4.50 Zawartość fosforu w włókninach igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych węglanem wapnia

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższy wykres widzimy, że otrzymane materiały filtracyjne wykazują właściwości adsorpcyjne jonów fosforu. Porównując wartości zaadsorbowanego fosforu przez włókniyny niemodyfikowane oraz modyfikowane CaCO₃, można zauważyć,

że włókniny z PLA zawierające w warstwach wierzchnich CaCO_3 wykazują lepszą tendencję adsorpcji niż włókniny z $\text{PBS} + \text{CaCO}_3$. Najgorszymi właściwościami sorpcyjnymi charakteryzuje się układ $\text{PBS} + 5\% \text{CaCO}_3$ (zawartość fosforu 13000 mg/kg), natomiast najlepszymi $\text{PLA} + 15\% \text{CaCO}_3$ (ilość zaadsorbowanego fosforu równa 31000 mg/kg).



Rys. 4.51 Zawartość fosforu w włókninach igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Polonite®

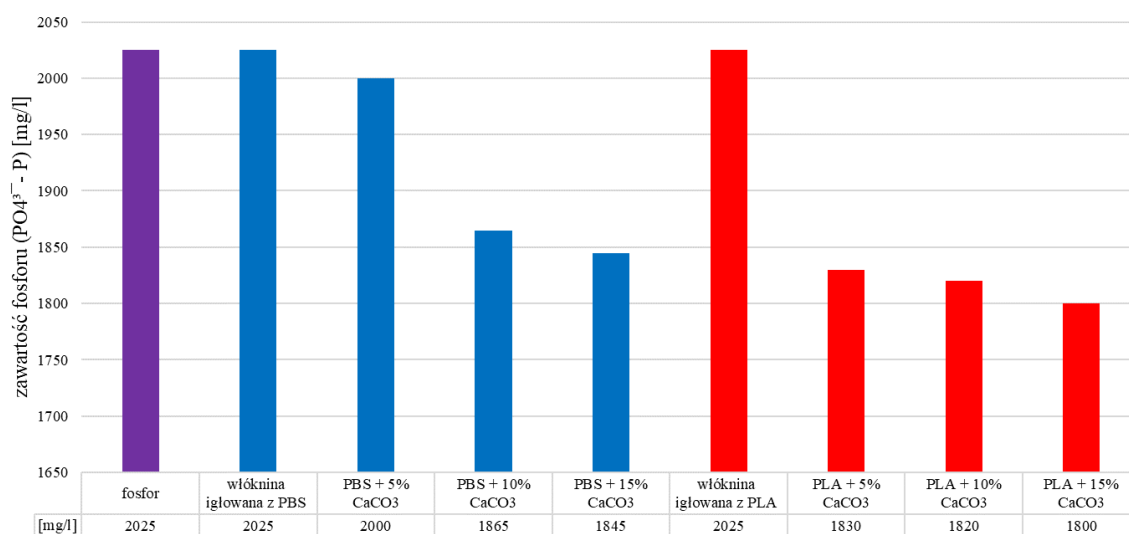
Źródło: Opracowanie własne

Analizując natomiast wykres (Rys. 4.51) gdzie zastosowano Polonite® jako środek adsorbujący jony fosforu, widoczna jest dość duża zmiana dla włókien $\text{PBS} + \text{Polonite}^\circledast$, które adsorbują znacznie więcej jonów fosforanowych, niż włókniny $\text{PBS} + \text{CaCO}_3$. Porównując natomiast materiały filtracyjne $\text{PLA} + \text{Polonite}^\circledast$ oraz $\text{PBS} + \text{Polonite}^\circledast$ widzimy, że dla układu $\text{PBS} + \text{Polonite}^\circledast$ proces adsorpcji przebiega w sposób liniowy względem zawartości modyfikatora w zakresie do 15% i że układ $\text{PBS} + 15\% \text{Polonite}^\circledast$ posiada porównywalne właściwości adsorpcyjne co układ $\text{PLA} + 15\% \text{Polonite}^\circledast$. Dla obu tych układów zawartość zaadsorbowanego fosforu wynosi 23000 mg/kg.

4.2.4. Badanie zawartości jonów fosforu w wodnym roztworze – test kuwetowy fosforanu LCK 350

W celu zbadania ilości pozostałych jonów fosforu w wodnych roztworach, w których znajdowały się przez 24 godziny zmodyfikowane włókniny, roztwory te poddano analizie wykorzystując test kuwetowy fosforanu LCK 350 (2,0 – 20,0 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$) firmy Hach Lange (Niemcy) z wykorzystaniem spektrofotometru DR 3900 firmy Hach Lange

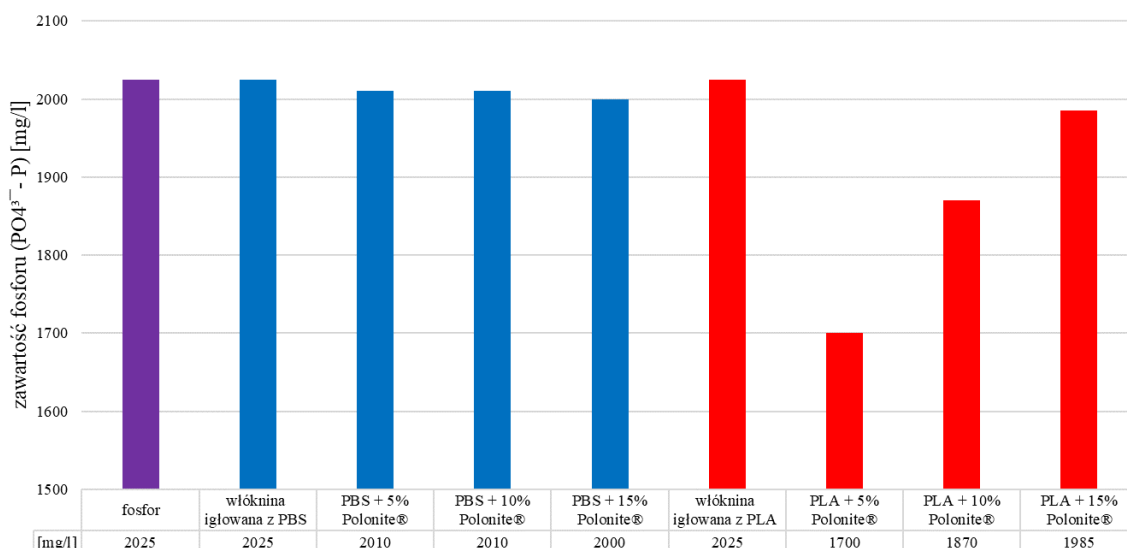
(Niemcy). Przed umieszczeniem próbek do spektrofotometru zostały one poddane 50-krotnemu rozcieńczeniu w celu zmniejszenia stężenia badanych roztworów. Otrzymane i przeliczone wyniki przedstawiono za pomocą poniższych wykresów (Rys. 4.52 – 4.53).



Rys. 4.52 Zawartość fosforu w roztworach po 24 godz. oddziaływania włóknin igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych CaCO_3

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższy wykres (Rys. 4.52) widzimy, że włókniny nie poddane modyfikacji nie posiadają właściwości adsorpcyjnych jonów fosforanowych. Zawartość w obu przypadkach (dla włókniny PLA i PBS) nie ulega zmianie i wynosi 2025 mg/l, czyli dokładnie tyle samo, ile wynosi dla roztworu (fosfor), w którym nie było umieszczonej próbki włókniny. Natomiast w momencie zastosowania włóknin posiadających na swojej powierzchni adsorbent (CaCO_3) zawartość fosforu w roztworze ulega obniżeniu. Dla PBS + 5% CaCO_3 obniżenie to jest niewielkie i wynosi tylko 25 mg/l natomiast już dla PBS + 15% CaCO_3 180 mg/l. Porównując włókniny PLA z PBS + adsorbenty, za pomocą wykresu możemy zauważyć, że te pierwsze cechują się lepszymi właściwościami adsorpcyjnymi i dla PLA + 5% CaCO_3 widzimy większy spadek fosforu (195 mg/l) niż dla PBS + 15% CaCO_3 . Dodatkowo można zauważyć, że spadek zawartości fosforu dla włóknin PLA postępuje w sposób liniowy.



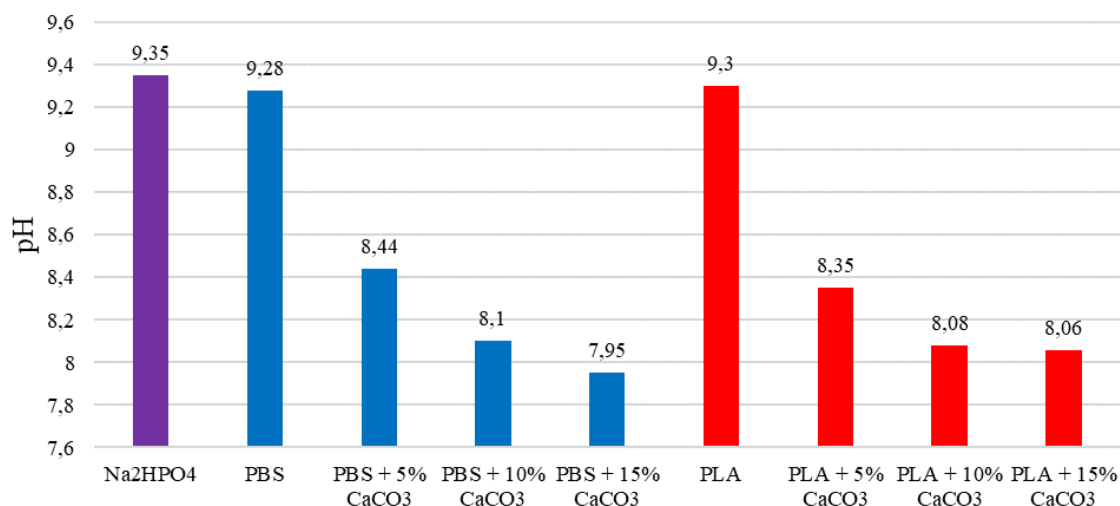
Rys. 4.53 Zawartość fosforu w roztworach po 24 godz. oddziaływania włókien igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Polonite®

Źródło: Opracowanie własne

Obserwując powyższy wykres (Rys. 4.53) zastosowanych układów adsorpcyjnych widać, że Polonite® naniesiony na włókna z PBS wykazuje słabsze właściwości pochłaniania fosforu, niż CaCO₃. Najlepszymi właściwościami cechuje się układ PLA + 5% Polonite®, który obniża zawartość fosforu w roztworze o 325 mg/l. Widać również, że w przeciwieństwie do układów PLA + CaCO₃, układ PLA + Polonite® wraz z zwiększeniem zawartości adsorbentu, nie powoduje zmniejszenia zawartości fosforu w badanym medium.

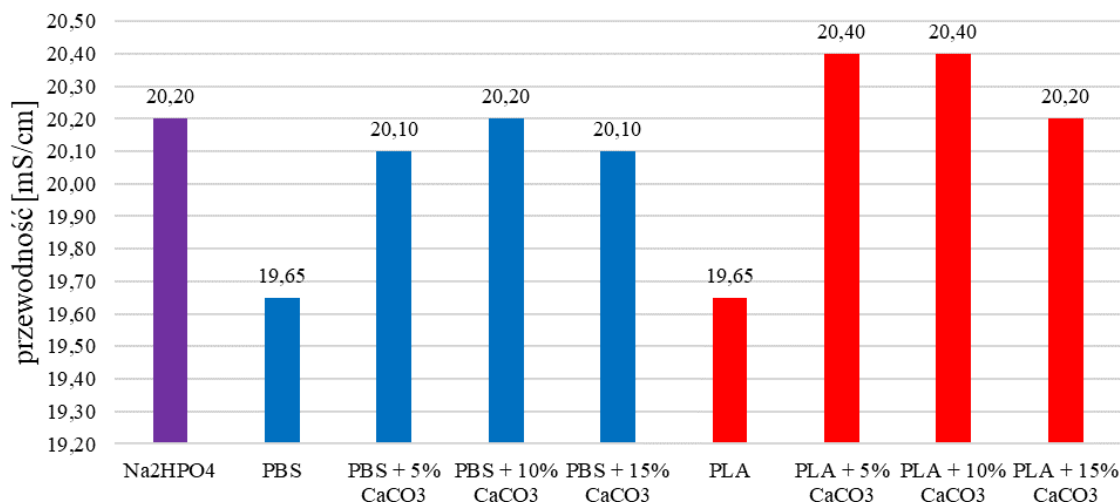
4.2.5. Badania pH oraz przewodności wodnych ekstraktów po procesie adsorpcji jonów fosforu

W celu określenia wpływu włókien igłowanych oraz sorbentów naniesionych na ich strukturę na zmianę pH i przewodności wodnych roztworów przeprowadzono badania pH oraz przewodności medium zawierającym 1% Na₂HPO₄. Włókna były zanurzone w roztworach przez 24 godziny a wyniki badań przedstawiono za pomocą poniższych wykresów (Rys. 4.54 – 4.57).



Rys. 4.54 pH roztworów po 24 godz. oddziaływania włóknin igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych CaCO₃

Źródło: Opracowanie własne

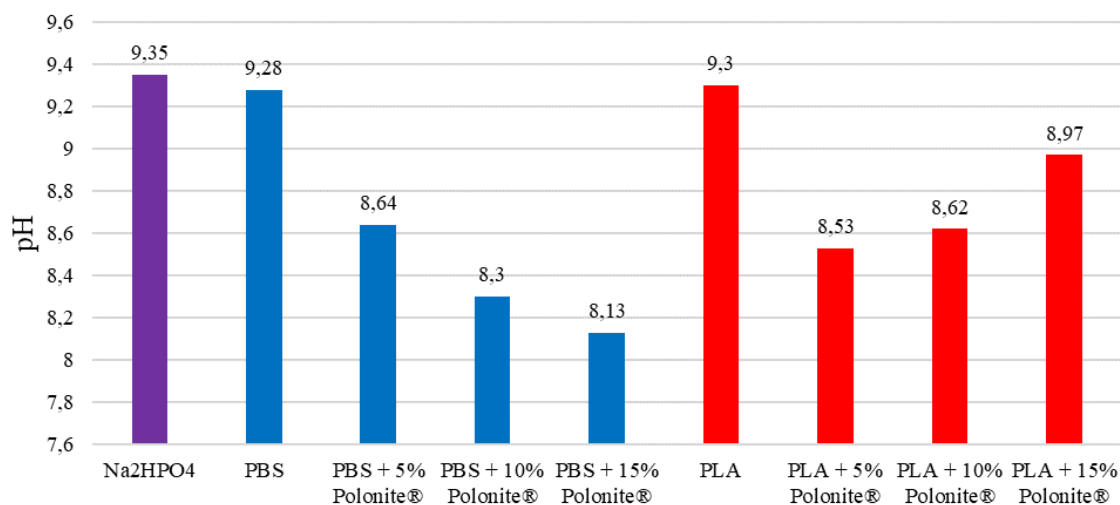


Rys. 4.55 Przewodność roztworów po 24 godz. oddziaływania włóknin igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych CaCO₃

Źródło: Opracowanie własne

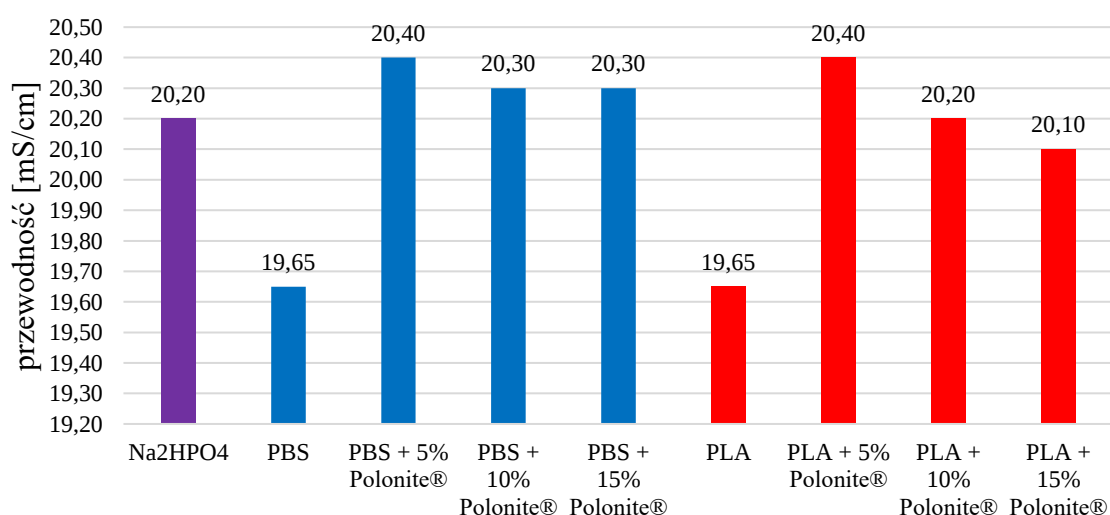
Obserwując powyższe wykresy (Rys. 4.54 – 4.55) widzimy, że niemodyfikowane włókniny znacząco nie oddziałują na charakter chemiczny badanych roztworów. Roztwór Na₂HPO₄ charakteryzuje się pH na poziomie 9,35, natomiast włókniny (PLA i PBS), które były w nim zanurzone na 24 godziny delikatnie obniżają jego pH. Dopiero, gdy włókniny zmodyfikowane (sorwent CaCO₃) zostały umieszczone na ten sam czas w roztworze, to spowodowały obniżenie jego pH i wraz z większym udziałem modyfikatora ten spadek pH się pogłębia. Natomiast odmienną sytuację widzimy dla przewodności, gdzie obie włókniny zmniejszyły przewodność roztworu o identyczną wartość 0,55 mS/cm,

lecz nie widzimy lub widzimy delikatną zmianę przewodności roztworów, w których znajdowały się włókniny z sorbentem.



Rys. 4.56 pH roztworów po 24 godz. oddziaływania włóknin igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Polonite®

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 4.57 Przewodność roztworów po 24 godz. oddziaływania włóknin igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Polonite®

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższe wykresy (Rys. 4.56 – 4.57) przedstawiające wpływ niemodyfikowanych i modyfikowanych Polonite® struktur włóknistych na pH i przewodność wodnego roztworu Na₂HPO₄, możemy zaobserwować, że włókniny z PBS posiadające na swojej powierzchni przetworzoną opokę, również obniżają pH roztworu, które dla PBS + 15% Polonite® spada do 8,13 i nieznacznie podnoszą jego przewodność z 20,20 mS/cm do 20,30 mS/cm. Widać również, że włóknina PLA w podobny sposób oddziałuje, tylko z tą różnicą, że wraz ze wzrostem zawartości sorbentu (PLA + 15%

Polonite®) pH przestaje maleć a zaczyna powoli rosnąć, a przewodność spadać (z 20,20 mS/cm do 20,10 mS/cm).

4.2.6. Analiza trwałości sorbentów adsorbujących jony fosforu na strukturze otrzymanych włóknin – wodna ekstrakcja

Ostatnim badaniem jakiego były poddane wytworzone układy filtrujące wodę z jonów fosforu, była ich ekstrakcja w celu potwierdzenia, czy dany sorbent zostaje trwale przyłączony do włókniny igłowanej z PLA oraz PBS. W tym celu badane próbki poddano całkowitemu wysuszeniu stosując suszarkę próżniową SPU 200 firmy Zakład Usług Technicznych Colector (Polska), zważono, a następnie próbki zanurzono na 24 godziny w wodzie, umieszczając zlewki na wytrząsarce laboratoryjnej typu WU-4. Po 24 godzinach próbki ponownie poddano całkowitemu wysuszeniu i zważono. Wyniki umieszczono w poniższej tabeli (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 Ubytek masowy włóknin igłowanych z PLA i PBS modyfikowanych CaCO_3 oraz Polonite® po 24 godz. zanurzenia w wodzie

rodzaj próbki	masa próbki kontrolnej [g]	masa próbki po 24 godz. [g]	ubytek masowy [g]	ubytek procentowy [%]
włóknina igłowana z PLA	2,3164	2,3084	0,0080	0,35
PLA + 5% CaCO_3	2,3088	2,1854	0,1234	5,34
PLA + 10% CaCO_3	2,4879	2,2571	0,2308	9,28
PLA + 15% CaCO_3	2,7774	2,3968	0,3806	13,70
PLA + 5% Polonite®	2,5933	2,4956	0,0977	3,77
PLA + 10% Polonite®	1,6759	1,5346	0,1413	8,43
PLA + 15% Polonite®	1,7593	1,5785	0,1808	10,28
włóknina igłowana z PBS	2,0289	2,011	0,0179	0,88
PBS + 5% CaCO_3	2,0338	1,9256	0,1082	5,32
PBS + 10% CaCO_3	2,1981	1,9538	0,2443	11,11
PBS + 15% CaCO_3	2,3282	2,0087	0,3195	13,72
PBS + 5% Polonite®	1,7925	1,7271	0,0654	3,65
PBS + 10% Polonite®	2,5129	2,3368	0,1761	7,01
PBS + 15% Polonite®	2,3961	2,0558	0,3402	14,20

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższą tabelę (Tabela 4.1) widzimy, że naniesione sorbenty podczas prowadzenia procesu ekstrakcji, są częściowo usuwane. W zależności od ilości naniesionego adsorbentu wypłukiwanie waha się od 3,65% (PBS + 5% Polonite®) do 14,20% (PBS + 15% Polonite®). Widzimy również, że niemodyfikowane włókny PLA i PBS również tracą na swojej masie przez odłączanie się niezwiązanych włókien od struktury włókna. (niezwiązane włókna można zaobserwować w Rozdziale 2.1.3.6.). Na podstawie przeprowadzonych wstępnych badań możemy jednak stwierdzić, że mimo ubytków mas, analizowane włókny zachowują swoje właściwości sorpcyjne, co może świadczyć, że głównymi materiałami, które migrują z włókna podczas ekstrakcji są niezwiązane włókna, które można zaobserwować na obrazach mikroskopii optycznej.

5. Nadanie włókninom igłowanym właściwości adsorpcyjnych – sorpcja jonów amonowych

5.1. Zastosowane materiały oraz opis modyfikacji włóknin filtracyjnych

Kolejnym celem niniejszego doktoratu było zmodyfikowanie otrzymanych włóknin igłowanych, aby nadać im właściwości adsorpcyjne przez odpowiedni dobór sorbentów oraz ich stężeń. Substancją, którą wykonane filtry powinny usuwać ze środowiska wodnego jest amoniak, który występuje w wodzie w postaci niezjonizowanej (NH_3) lub jako jony amonowe (NH_4^+) [270]. Realizując ten cel pracy wykorzystano następujące materiały:

- włóknina z polilaktydu o masie powierzchniowej 218 g/m²;
- włóknina z poli(bursztynian) butylenu o masie powierzchniowej 204 g/m²;
- kwas akrylowy – środek wiążący;
- 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon – fotoinicjator;
- triakrylan pentaerytrytolu – środek sieciujący;
- tlenek glinu – Al_2O_3 firmy Sigma-Aldrich (USA) – modyfikator – charakteryzujący się rozmiarem cząstek <50 nm, $M_n=101,96$ g/mol;
- bentonit – CLOISITE – 116 firmy BYK-Chemie GmbH (Niemcy) – modyfikator – charakteryzujący się rozmiarem cząstek <15 μm , $d=2,8$ g/cm³.

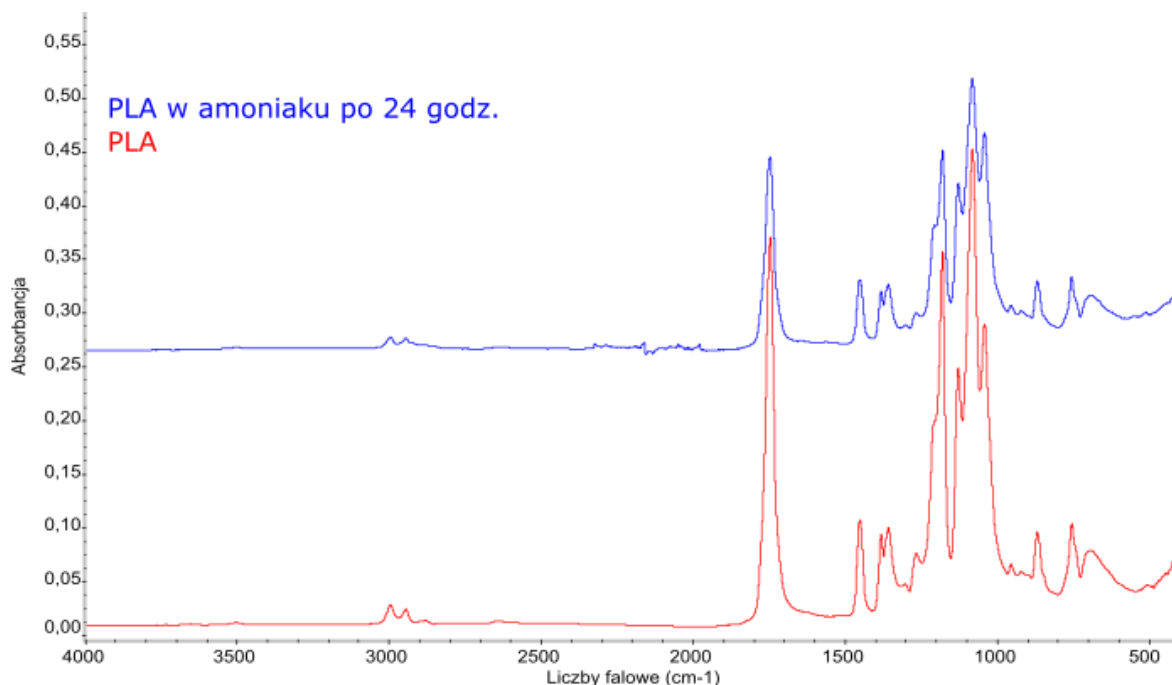
Proces otrzymania włóknin o właściwościach adsorpcyjnych polegał na wycięciu arkuszy włóknin ze wstęgi włókniny oraz zważeniu ich w celu dobrania odpowiedniej ilości związków modyfikujących. Kolejnym etapem było przygotowanie roztworów na zasadzie osobnego wymieszania Al_2O_3 oraz bentonitu (5%, 10%, 15% względem masy modyfikowanej włókniny). Przygotowując roztwory postępowano w identyczny sposób jak opisano w Rozdziale 4 dotyczącym otrzymania włóknin igłowanych o właściwościach adsorpcyjnych – sorpcja jonów fosforanowych. Kolejnym krokiem było umieszczenie zmodyfikowanych włóknin do butelek, w których znajdowało się po 200 ml 0.1%-ego wodnego roztworu amoniaku (NH_3 25% cz.d.a., masa molowa 35,04 g/mol, firmy Chempur (Polska)). Próbkę pozostawiono na 24 godzinne mieszanie, do którego wykorzystano wstrząsarkę laboratoryjną, a następnie poddano je analizie w celu potwierdzenia nadania właściwości adsorpcyjnych względem jonów amonowych. Badania te przeprowadzono na wodnym roztworze NH_4OH , stosując badania oznaczania zawartości azotu amonowego w wodzie oraz dokonano pomiaru przewodności i pH wodnego ekstraktu. Zanim próbki

umieszczono w roztworze amoniaku poddano je również badaniom skaningowej mikroskopii elektronowej SEM z przystawką EDS oraz spektroskopii w podczerwieni FT-IR ATR w celu potwierdzenia obecności modyfikatorów.

5.2. Badania właściwości fizyko-chemicznych zmodyfikowanych włókien igłowanych

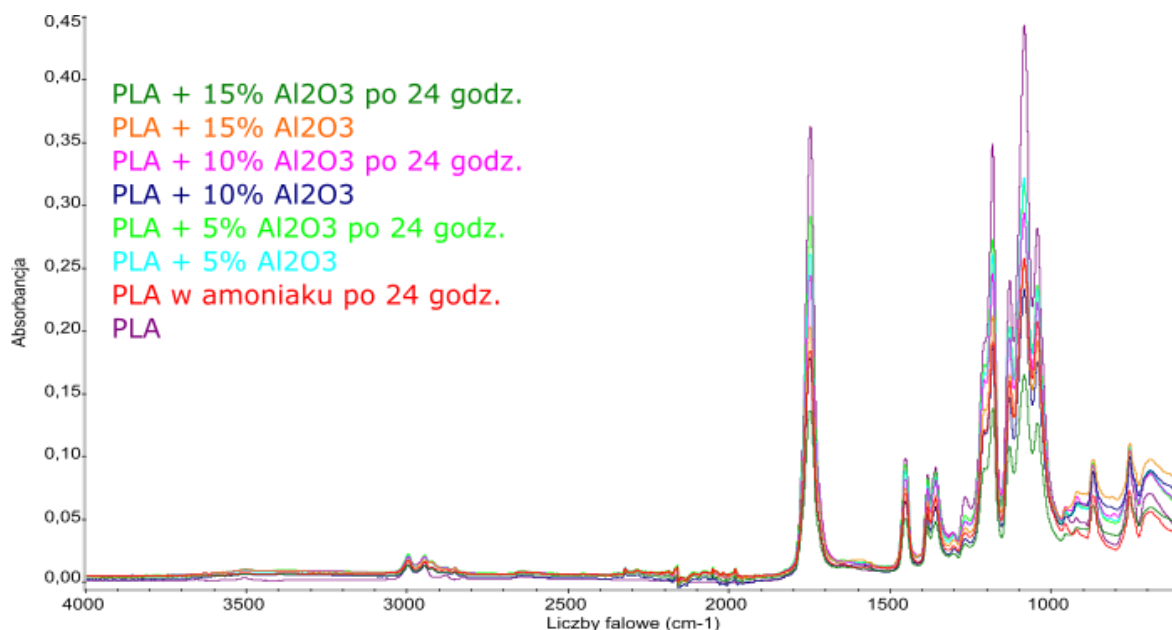
5.2.1. Analiza struktury chemicznej zmodyfikowanych włókien igłowanych – spektroskopia w podczerwieni (FT-IR ATR)

Analizie poddano niemodyfikowane włókniyny PLA i PBS oraz modyfikowane tlenkiem glinu oraz bentonitem, w celu potwierdzenia ich właściwości adsorpcyjnych względem jonów amonowych. Badania dokonano na podstawie analizy zmian w widmach spektrofotometrii w podczerwieni FT-IR ATR. Ze względu na potrzebę badania szerszego pasma widm niż standardowo wykonywane w laboratoriach naukowych, wykorzystano ten sam spektrofotometr co przedstawiony w rozdziale dotyczącym nadania właściwości adsorpcyjnych jonów fosforanowych. Badania prowadzono w zakresie od 4000 do 400 cm^{-1} przy rozdzielczości 4 cm^{-1} i liczbie skanów 32. Widma FT-IR ATR badanych włókien obrazują poniższe widma (Rys. 5.1 – 5.9).



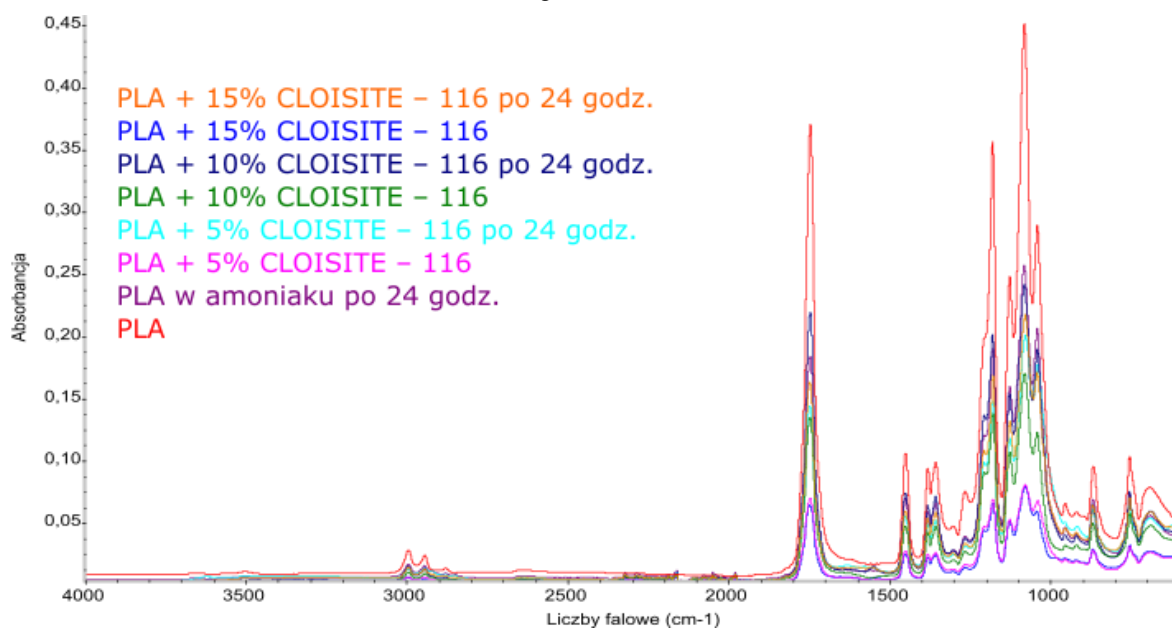
Rys. 5.1 Widma FT-IR ATR wpływu amoniaku na włókninę PLA przez 24 godziny

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 5.2 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów amonowych przez zmodyfikowane włókniiny igłowane PLA tlenkiem glinu (Al₂O₃)

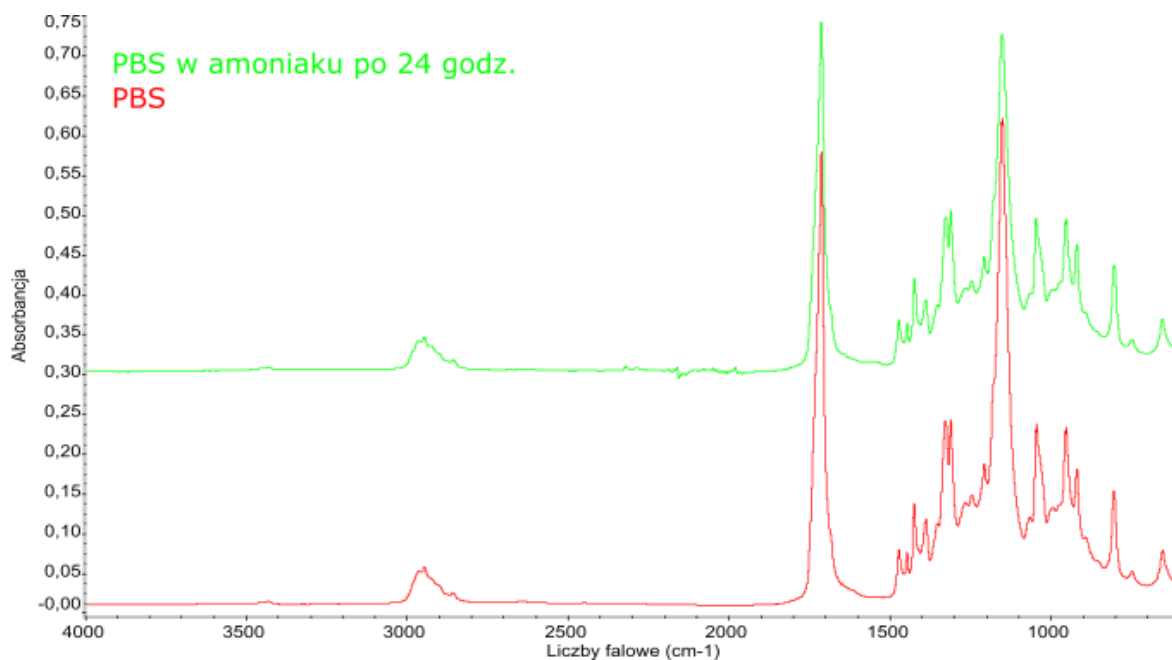
Źródło: Opracowanie własne



Rys. 5.3 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókniiny igłowane PLA Cloisite – 116

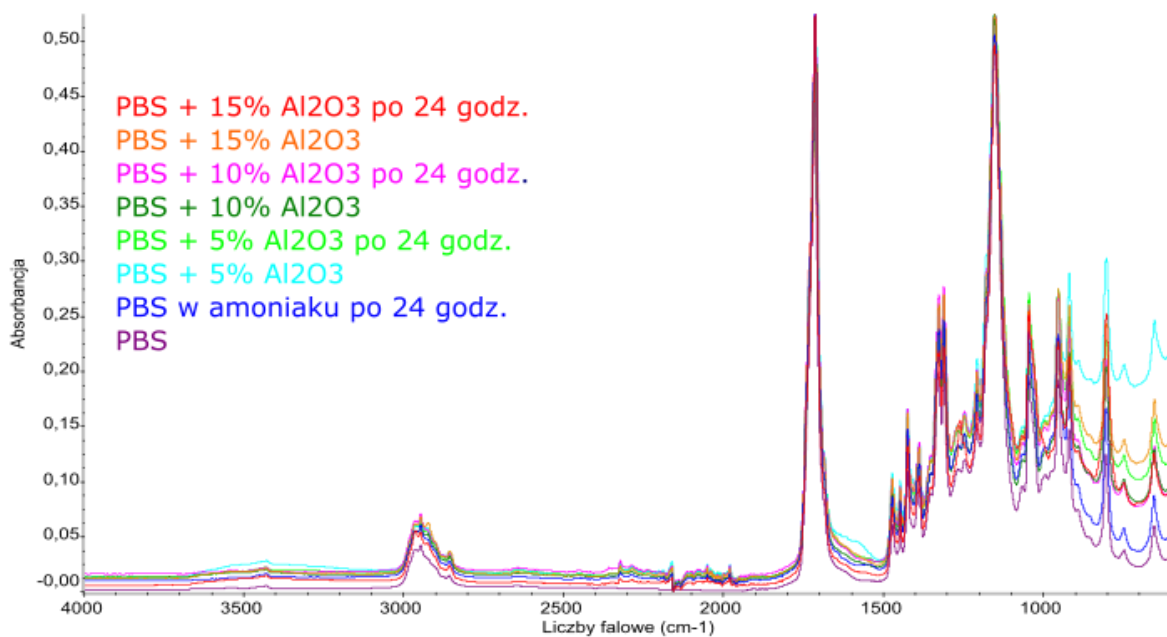
Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższe widma (Rys. 5.1 – 5.3) cm^{-1} nie jest dostrzegane oddziaływanie amoniaku na włókninę PLA. Również zanurzenie włókniin posiadających na swojej powierzchni adsorbenty (Al₂O₃ oraz CLOISITE – 116) w tym medium (amoniak) nie powoduje znaczącej zmiany ich struktur chemicznych potwierdzonych zmianą w widmach FT-IR ATR.



Rys. 5.4 Widma FT-IR ATR wpływu amoniaku na włókninę PBS przez 24 godziny

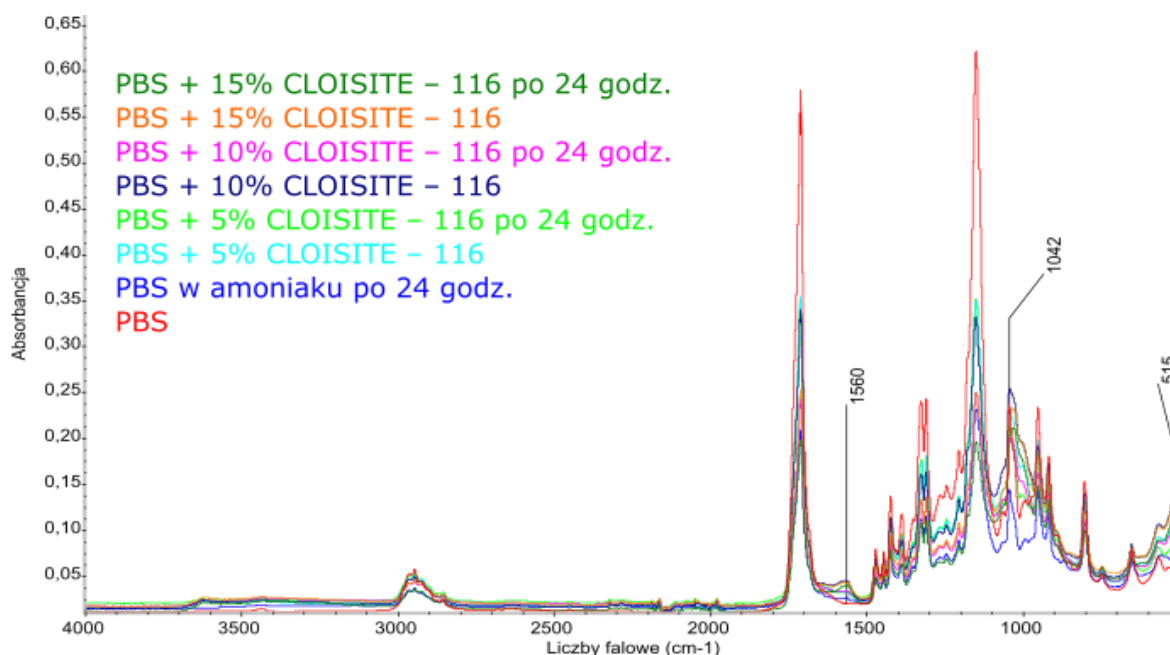
Źródło: Opracowanie własne



Rys. 5.5 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów amonowych przez zmodyfikowane włókniny igłowane PLA tlenkiem glinu (Al_2O_3)

Źródło: Opracowanie własne

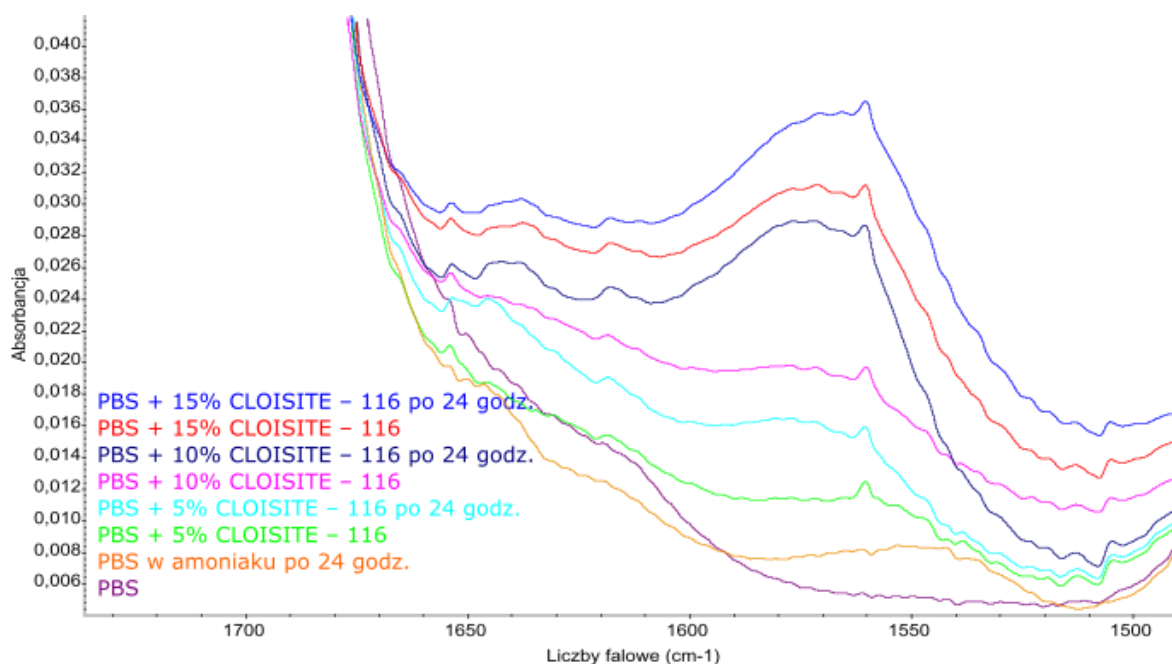
Podobnie jak dla włókien z PLA, również na powyższych widmach FT-IR ATR (Rys. 5.4 – 5.5) nie widać wpływu oddziaływania amoniaku po 24 godzinach, na strukturę chemiczną niezmodyfikowanej włókniny oraz włókniny PBS na które naniesiono tlenek glinu.



Rys. 5.6 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókny igławane PLA Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne

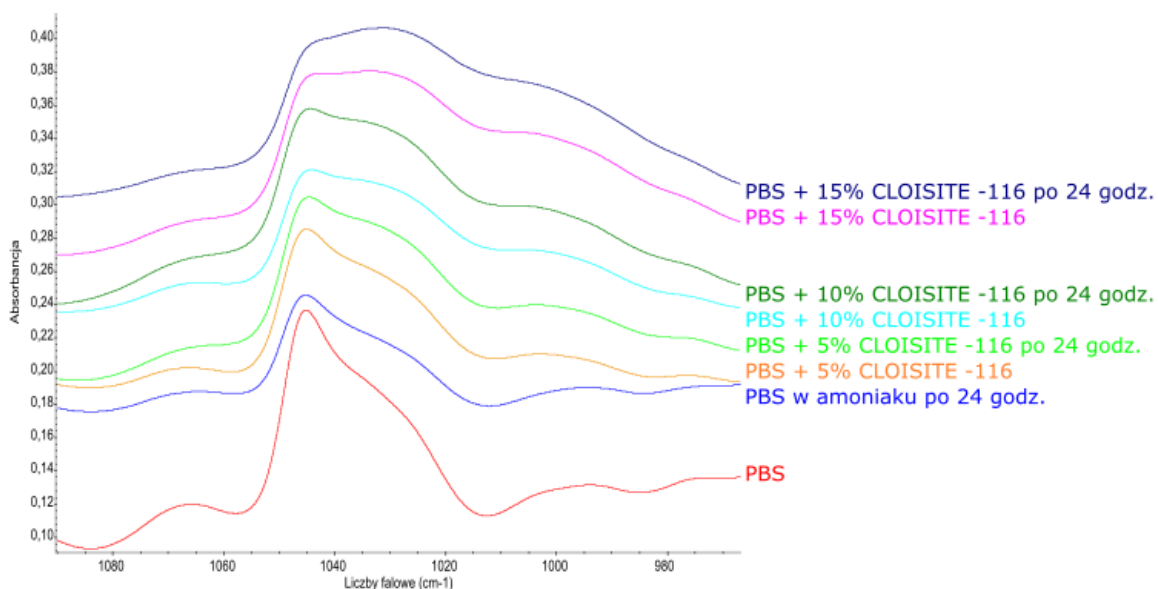
Na powyższym zbiorczym rysunku przedstawiającym widma FT-IR ATR (Rys. 5.6) widoczny jest wpływ użytego bentonitu na strukturę chemiczną matrycy polimeru włókien PBS. Wpływ ten objawia się wzrostem intensywności pasma w zakresie $1700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$. Dodatkowo na załączonych widmach FTIR widać wzrost intensywności przy maksimum piku 1042 cm^{-1} oraz pojawienie się dodatkowego piku przy maksimum 515 cm^{-1} . W celu analizy wpływu Cloisite-116 na strukturę chemiczną włókien PBS w włókninie oraz potwierdzenia jego właściwości adsorpcyjnych względem jonów amonowych dokonano dokładniejszej analizy w zakresie $1650 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, $1080 - 960 \text{ cm}^{-1}$ oraz $540 - 490 \text{ cm}^{-1}$, która została pokazana za pomocą poniższych widm (Rys. 5.7 – 5.9).



Rys. 5.7 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów amonowych przez zmodyfikowane włókniyny igłowane PBS Cloisite – 116 w zakresie pasm 1750 – 1500 cm⁻¹

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższe widma FTIR (Rys. 5.7) można zaobserwować, że wraz zwiększającą się ilością naniesionego adsorbentu (Cloisite - 116) zauważalny jest jego wpływ na zmiany struktury chemicznej włókien PBS. Wpływ ten jest widoczny wzrostem intensywności analizowanych pasm w zakresie 1600 – 1520 cm⁻¹.

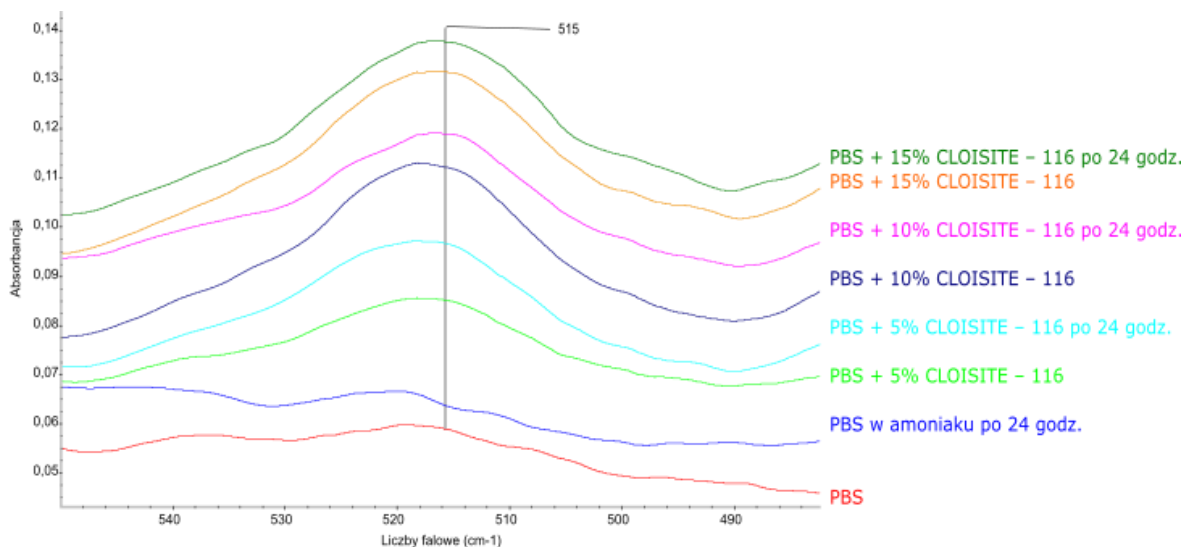


Rys. 5.8 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów amonowych przez zmodyfikowane włókniyny igłowane PBS Cloisite – 116 w zakresie pasm 1080 – 960 cm⁻¹

Źródło: Opracowanie własne

Na załączonym spektrogramie (Rys. 5.8) widoczne jest pasmo dla włókniyny PBS o maksimum przy długości fali równej 1045 cm⁻¹ pochodzące od drań rozciągających

v(C-O). Analizując widma FT-IR ATR włókien PBS, na które naniesiono bentonit zauważalny jest jego wpływ na strukturę chemiczną tychże włókien. Objawia się to tym, iż pasmo przy maksimum 1045 cm^{-1} po naniesieniu Cloisite – 116 wraz ze wzrostem ilości naniesionego modyfikatora zaczyna tworzyć rozszerzone pasmo.



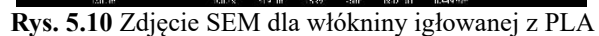
Rys. 5.9 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókna igłowane PBS Cloisite – 116 w zakresie pasm $550 - 490\text{ cm}^{-1}$

Źródło: Opracowanie własne

Dokonując analizy widma FTIR ATR w zakresie $540 - 490\text{ cm}^{-1}$ (Rys. 5.9) widać wpływ obecności sorbentu. Zmiana ta jest widoczna poprzez pojawienie się dodatkowego pików o wartości 515 cm^{-1} i widoczny jest wyłącznie dla włókien z sorbentem. Pik ten jest charakterystyczny dla wiązania drgającego zginającego Al-O-Si [571].

5.2.2. Analiza morfologii struktury powierzchniowej otrzymanych adsorbentów jonów amonowych - skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM-EDS)

Za pomocą mikroskopu elektronowego z mikroanalizą EDS zbadano morfologię struktury powierzchniowej otrzymanych i zmodyfikowanych włókien w celu pierwiastkowego oznaczenia sorbentów oraz ich rozłożenia na strukturze włókien. Obserwację prowadzono w próżni oraz przy dwóch powiększeniach. SEM przy powiększeniu 1000x, a EDS przy powiększeniu równym 500x. Zdjęcie z prowadzonych obserwacji przedstawiono poniżej (Rys. 5.10 – 5.45).



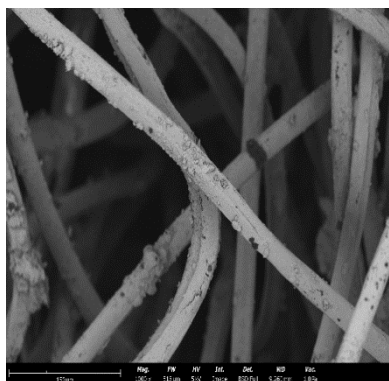
This SEM image shows a dense, interwoven mesh of polyimide fibers. The fibers are light-colored and have a slightly irregular, textured surface. They are arranged in a crisscross pattern, creating a fine grid-like structure. The background is dark, providing high contrast for the fibers.



Figure 1 shows a scanning electron micrograph (SEM) of a dense network of nanofibers. The fibers are highly entangled and appear to have a rough, textured surface. A scale bar at the bottom left indicates 100 μm. Below the image is a table of elemental analysis data.

Mag.	FW	HV	JIS	INC.	MS	ENC.
10.0kV	15.0mm	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0

Źródło: Opracowanie własne

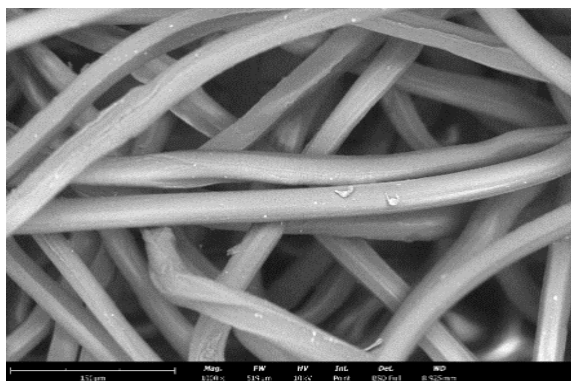


Mag. 700x FW 11.4 μm HV 5.0 JVC 10.0 kV 5.50 μm PAS 1.0 μm

100 μm

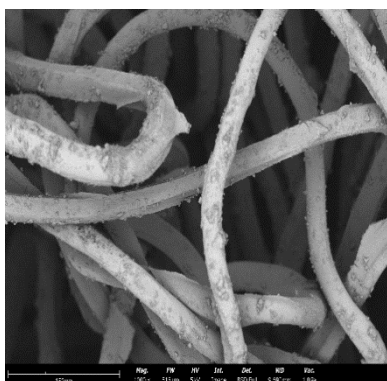
SEM image showing a cross-section of a plant stem. The image displays numerous vascular bundles arranged in a ring. Each bundle consists of a central xylem region surrounded by a phloem region. The xylem vessels are large and circular, while the phloem is composed of smaller, more elongated cells. The overall structure is dense and organized.

Źródło: Opracowanie własne



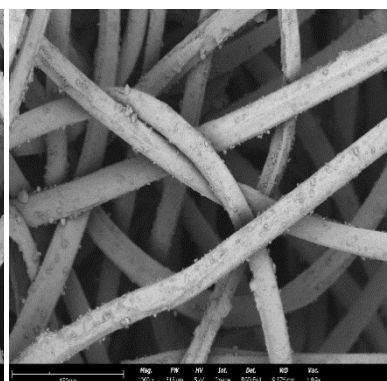
Rys. 5.17 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS

Źródło: Opracowanie własne



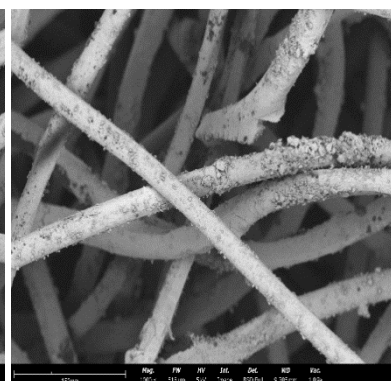
Rys. 5.18 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS z 5% Al_2O_3

Źródło: Opracowanie własne



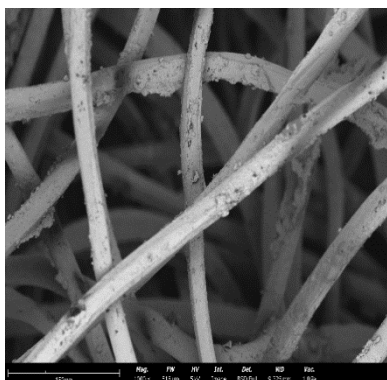
Rys. 5.19 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS z 10% Al_2O_3

Źródło: Opracowanie własne



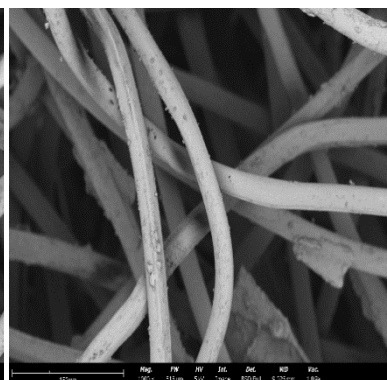
Rys. 5.20 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Al_2O_3

Źródło: Opracowanie własne



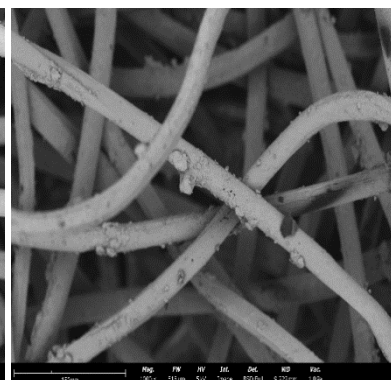
Rys. 5.21 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS z 5% Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne



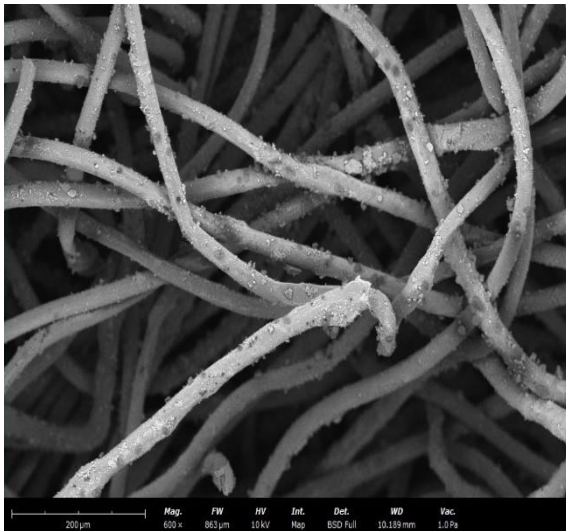
Rys. 5.22 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS z 10% Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 5.23 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne



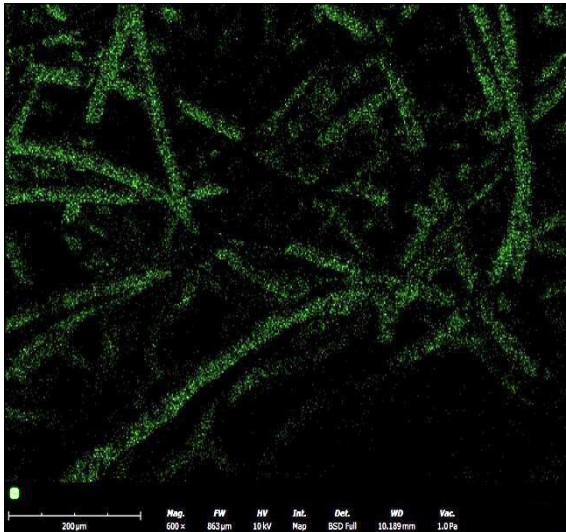
Rys. 5.24 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Al_2O_3

Źródło: Opracowanie własne



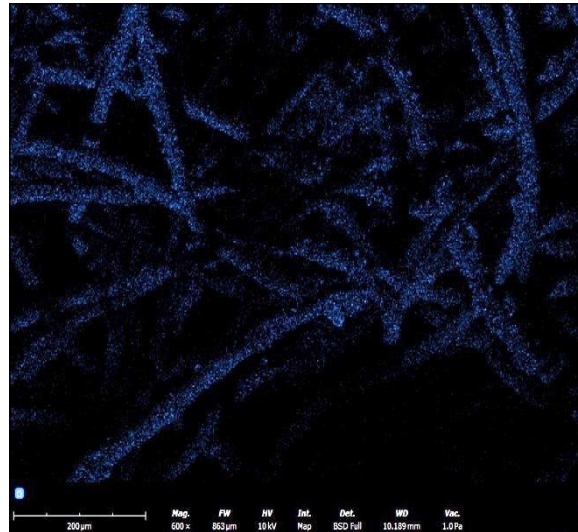
Rys. 5.25 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Al) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Al_2O_3

Źródło: Opracowanie własne



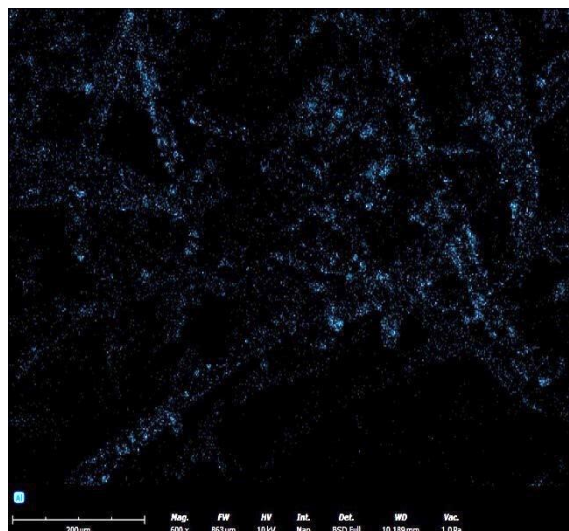
Rys. 5.26 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Al_2O_3

Źródło: Opracowanie własne



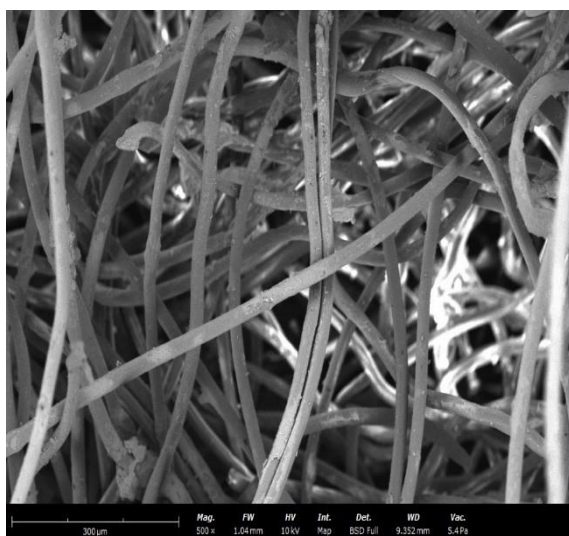
Rys. 5.27 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Al_2O_3

Źródło: Opracowanie własne



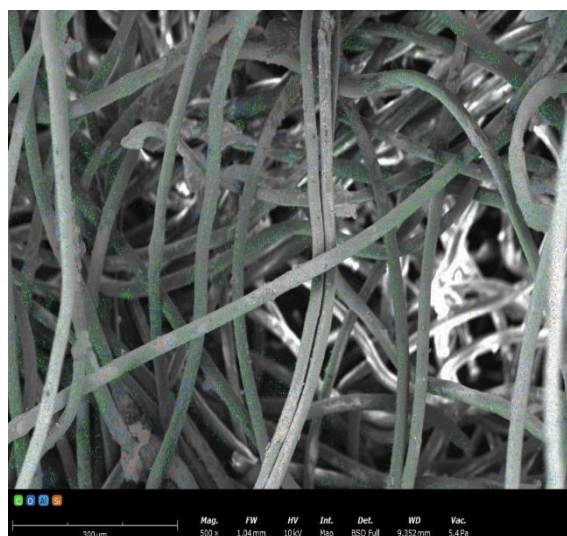
Rys. 5.28 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym glinem (Al) dla włókniny igławanej z PLA z 15% Al_2O_3

Źródło: Opracowanie własne



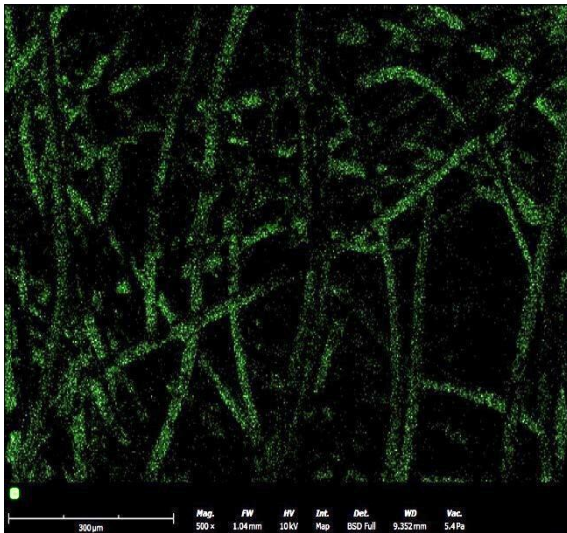
Rys. 5.29 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igławanej z PLA z 15% Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 5.30 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Al, Si) dla włókniny igławanej z PLA z 15% Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne



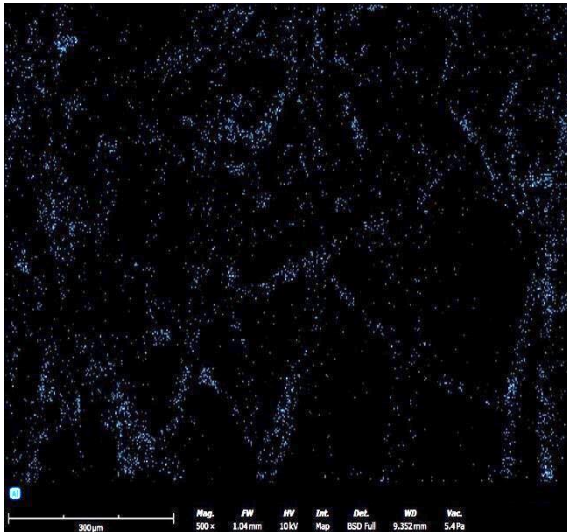
Rys. 5.31 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne



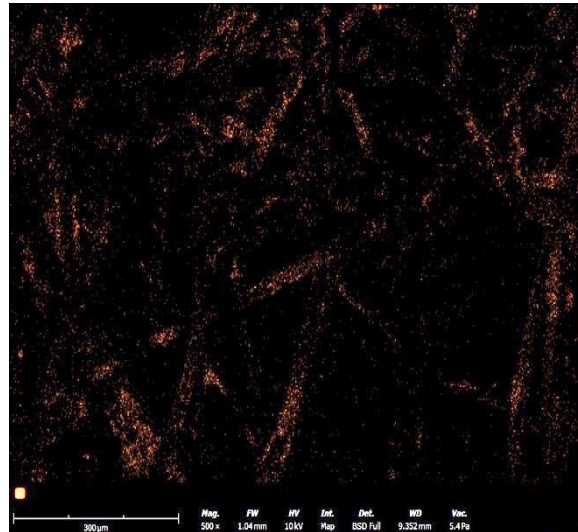
Rys. 5.32 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne



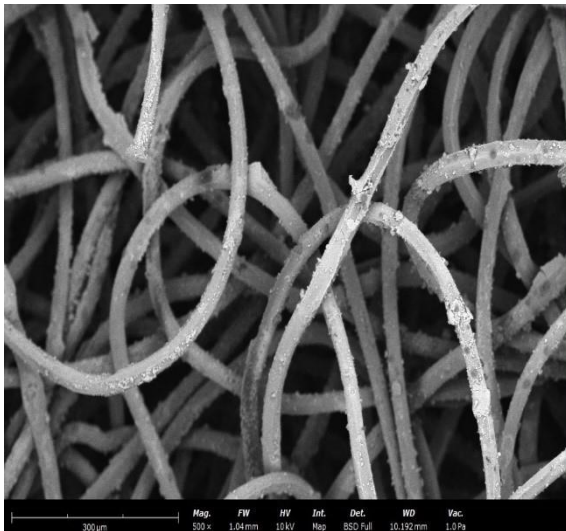
Rys. 5.33 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym glinem (Al) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne



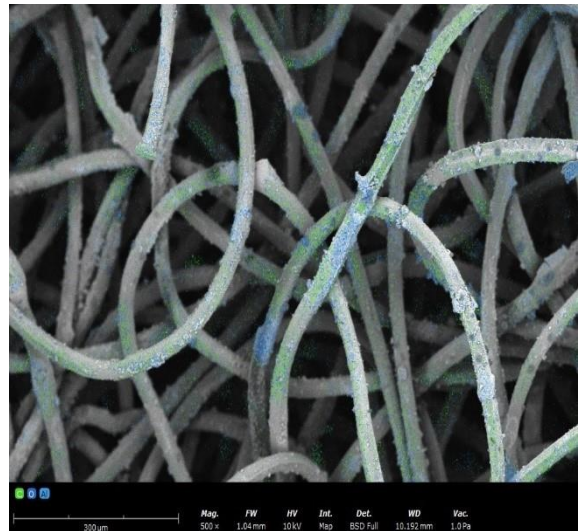
Rys. 5.34 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym krzemem (Si) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne



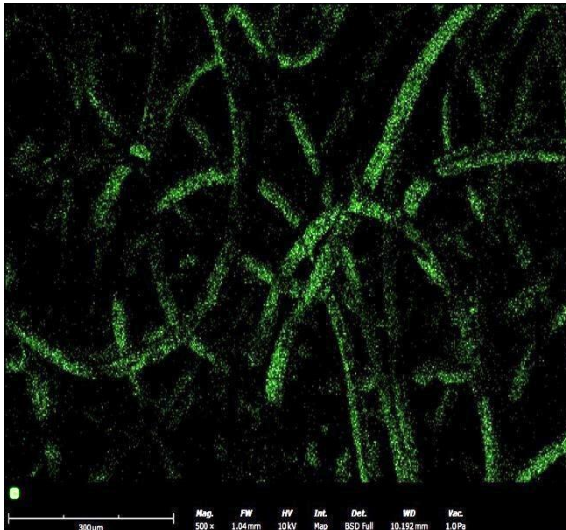
Rys. 5.35 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Al_2O_3

Źródło: Opracowanie własne



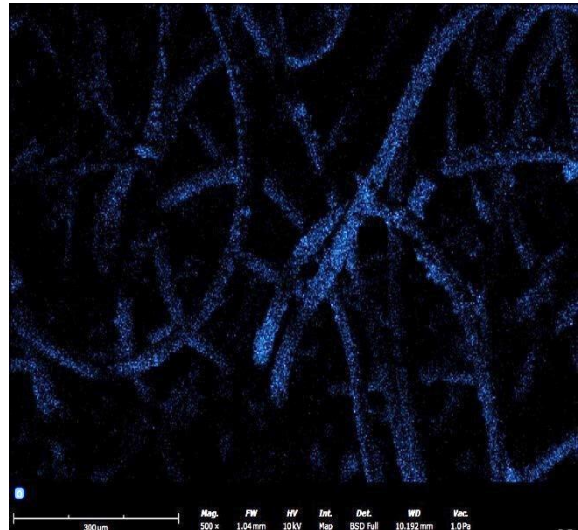
Rys. 5.36 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Al) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Al_2O_3

Źródło: Opracowanie własne



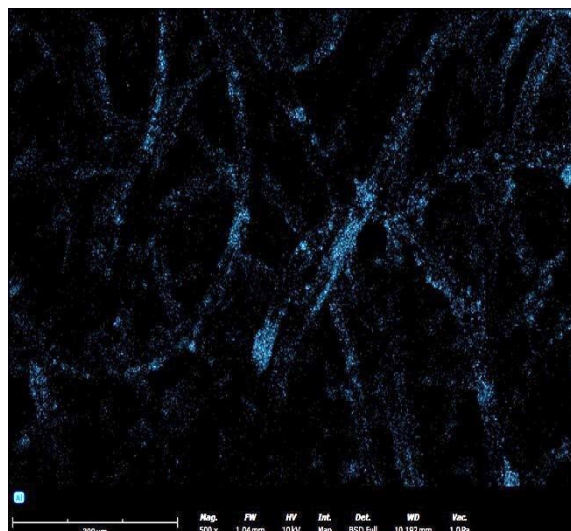
Rys. 5.37 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Al_2O_3

Źródło: Opracowanie własne



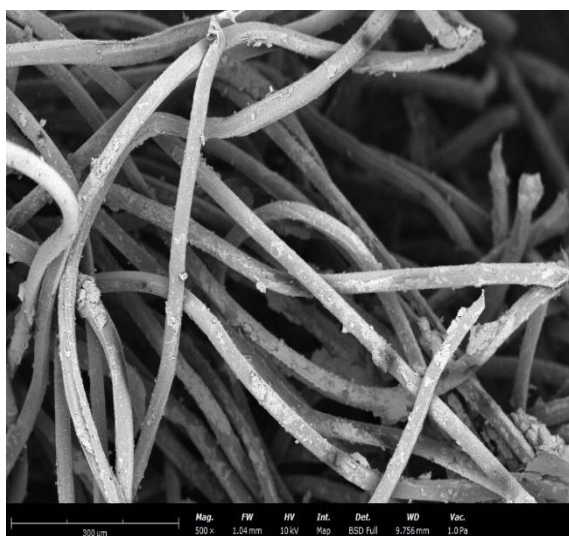
Rys. 5.38 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Al_2O_3

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 5.39 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym glinem (Al) dla włókniny igławanej z PBS z 15% Al_2O_3

Źródło: Opracowanie własne



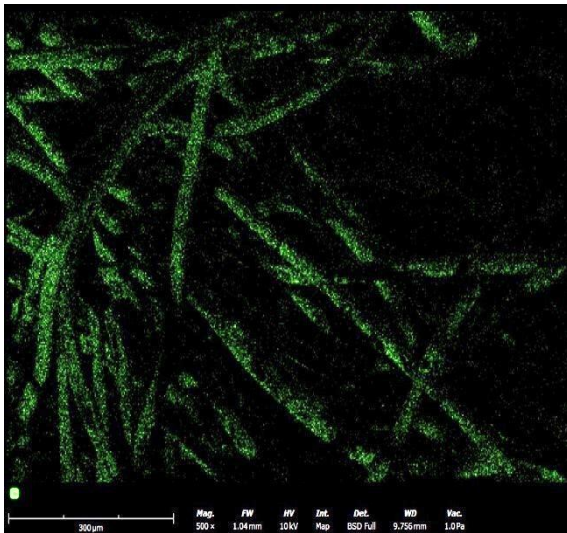
Rys. 5.40 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igławanej z PBS z 15% Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne



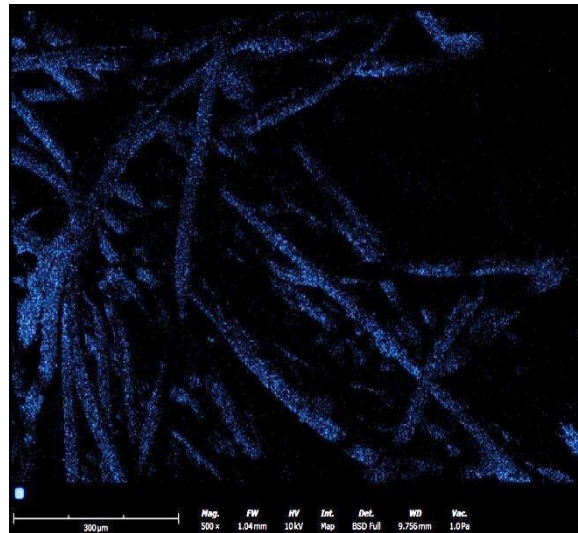
Rys. 5.41 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Al, Si) dla włókniny igławanej z PBS z 15% Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne



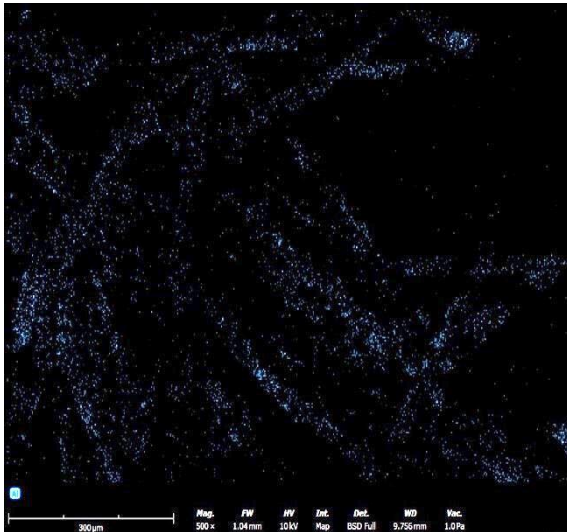
Rys. 5.42 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne



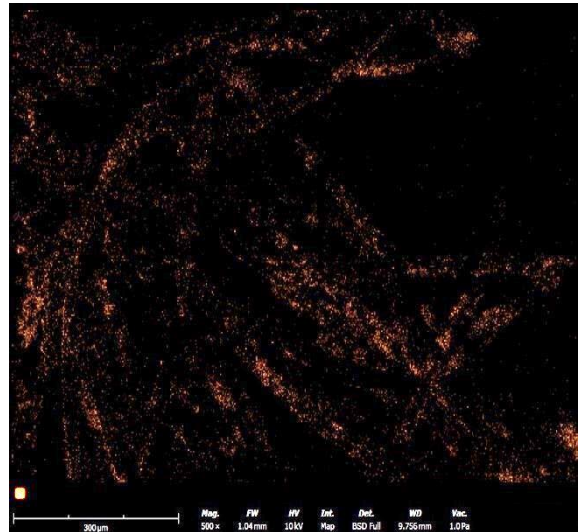
Rys. 5.43 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 5.44 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym glinem (Al) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne



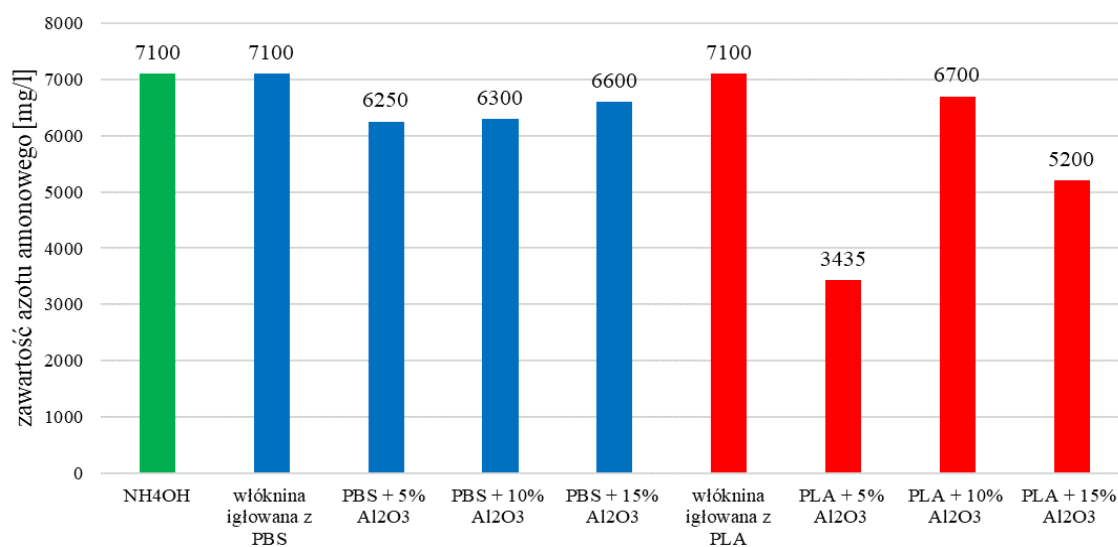
Rys. 5.45 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym krzemem (Si) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne

Obserwując zdjęcia SEM widzimy, że użycie tlenku glinu oraz bentonitu podobnie jak węglanu wapnia oraz opoki nie wpływają na morfologię powierzchni włókien. Sorbenty w postaci Al_2O_3 oraz CLOISITE – 116 rozkładają się na strukturze włókien w sposób chaotyczny i nierównomierny tworząc aglomeraty. Wraz ze wzrostem stężenia użytych sorbentów ich ilość jest bardziej widoczna na włóknach PLA oraz PBS. Dodatkowo za pomocą mikroanalizy EDS potwierdzono obecność użytych sorbentów, których obecność i rozłożenie zaznaczono na zdjęciach za pomocą różnych kolorów. Kolorem zielonym oznaczono węgiel (C), kolorem niebieskim oznaczono tlen (O), błękitnym glin (Al) a pomarańczowym krzem (Si).

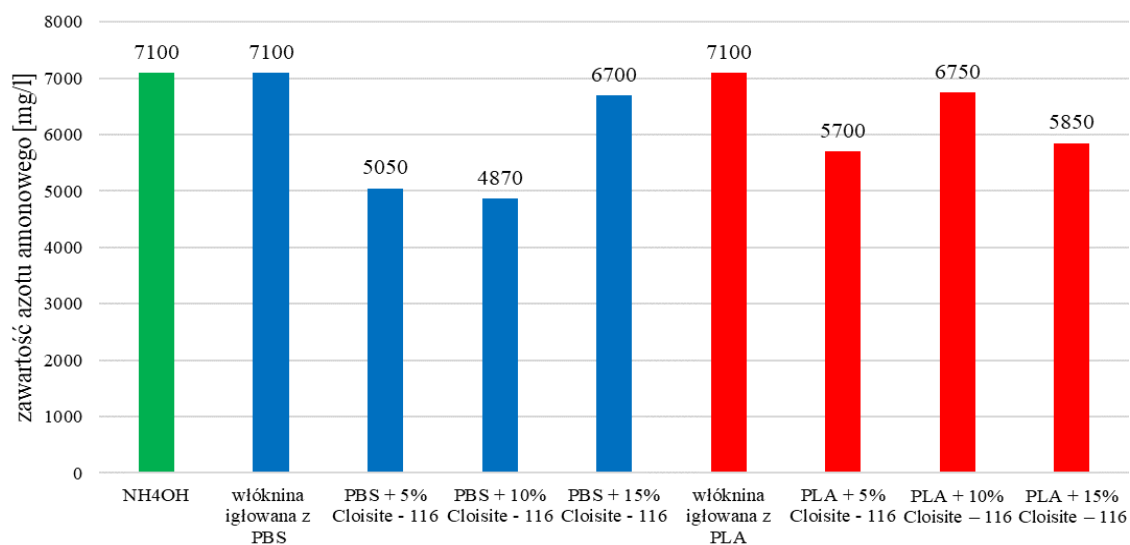
5.2.3. Badania oznaczania zawartości azotu amonowego w wodzie

W celu potwierdzenia właściwości adsorpcyjnych jonów amonowych przez włókniyny zmodyfikowane tlenkiem glinu oraz bentonitem, powstałe ekstrakty wodne po adsorpcji poddano badaniu oznaczenia zawartości azotu amonowego według procedury badawczej PB 38 ed. 2 z dnia 22.08.2022 r. Pomiaru dokonano za pomocą jonoanalyzera ORION 720A firmy Thermo Electron Corporation (USA), natomiast wyniki przedstawiono za pomocą poniższych wykresów (Rys. 5.46 – 5.47).



Rys. 5.46 Zawartość azotu amonowego w roztworach po 24 godz. oddziaływania włókien igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Al_2O_3

Źródło: Opracowanie własne



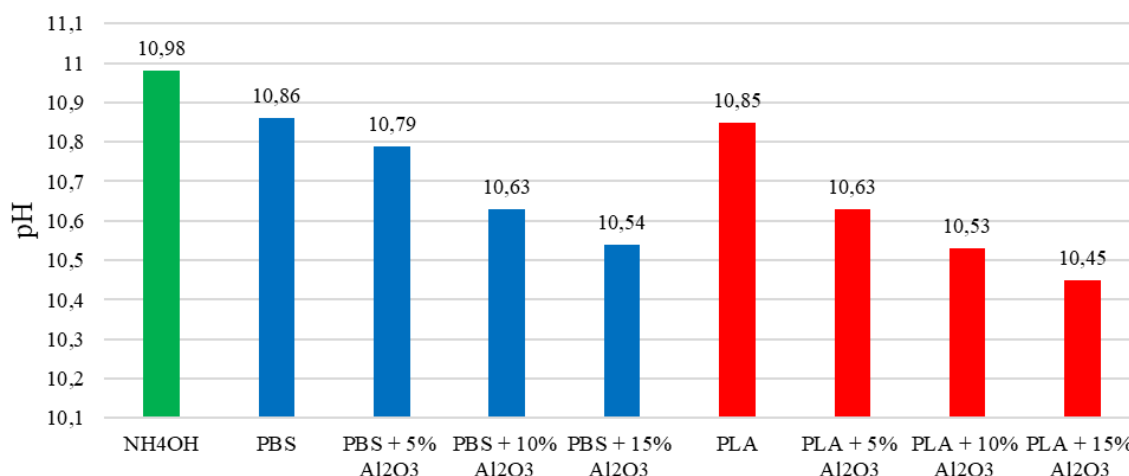
Rys. 5.47 Zawartość azotu amonowego w roztworach po 24 godz. oddziaływania włókien igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższe wykresy (Rys. 5.45 – 5.47) widzimy, że niemodyfikowane włókniny nie posiadają właściwości adsorpcyjnych jonów amonowych i zawartość tych jonów jest na identycznym poziomie jak dla początkowego roztworu NH_4OH , gdzie ich ilość wynosi 7100 mg/l. Naniesienie sorbentów w postaci tlenku glinu i bentonitu nadaje tymże układom właściwości sorpcyjne jonów amonowych. Najlepszym układem jest rozwiązanie PLA + 5% Al_2O_3 , który obniża dwukrotnie ilość jonów w badanym roztworze z 7100 na 3435 mg/l. Natomiast najgorszy układ to PLA + 10% Cloisite – 116, który adsorbuje najmniej jonów amonowych (350 mg/l) ze wszystkich użytych rozwiązań posiadających na swojej powierzchni adsorbent.

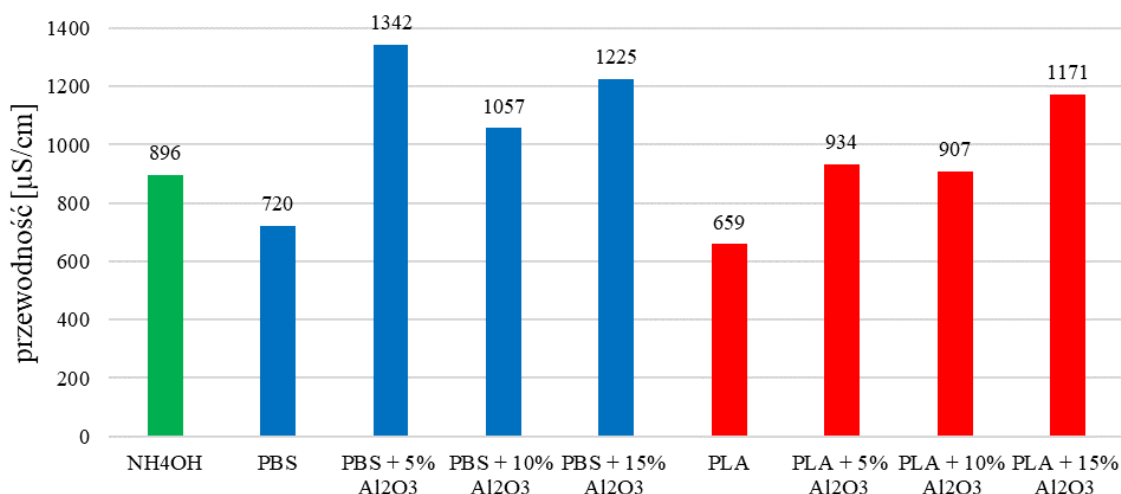
5.2.4. Badania pH oraz przewodności wodnych ekstraktów po procesie adsorpcji jonów amonowych

W celu określenia wpływu włóknin igłowanych oraz trwale związanych na powierzchni sorbentów (Al_2O_3 oraz Cloisite - 116) przeprowadzono badania pH oraz przewodności medium zawierającego 0,1% NH_4OH . Włókniny były zanurzone i mieszane w roztworach przez 24 godziny. Wyniki badań pomiaru pH przedstawiono za pomocą poniższych wykresów (Rys. 5.48 – 5.51).



Rys. 5.48 pH roztworów po 24 godz. oddziaływania włóknin igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Al_2O_3

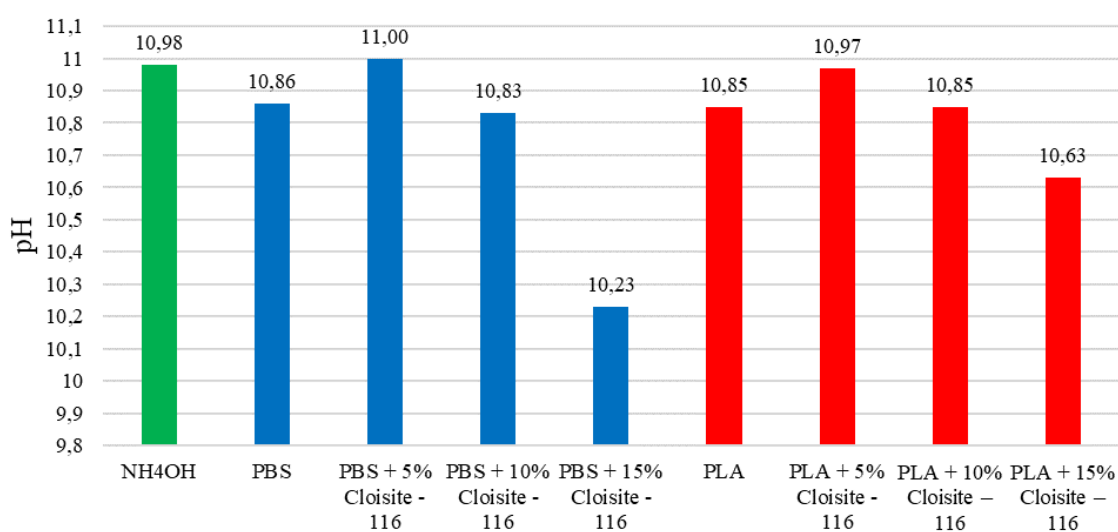
Źródło: Opracowanie własne



Rys. 5.49 Przewodność roztworów po 24 godz. oddziaływania włókien igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Al₂O₃

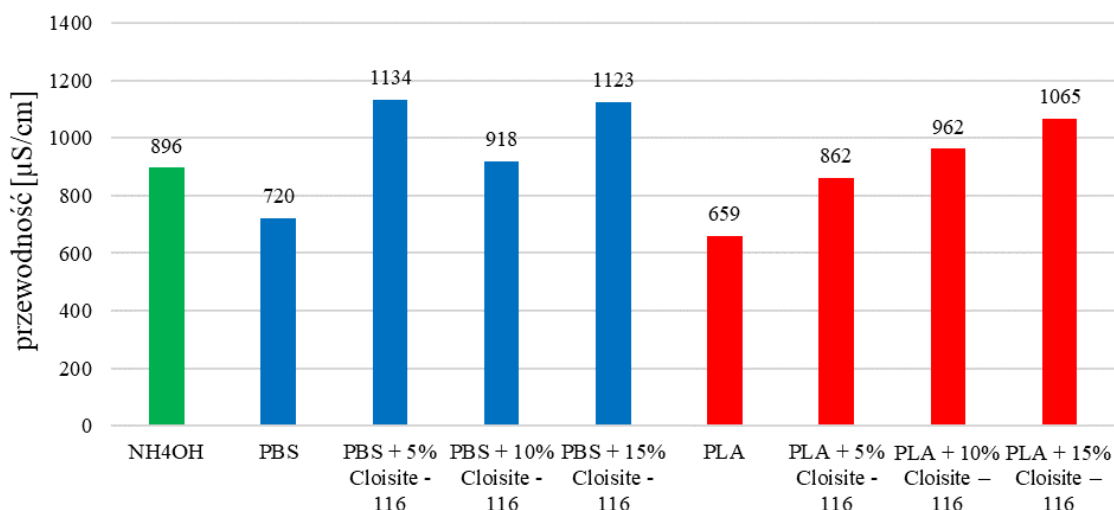
Źródło: Opracowanie własne

Z powyższych wykresów (Rys. 5.48 – 5.49) wynika, że włókniny niemodyfikowane oraz zawierające na swojej powierzchni sorbent w postaci Al₂O₃ znacząco nie oddziałują na charakter zasadowy badanych roztworów. Stosowany w badaniach roztwór amoniaku charakteryzuje się pH na poziomie 10,98, natomiast włókniny, które były w nim zanurzone na 24 godziny, delikatnie w sposób liniowy obniżają jego pH. Dla włókien z PBS + 15% Al₂O₃ spadek ten wynosi 0,44, natomiast dla PLA + 15% Al₂O₃ wynosi 0,53. Włókniny te podobnie jak włókniny przebywające w wodorowęglanie potasu, podnoszą przewodność roztworu, jednakże przewodność ta jest blisko 2000 krotnie niższa niż w przypadku włókien znajdujących się w roztworze Na₂HPO₄.



Rys. 5.50 pH roztworów po 24 godz. oddziaływania włókien igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 5.51 Przewodność roztworów po 24 godz. oddziaływania włókien igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Cloisite – 116

Źródło: Opracowanie własne

Przedstawione powyżej wykresy (Rys. 5.50 – 5.51), świadczą, że włókniny wykonane z włókien z PBS i PLA posiadające na swojej strukturze 5 i 10% Cloisite - 116 prawie nie oddziałują na zmianę pH roztworu z amoniakiem. Dopiero badając roztwory, gdzie ilość sorbentów wynosi 15% względem masy modyfikowanej włókniny widać delikatny spadek pH. Dla PBS + 15% Cloisite – 116 spadek wynosi 0,65, a dla PLA + 15% Cloisite – 116 wynosi 0,22. Badane włókniny, podobnie jak włókniny posiadające na swojej strukturze tlenek glinu, podnoszą przewodność roztworu. Tutaj również można zaobserwować, że przewodność ta jest blisko 2000 krotnie niższa niż w przypadku włókien przebywających w Na₂HPO₄.

5.2.5. Analiza trwałości sorbentów adsorbujących jony amonowe na strukturze otrzymanych włókien – wodna ekstrakcja

Badanie, któremu poddano uzyskane materiały filtracyjne w celu analizy trwałości połączenia sorbentów z powierzchnią włókien igłowanych zostało wykonane podobnie jak w Rozdziale 4.2.6, natomiast uzyskane wyniki umieszczono w poniższej tabeli (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 Ubytek masowy włókien igłowanych z PLA i PBS modyfikowanych Al_2O_3 oraz Cloisite – 116 po 24 godz. zanurzenia w wodzie

rodzaj próbki	masa próbki kontrolnej [g]	masa próbki po 24 godz. [g]	ubytek masowy [g]	ubytek procentowy [%]
włóknina igłowana z PLA	2,3164	2,3084	0,008	0,35
PLA + 5% Al_2O_3	2,3557	2,2327	0,123	5,22
PLA + 10% Al_2O_3	2,1991	2,1319	0,0672	3,06
PLA + 15% Al_2O_3	2,2352	2,1865	0,0487	2,18
PLA + 5% Cloisite - 116	2,6229	2,5397	0,0832	3,17
PLA + 10% Cloisite - 116	2,5238	2,3530	0,1708	6,77
PLA + 15% Cloisite – 116	3,0252	2,7197	0,3055	10,10
włóknina igłowana z PBS	2,0289	2,011	0,0179	0,88
PBS + 5% Al_2O_3	2,1718	2,1027	0,0691	3,18
PBS + 10% Al_2O_3	1,8222	1,7893	0,0329	1,81
PBS + 15% Al_2O_3	1,9443	1,9107	0,0336	1,73
PBS + 5% Cloisite - 116	2,2936	2,1604	0,1332	5,81
PBS + 10% Cloisite - 116	2,1431	2,1282	0,0149	0,70
PBS + 15% Cloisite - 116	2,3774	2,1464	0,231	9,72

Źródło: Opracowanie własne

Na podstawie wyników zamieszczonych w powyższej tabeli (Tabela 5.1) widzimy również, że część naniesionych modyfikatorów jak i również włókien nie jest trwale połączone z powierzchnią modyfikowanych struktur. Analizowane ubytki masy badanych próbek, są mniejsze niż dla próbek, które zostały zmodyfikowane w celu adsorpcji jonów fosforu. Największy ubytek masy możemy zaobserwować dla Cloisite – 116, którego ilość wynosi 15% względem masy modyfikowanych włókien z PLA i PBS. Dla tego układu ubytek masy wynosi odpowiednio 10,10% oraz 9,72%. Natomiast najmniejszą utratę widzimy dla PBS + 10% Cloisite – 116, gdzie ubytek wynosi poniżej 1%.

6. Formowanie biodegradowalnych filtrów adsorbujących metale ciężkie – sorpcja metali na przykładzie ołowiu

6.1. Zastosowane materiały

Celem poniższych badań było zaprojektowanie biodegradowalnych filtrów (wkłady filtracyjne), które będą posiadały właściwości adsorpcyjne metali ciężkich. W tym celu wykorzystano otrzymane włókniny igłowane oraz sorbenty różnego pochodzenia. Materiały, jakie posłużyły w badaniach to:

- włóknina z polilaktydu o masie powierzchniowej 218 g/m²;
- włóknina z poli(bursztynian) butylenu o masie powierzchniowej 204 g/m²;
- słoma owsiana z prywatnego gospodarstwa rolnego – adsorbent (Rys. 6.1);
- słoma konopna firmy Green Farms (Polska) – adsorbent - charakteryzujący się dużą zawartością paździerzu (Rys. 6.2);
- węgiel aktywny firmy Wessper (Polska) – adsorbent, charakteryzujący się wielkością cząstek 3,6 – 4,4 mm, $d=490 - 540 \text{ kg/m}^3$, o powierzchni właściwej (BET) ok. 490-540 kg/m³, otrzymywany z łupin orzechów kokosowych (Rys. 6.3).



Rys. 6.1 Słoma owsiana



Rys. 6.2 Paździerz konopny



Rys. 6.3 Węgiel aktywny

Źródło: Opracowanie własne

Źródło: Opracowanie własne

Źródło: Opracowanie własne

Otrzymanie filtrów adsorbujących metale ciężkie polegało w pierwszej kolejności na wycięciu ze wstęgi włókniny igłowanej odpowiedniej wielkości ($a=90\text{mm}$, $b=210\text{mm}$) arkuszy włóknin i następnie zważeniu ich w celu dobrania odpowiedniej ilości sorbentów. Włókniny te następnie zostały złożone a ich brzegi za pomocą nożnej zgrzewarki oporowej ME-805FI firmy Mercier (Tajwan) zgrzane (Rys. 6.4).



Rys. 6.4 Przykładowy woreczek z włókniny igłowanej

Źródło: Opracowanie własne

Dla filtrów, które zawierały słomę owsianą zastosowano stosunek masowy względem użytej włókniny 1:1 (oznaczenie próbek - włóknina + 100% sorbentu) oraz 2:1 (oznaczenie próbek - włóknina + 50% sorbentu), dla filtrów z paździerzem przyjęto stosunek 1:1 i 1:3 (oznaczenie próbek - włóknina + 300% sorbentu), natomiast dla układu włóknina – węgiel stosunek ten wynosił 1:1, a także 1:10 (oznaczenie próbek - włóknina + 1000% sorbentu). Zanim jednak słoma owsiana i słoma konopna trafiły do włókninowych woreczków zostały pocięte na mniejsze rozmiary za pomocą młyna do mielenia trocin i przesiane przez sita o średnicy otworów 4 i 6 mm, dzięki czemu otrzymano jednolity surowiec. Tak wstępnie przerobioną słomę oraz węgiel aktywny umieszczono w woreczkach i poddano badaniom polegającym na sprawdzeniu ich właściwości adsorpcyjnych. Aby to sprawdzić, otrzymane woreczki zanurzono na 24 godziny w zlewkach zawierających 1500 ml wody i nieorganiczny związek chemiczny w postaci azotanu ołowiu (II) (czysty $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ firmy Warchem (Polska) o masie molowej 331,21 g/mol), a następnie zlewki umieszczono na wytrząsarce laboratoryjnej. Stężenie ołowiu w zlewkach wynosiło 2 ppm. Po upływie doby, próbki wyciągnięto i pozostawiono do wyschnięcia (Rys. 6.5 – 6.10).



Rys. 6.5 Włóknina igłowana z PLA + słoma owsiana po 24 godz. zanurzeniu w roztworze wodnym zawierającym jony Pb^{2+}

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 6.6 Włóknina igłowana z PLA + paździerz konopny po 24 godz. zanurzeniu w roztworze wodnym zawierającym jony Pb^{2+}

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 6.7 Włóknina igłowana z PLA + węgiel aktywny po 24 godz. zanurzeniu w roztworze wodnym zawierającym jony Pb^{2+}

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 6.8 Włóknina igłowana z PBS + słoma owsiana po 24 godz. zanurzeniu w roztworze wodnym zawierającym jony Pb^{2+}

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 6.9 Włóknina igłowana z PBS + paździerz konopny po 24 godz. zanurzeniu w roztworze wodnym zawierającym jony Pb^{2+}

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 6.10 Włóknina igłowana z PBS + węgiel aktywny po 24 godz. zanurzeniu w roztworze wodnym zawierającym jony Pb^{2+}

Źródło: Opracowanie własne

Tak otrzymany materiał badawczy poddano badaniu atomowej spektrometrii emisyjnej ICP-OES w celu oznaczenia ilości zaadsorbowanego ołowiu, natomiast roztwory,

w których przebywały próbki poddano takim badaniom jak atomowa spektrometria absorpcyjna ASA, pH oraz przewodność. Badania te posłużyły w celu obliczenia pozostałego ołowiu oraz wpływu sorbentów na pH i przewodność medium, w którym się znajdowały.

6.2. Badania właściwości fizyko-chemicznych wytworzonych układów filtracyjnych

6.2.1. Badanie zawartości jonów ołowiu w otrzymanych układach filtracyjnych – atomowa spektrometria emisyjna (ICP-OES)

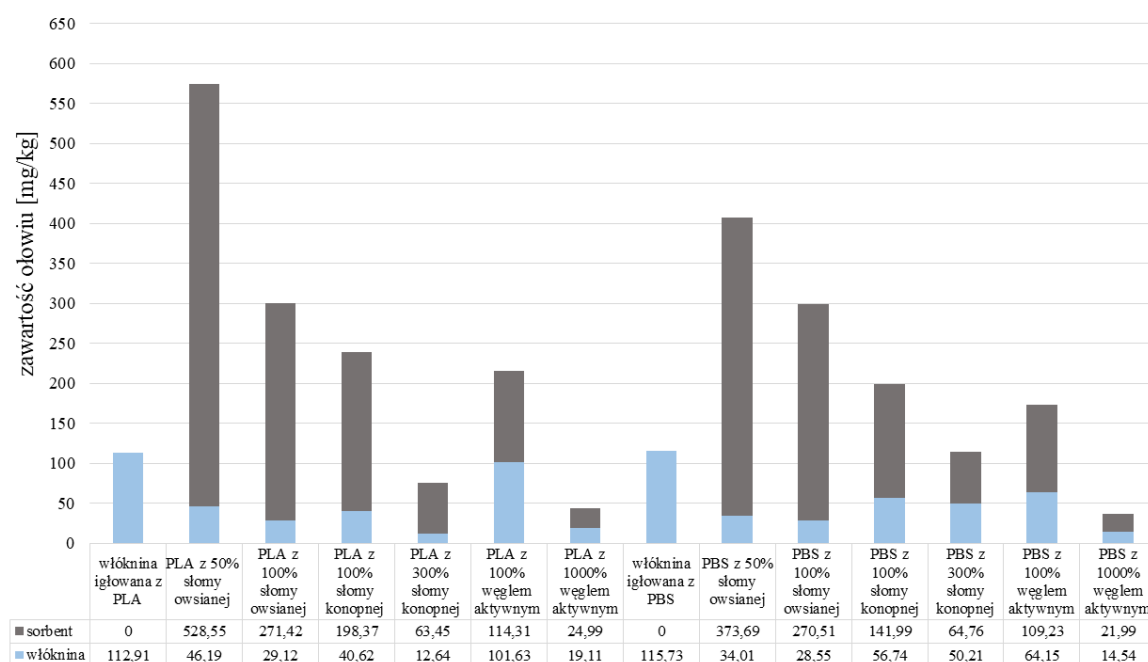
W celu potwierdzenia właściwości adsorpcyjnych otrzymanych układów filtracyjnych, materiały te poddano oznaczeniu zawartości ołowiu za pomocą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą. Aparatura, warunki oraz sposób przygotowania próbek przedstawiono w Rozdziale 4.2.3. Otrzymane wyniki porównano z wzorcem ICP (Pb, 5% HNO₃, CPAchem (Bułgaria)) i przedstawiono za pomocą poniższego wykresu (Rys. 6.11). Dodatkowo badaniu poddano włókniny igłowane oraz sorbenty w celu sprawdzenia zawartości ołowiu w tychże materiałach badawczych (Tabela 6.1).

Tabela 6.1 Zawartość jonów ołowiu w adsorbentach i włókninach igłowanych z PLA i PBS

rodzaj próbki	[mg/kg]
włóknina z PLA	<0,02
włókniana z PBS	<0,02
słoma owsiana	<0,02
słoma konopna	<0,02
węgiel aktywny	<0,02

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższą tabelę (Tabela 6.1) obserwujemy, że użyte włókniny oraz sorbenty w postaci słomy owsianej, słomy konopnej oraz węgla aktywnego nie posiadają w swojej strukturze jonów Pb²⁺.



Rys. 6.11 Zawartość jonów ołowiu w układach włóknina igłowana (PLA lub PBS) + sorbent (węgiel aktywny, paździerz konopna, węgiel aktywny)

Źródło: Opracowanie własne

Z powyższego wykresu (Rys. 6.11) można zaobserwować, że badane surowce po 24 godzinach przetrzymywania w wodnym roztworze zawierającym jony ołowiu, wykazują właściwości adsorpcyjne tego pierwiastka. Na wykresie można zaobserwować, że włókniny igłowane nie zawierające sorbentów, charakteryzują się podobną podatnością na pochłanianie ołowiu z roztworu. Dla włókniny z PLA adsorpcja wyniosła 112,91 mg/kg natomiast dla PBS wynosi ona 115,73 mg/kg. Dodatkowo możemy zauważyć, że zwiększenie ilości sorbentu względem masy użytych włókien nie zwiększa właściwości sorpcyjnych użytych wkładów filtracyjnych. Porównując filtry, których stosunek sorbentu do włókniny wynosi 1:1 możemy zauważyć, że najwięcej jonów Pb^{2+} zaadsorbowały układy: włóknina PLA z 100% słomy owsianej, w którym zawartość ołowiu wyniosła łącznie 300,54 mg/kg oraz włóknina PBS z 100% słomy owsianej, w którym zawartość ołowiu wyniosła 299,06 mg/kg. Najmniej ołowiu pochłoniął układ włóknina PBS z 100% węgiel aktywny, który adsorbował prawie 2 razy mniej jonów ołowiu niż wyżej wspomniane układy filtracyjne.

6.2.2. Badanie zawartości jonów ołowiu w wodnych ekstraktach – atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA)

Kolejnym przeprowadzonym badaniem w ramach niniejszej pracy było sprawdzenie zawartości pozostałego ołowiu w wodnych roztworach stosując metodę płomieniowej atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ASA). Badania prowadzono za pomocą wysoko rozdzielczego spektrometru contrAA 700 firmy Analytik Jena (Niemcy) wykorzystując procedurę badawczą NL-13, wyd. V z 01.04.2016 r. Warunki w jakich wykonano badanie:

- mieszanina płomienia palnika – acetylen-powietrze;
- długość fali pomiaru – 213 oraz 857 nm;
- bufor jonizacyjny – 0,1% chlorku potasu (KCl o czystości $\geq 99.5\%$, masa molowa 74.55 g/mol, firmy Sigma-Aldrich (USA));
- stężenie odpowiadające absorpcji 1% światła lampy (absorbancja 0,0044) – 0,08 mg/dm³;
- granica oznaczalności – 0,1 mg/dm³;
- materiał odniesienia – certyfikowany wzorzec ołowiu o stężeniu 1 g/dm³ firmy CPAchem (Bułgaria).

Próbki z roztworów pobrano po 1 godzinie mieszania oraz po 24, a następnie zakwaszono kwasem solnym (HCl 36,5 – 38,0%, masa molowa 36,46 g/mol, gęstość 1,18 g/cm³, firmy J.T. Baker (USA)) do stężenia 1%. Granicę oznaczalności (LOQ) obliczono wg wzoru (5) wyznaczając również niepewność rozszerzenia dla poziomu istotności $\alpha=0,05$ i współczynnika rozszerzenia $k=2$.

$$LOQ = 3 * (c_o + 3 * \sigma) \quad (5)$$

gdzie:

c_o – stężenie Pb dla ślepej próby

σ – odchylenie standardowe

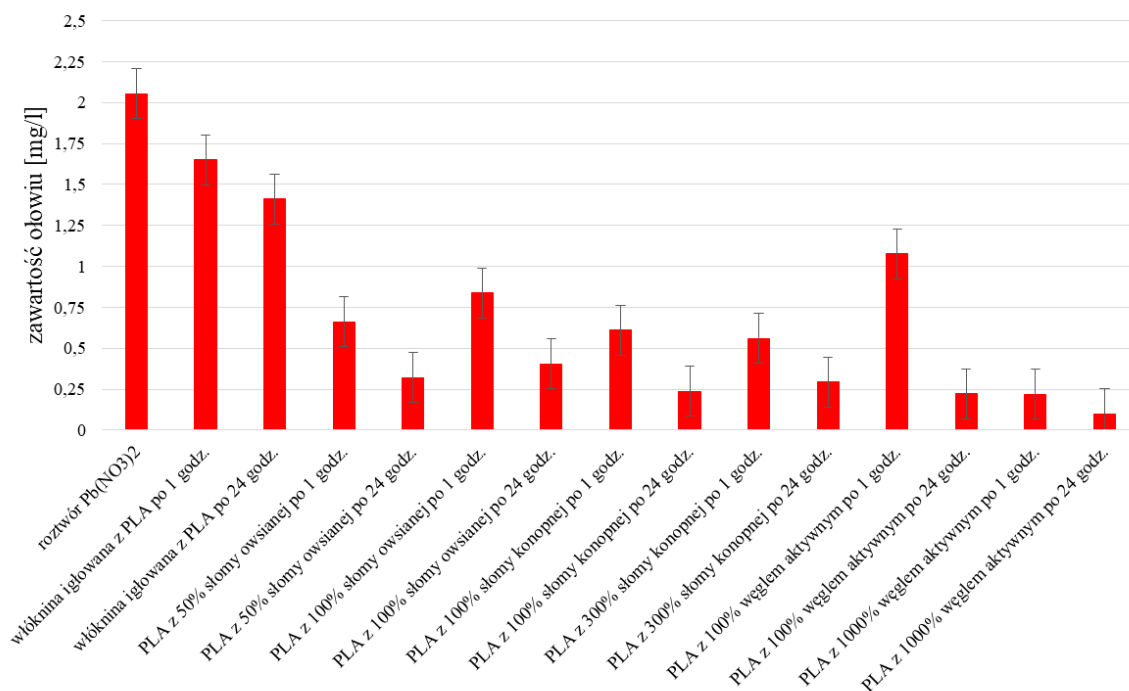
Wyniki badań przedstawiono za pomocą poniższych tabel (Tabela 6.2 – 6.3) oraz wykresów (Rys. 6.12 – 6.13).

Tabela 6.2 Zawartość jonów ołowiu w wodnym roztworze po 1 i 24 godz. oddziaływania układów filtracyjnych z PLA

rodzaj próbki	zawartość ołowiu [mg/l] $\pm$ U ¹
próba kontrolna	2,053 $\pm$ 0,080
włóknina igłowana z PLA po 1 godz.	1,651 $\pm$ 0,066
włóknina igłowana z PLA po 24 godz.	1,412 $\pm$ 0,057
PLA z 50% słomy owsianej po 1 godz.	0,662 $\pm$ 0,033
PLA z 50% słomy owsianej po 24 godz.	0,322 $\pm$ 0,016
PLA z 100% słomy owsianej po 1 godz.	0,837 $\pm$ 0,033
PLA z 100% słomy owsianej po 24 godz.	0,404 $\pm$ 0,020
PLA z 100% słomy konopnej po 1 godz.	0,611 $\pm$ 0,031
PLA z 100% słomy konopnej po 24 godz.	0,238 $\pm$ 0,012
PLA z 300% słomy konopnej po 1 godz.	0,559 $\pm$ 0,028
PLA z 300% słomy konopnej po 24 godz.	0,294 $\pm$ 0,015
PLA z 100% węglem aktywnym po 1 godz.	1,077 $\pm$ 0,043
PLA z 100% węglem aktywnym po 24 godz.	0,223 $\pm$ 0,022
PLA z 1000% węglem aktywnym po 1 godz.	0,220 $\pm$ 0,020
PLA z 1000% węglem aktywnym po 24 godz.	<0,1 $\pm$ 0,025

¹ – niepewność pomiaru

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 6.12 Zawartość jonów ołowiu w wodnym roztworze po 1 i 24 godz. oddziaływania układów filtracyjnych z PLA

Źródło: Opracowanie własne

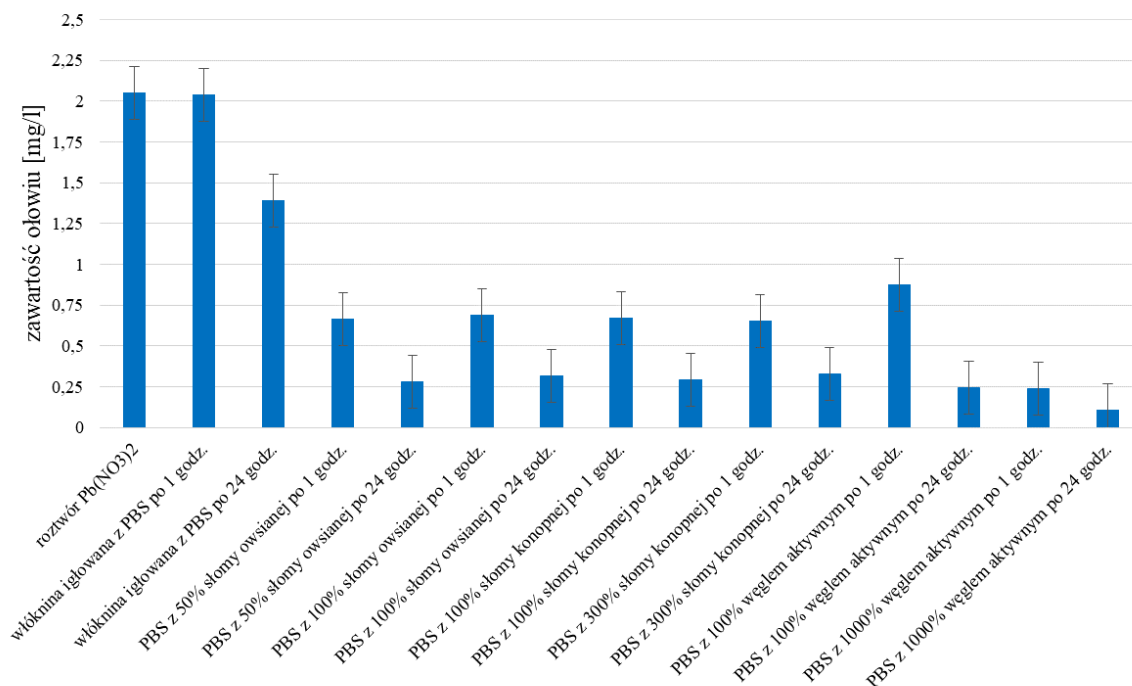
Dane zawarte w tabeli (Tabela 6.2) oraz na wykresie (Rys. 6.12) świadczą iż, zastosowane układy filtracyjne obniżają zawartość ołowiu w badanym roztworze. Dodatkowo porównując filtry, których stosunek sorbentu do włókniny wynosi 1:1 możemy zauważyć, że po 1 godzinie mieszania najgorszymi właściwościami cechuje się układ PLA z 100% węgiel aktywny (zawartość ołowiu w roztworze 1,077 mg/kg), który następnie w ciągu kolejnych 23 godzin zmniejsza się 5-krotnie ilość jonów Pb^{2+} w roztworze pozostawiając 0,223 mg/kg. W pozostałych układach spadek ten jest 2-krotny dla PLA z 100% słoma owsiana (po 1 godzinie 0,837 mg/kg, po 24 godzinach 0,404 mg/kg) oraz prawie 3-krotny dla PLA z 100% słoma konopna (po 1 godzinie 0,611 mg/kg, po 24 godzinach 0,238 mg/kg). Porównując układy filtracyjne po 1 godzinie mieszania PLA z 100% słoma konopna cechuje się najlepszą adsorbancją ołowiu, natomiast po 24 godzinach jest to układ PLA z 100% węgiel aktywny.

Tabela 6.3 Zawartość jonów ołowiu w wodnym roztworze po 1 i 24 godz. oddziaływania układów filtracyjnych z PBS

rodzaj próbki	zawartość ołowiu [mg/l] $\pm$ U ¹
próba kontrolna	2,053 $\pm$ 0,080
włóknina igłowana z PBS po 1 godz.	2,039 $\pm$ 0,080
włóknina igłowana z PBS po 24 godz.	1,389 $\pm$ 0,056
PBS z 50% słomy owsianej po 1 godz.	0,667 $\pm$ 0,033
PBS z 50% słomy owsianej po 24 godz.	0,278 $\pm$ 0,016
PBS z 100% słomy owsianej po 1 godz.	0,686 $\pm$ 0,033
PBS z 100% słomy owsianej po 24 godz.	0,316 $\pm$ 0,016
PBS z 100% słomy konopnej po 1 godz.	0,668 $\pm$ 0,033
PBS z 100% słomy konopnej po 24 godz.	0,292 $\pm$ 0,020
PBS z 300% słomy konopnej po 1 godz.	0,651 $\pm$ 0,033
PBS z 300% słomy konopnej po 24 godz.	0,329 $\pm$ 0,020
PBS z 100% węglem aktywnym po 1 godz.	0,873 $\pm$ 0,040
PBS z 100% węglem aktywnym po 24 godz.	0,242 $\pm$ 0,016
PBS z 1000% węglem aktywnym po 1 godz.	0,238 $\pm$ 0,012
PBS z 1000% węglem aktywnym po 24 godz.	0,107 $\pm$ 0,021

¹ – niepewność pomiaru

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 6.13 Zawartość jonów ołowiu w wodnym roztworze po 1 i 24 godz. oddziaływania układów filtracyjnych z PBS

Źródło: Opracowanie własne

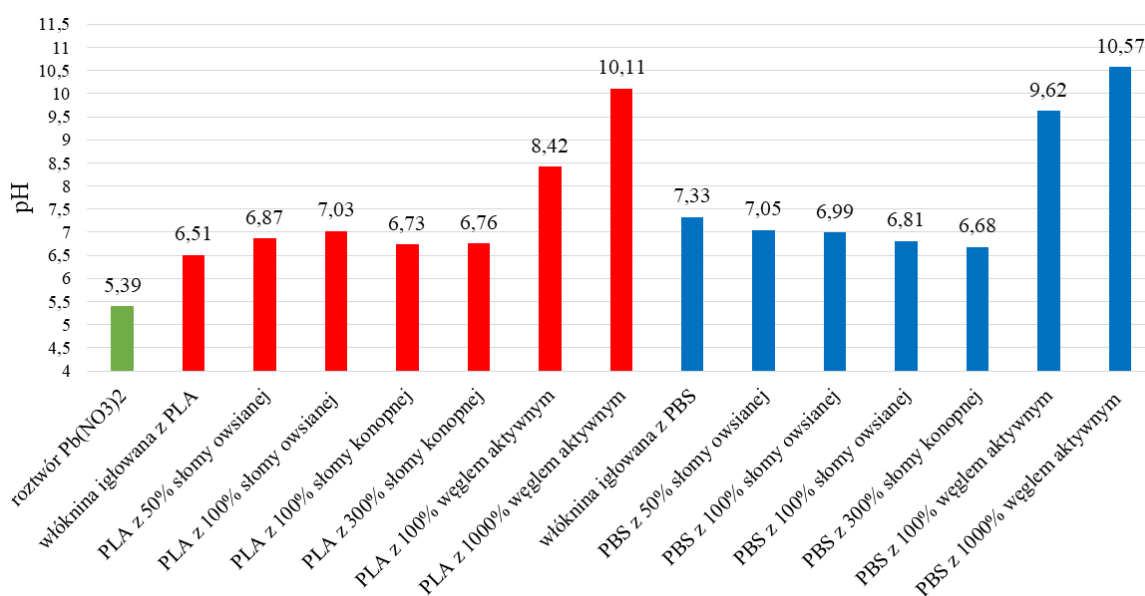
Podobnie jak to miało miejsce przy analizie włókien PLA + sorbenty (Tabela 6.3) widzimy, że zastosowane układy filtracyjne PBS + sorbenty obniżają zawartość ołowiu w badanych roztworach. Zauważyć również można, znaczący wzrost zaadsorbowanych jonów Pb^{2+} przez próbki po 24 godzinach oddziaływania z roztworem, które adsorbują więcej jonów ołowiu niż te, które miały z nim kontakt przez 1 godzinę. Porównując filtry, których stosunek sorbentu do włókniny wynosi 1:1 widzimy, że układ posiadający w swojej strukturze węgiel aktywny i PBS podobnie zachowuje się jak układ PLA + węgiel. Wskazany układ po 1 godzinie adsorbuje najmniej ołowiu (0,873 mg/kg) w porównaniu do słomy owsianej i słomy konopnej, po czym po upływie 23 godzin ilość jonów Pb^{2+} spada prawie 4-krotnie i osiąga poziom 0,242 mg/kg. W pozostałych układach spadek ten jest 2-krotny i dla PBS z 100% słoma owsiana wynosi po 1 godzinie 0,686 mg/kg, po 24 godzinach 0,316 mg/kg a dla PBS z 100% słoma konopna po 1 godzinie 0,668 mg/kg, natomiast po 24 godzinach 0,292 mg/kg.

Porównując wykresy obrazujące wyniki adsorpcji jonów ołowiu widzimy, że włókniny PLA oraz PBS zawierające sorbenty w stosunku 1:1 do masy włókien, wykazują podobne zależności. Natomiast porównując ilości użytych sorbentów na obu wykresach widzimy, że najlepszymi właściwościami cechują się układy PLA z 1000% węgla

aktywnego oraz PBS z 1000% węgla aktywnego, które w obu przypadkach wykazuje najlepszą sorpcję po 1 oraz 24 godzinach mieszania w roztworze zawierającym jony Pb^{2+} .

6.2.3. Badania pH oraz przewodności wodnych ekstraktów po procesie sorpcji ołowiu

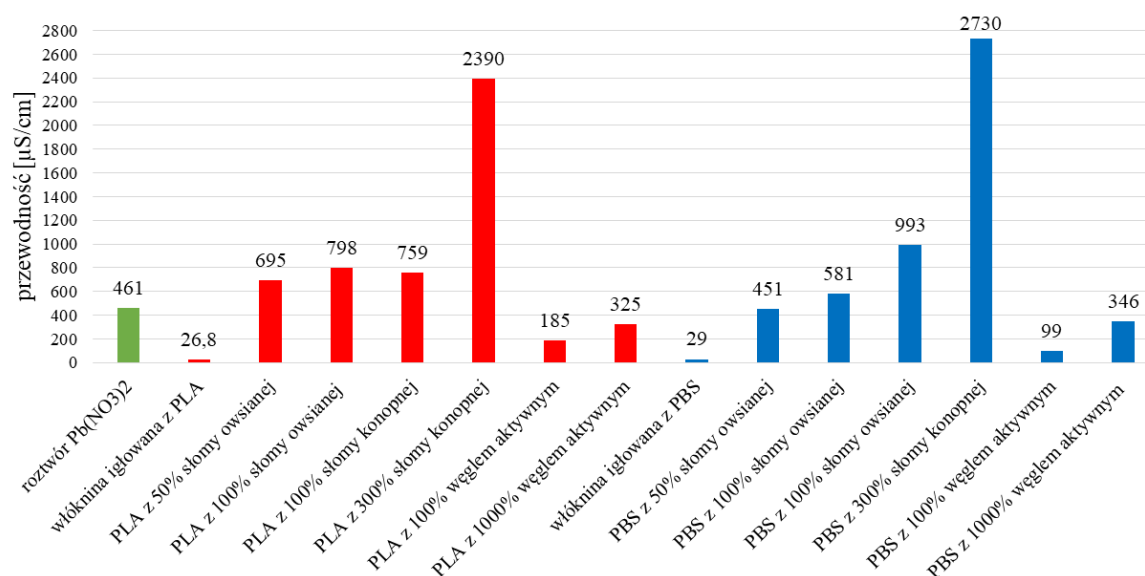
W celu analizy wpływu włókien igłowanych zawierających różne sorbenty, przeprowadzono badanie pH oraz przewodności medium, które zawierały 2 ppm. jonów Pb^{2+} , pochodzące z soli $Pb(NO_3)_2$. Włókniyny były zanurzone w roztworach przez 24 godziny a wyniki badań przedstawiono za pomocą poniższych wykresów (Rys. 6.14 – 6.15).



Rys. 6.14 pH roztworów po 24 godz. oddziaływania układów filtracyjnych

Źródło: Opracowanie własne

Obserwując powyższy wykres (Rys. 6.14) widzimy, że włókniyny nieposiadające sorbentów oraz włókniyny zawierające sorbenty mieszane w roztworze zawierającym ołów zmieniają jego charakter. Dla układów zawierających słomę owsianą oraz słomę konopną niezależnie od ich ilości wzrost ten jest niewielki i mieści się w przedziale od 1,12 do 1,95. Dopiero badając roztwory, w których umieszczone były włókniyny z węglem aktywnym widać intensywny wzrost pH i wynosi on 3,03 dla PLA z 100% węgla aktywnego, 4,72 dla PLA z 1000% węgla aktywnego oraz 4,23 dla PBS z 100% węgla aktywnego i 5,18 dla PBS z 1000% węgla aktywnego.



Rys. 6.15 Przewodność roztworów po 24 godz. oddziaływania układów filtracyjnych

Źródło: Opracowanie własne

Na pokazanym wykresie (Rys. 6.15) widać wpływ składu układu sorpcyjnego na przewodność roztworów, w których przebywały wkłady filtracyjne. Analizując wpływ włókien igłowanych bez sorbentów oraz włókniny zawierające węgiel aktywny widzimy, że ta przewodność maleje, natomiast dla pozostałych układów widoczny jest przyrost wartości przewodności roztworu. Największy 6-krotny przyrost przewodności widoczny jest dla włókien PLA i PBS z 300% słomy konopnej i wynosi ona odpowiednio 2390 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dla PLA z 300% słomy konopnej oraz 2730 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dla PBS z 300% słomy konopnej. Natomiast dla włókien PLA i PBS nieposiadających sorbentów widzimy największy prawie 20-krotny spadek przewodności, która dla PLA wynosi 26,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a dla PBS 29 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

7. Analiza właściwości bakteriobójczych włókien filtracyjnych zawierających aktywne nanocząstki ZnS, TiO₂ oraz nano-Ag

7.1. Użyte materiały oraz opis nadania właściwości antybakteryjnych włókninom igłowanym

Celem przeprowadzonych badań było potwierdzenie nadania właściwości antybakteryjnych otrzymanym włókninom filtracyjnym zawierającym nanocząstki ZnS, TiO₂ oraz nano-Ag. W celu realizacji założonego celu wykorzystano następujące materiały:

- włóknina z polilaktydu o masie powierzchniowej 218 g/m²;
- włóknina z poli(bursztynian) butylenu o masie powierzchniowej 204 g/m²;
- kwas akrylowy firmy Sigma-Aldrich (USA) - środek wiążący;
- 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon firmy Sigma-Aldrich (USA) - fotoinicjator;
- triakrylan pentaerytrytolu firmy Sigma-Aldrich (USA) – środek sieciujący;
- siarczek cynku - ZnS firmy Sigma-Aldrich (USA) – modyfikator – charakteryzujący się czystością 99,99% oraz rozmiarem cząstek <10 µm;
- ditlenek tytanu - TiO₂ firmy Sigma-Aldrich (USA) – modyfikator – charakteryzujący się czystością 99,70% oraz rozmiarem cząstek <25 nm;
- srebro - Ag firmy Amepox Microelectronics (Polska) – modyfikator – charakteryzujący się czystością 99,99% oraz rozmiarem cząstek <25 nm.

Proces otrzymania włókien o właściwościach antybakteryjnych polegał na nanoszeniu na powierzchnię włókien wcześniej przygotowanych roztworów zawierających odpowiednie ilości substancji antybakteryjnych (nanocząstki ZnS, TiO₂ oraz nano-Ag). Roztwory te zostały przygotowane poprzez wymieszanie odpowiednich ilości dodatków (1,5%, 3%, 4,5% względem masy modyfikowanej włókniny) oraz układu wiążącego na bazie kwasu akrylowego, fotoinicjatora, środka sieciującego oraz wody w stosunku identycznym jak we wcześniejszych rozdziałach niniejszego opracowania. Następnie roztwory te zostały naniesione metodą rozpyłową na wcześniej przygotowane próbki włókien o znanej masie i poddane działaniu promieniowania UV w celu sieciowania obecnego kwasu akrylowego.

Tak otrzymane próbki poddano badaniom mikrobiologicznym mających na celu potwierdzenie ich właściwości biobójczych, skaningowej mikroskopii elektronowej, a także spektroskopii Ramana w celu określenia ich właściwości fizykochemicznych,

potwierdzeniu ich obecności na modyfikowanym materiale oraz rozproszenia modyfikatorów na powierzchni włókien.

7.2. Badania właściwości fizyko-chemicznych i biologicznych otrzymanych materiałów antybakteryjnych

7.2.1. Oznaczenie właściwości antybakteryjnych zmodyfikowanych włókien igłowanych – badania mikrobiologiczne

Celem badania było ilościowe oznaczenie antybakteryjnego działania zmodyfikowanych włókien igłowanych, na które zostały naniesione w postaci wodnej zawiesiny substancje antybakteryjne (ZnS, Ag, TiO₂) o stężeniach 1,5%, 3%, 4,5% względem masy modyfikowanej włókniny. Do tego celu została użyta metoda ASTM E2149 – 13a Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions. Badanie polegało na umieszczeniu zmodyfikowanych próbek w zawiesinie mikroorganizmów wzorcowych o ściśle oznaczonej gęstości komórek i poddaniu ich procesowi inkubacji. Po inkubacji porównano liczbę komórek w zawiesinie bez próbki (inokulum) z liczbą komórek w zawiesinie z próbką. Do oznaczenia działania antybakteryjnego badanych włókien zostały wykorzystane mikroorganizmy testowe – *Escherichia coli* ATCC 11 229 (pałeczka okrężnicy) oraz *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (gronkowiec złocisty). Inkubację prowadzono w warunkach:

- zakres temperatury – 35 °C;
- czas inkubacji – 1 oraz 24 godzin.

Po zakończeniu każdej inkubacji pobierano 1 ml zawiesiny i oznaczano liczbę komórek metodą rozcieńczeń dziesiętnych i wysiewania wgłębnego na pożywce TSA. Do obliczenia procentowej redukcji liczby mikroorganizmów oraz redukcji logarytmicznej wykorzystano poniższe równania:

$$\% \text{ redukcji} = \left(\frac{C_0 - A}{C_0} \right) * 100\% \quad (6)$$

gdzie:

A - liczba komórek w kolbach zawierających próbki badane po 1 i 24 godz. kontaktu

C₀ - liczba komórek w kolbach bez próbki po 1 i 24 godz. inkubacji

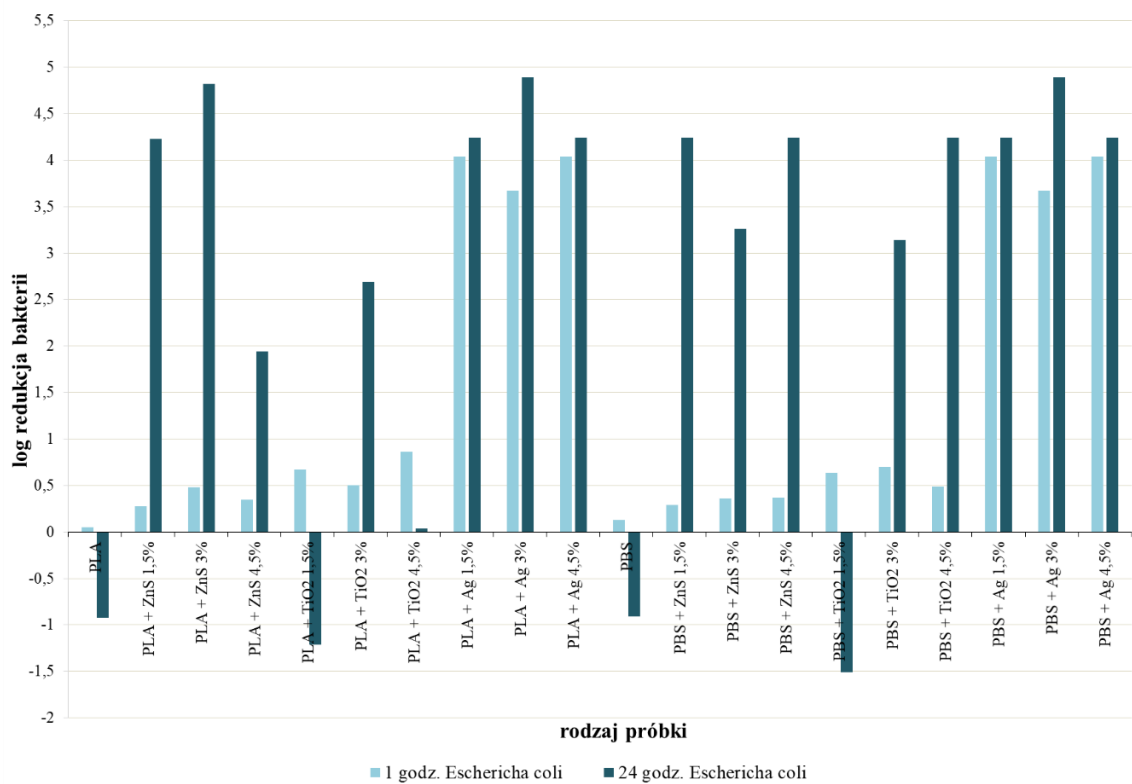
$$\log \text{ redukcji bakterii} = \log(C_0) - \log(A) \quad (7)$$

Wyniki badań właściwości antybakteryjnych przeciwko bakteriom gram dodatnim i ujemnym przedstawiono za pomocą poniższej tabeli (Tabela 7.1 – 7.2) oraz wykresów (Rys. 7.1 – 7.5).

Tabela 7.1 Właściwości antybakteryjne zmodyfikowanych filtrów

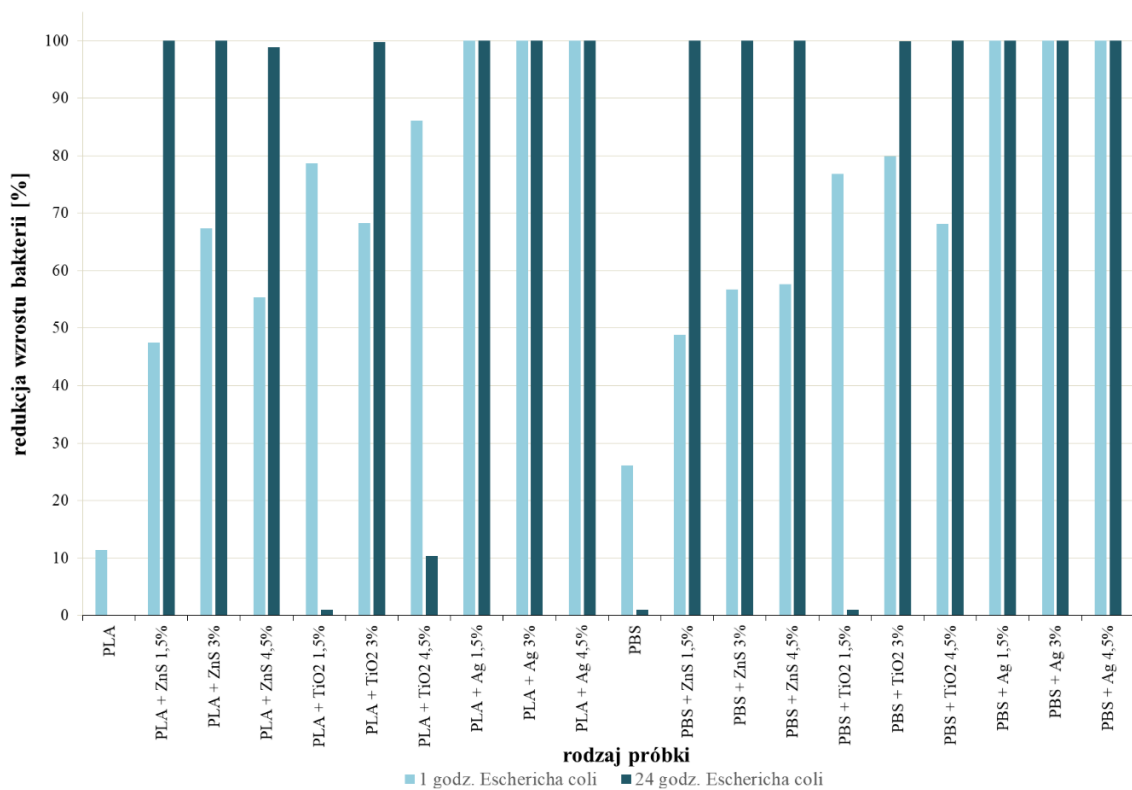
rodzaj próbki	<i>Escherichia coli</i> ATCC 11 229				Staphylococcus aureus ATCC 6538			
	redukcja		redukcja		redukcja		redukcja	
	po 1 godz.		po 24 godz.		po 1 godz.		po 24 godz.	
	log	%	log	%	log	%	log	%
PLA	0,05	11,42	-0,92	0,05	1,73	98,11	1,85	98,58
PLA + ZnS 1,5%	0,28	47,50	4,23	99,99	1,46	96,53	5,5	100
PLA + ZnS 3%	0,48	67,31	4,82	100	1,48	96,64	3,74	99,98
PLA + ZnS 4,5%	0,35	55,37	1,94	98,88	1,24	94,24	3,8	99,98
PLA + TiO ₂ 1,5%	0,67	78,67	-1,21	1	1,17	93,19	1,89	98,7
PLA + TiO ₂ 3%	0,5	68,31	2,69	99,79	1,58	97,42	3,29	99,95
PLA + TiO ₂ 4,5%	0,86	86,06	0,04	10,38	1,71	98,04	3,9	99,99
PLA + Ag 1,5%	4,04	99,99	4,24	100	1,24	94,15	5,52	100
PLA + Ag 3%	3,67	100	4,89	100	1,87	98,67	5,45	100
PLA + Ag 4,5%	4,04	99,99	4,24	100	1,26	94,43	5,5	100
PBS	0,13	26,19	-0,91	1	1,23	94,04	1,45	96,48
PBS + ZnS 1,5%	0,29	48,87	4,24	99,99	0,97	89,24	5,5	100
PBS + ZnS 3%	0,36	56,77	3,26	99,99	1,07	91,46	3,84	99,99
PBS + ZnS 4,5%	0,37	57,64	4,24	99,99	1,18	93,47	5,5	100
PBS + TiO ₂ 1,5%	0,64	76,85	-1,51	1	1,29	94,81	4,52	100
PBS + TiO ₂ 3%	0,7	79,96	3,14	99,93	1,23	94,04	3,37	99,96
PBS + TiO ₂ 4,5%	0,49	68,1	4,24	99,99	1,62	97,62	3,15	99,93
PBS + Ag 1,5%	4,04	99,99	4,24	99,99	0,95	88,66	5,5	100
PBS + Ag 3%	3,67	100	4,89	100	1,27	94,6	5,45	100
PBS + Ag 4,5%	4,04	99,99	4,24	99,99	0,86	86,08	5,5	100

Źródło: Opracowanie własne



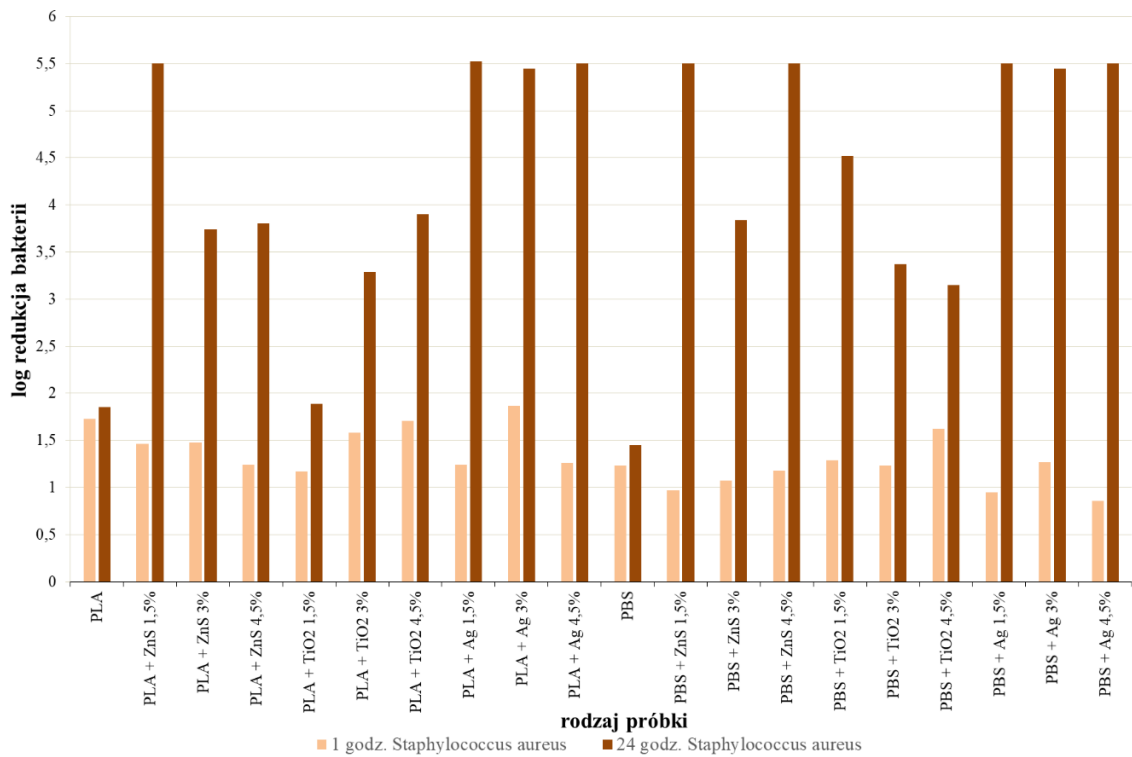
Rys. 7.1 Logarytmiczna redukcja bakterii *Escherichia coli*

Źródło: Opracowanie własne



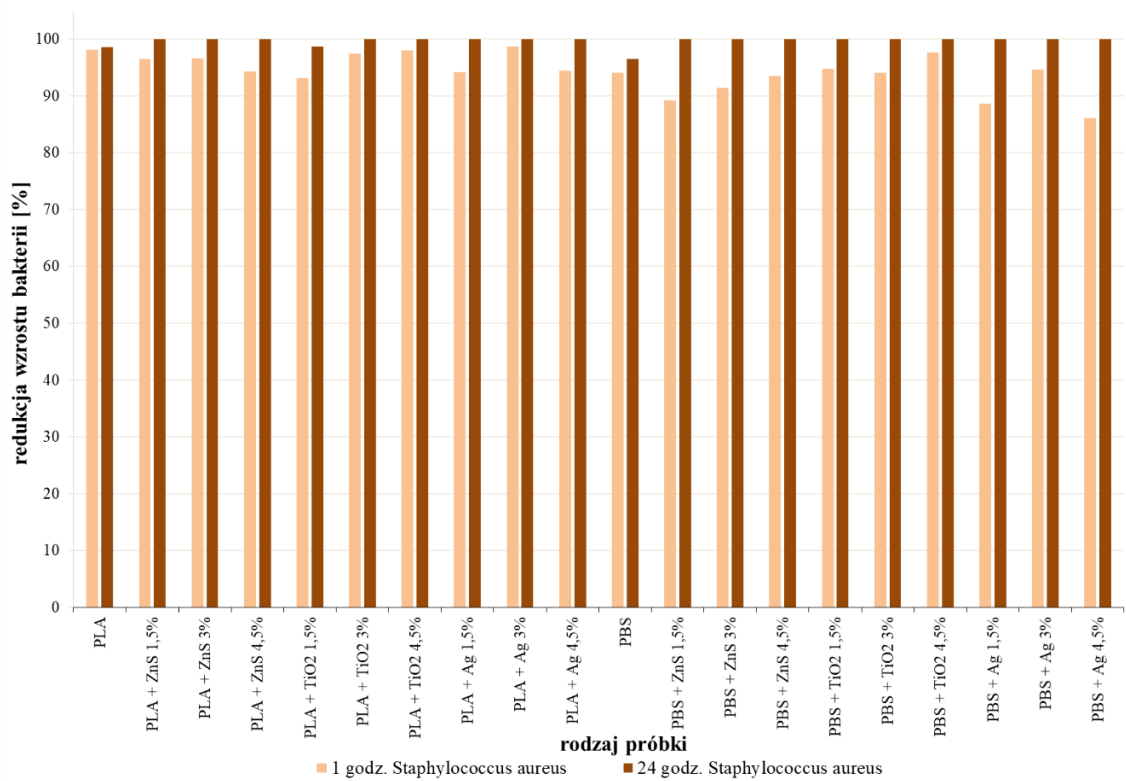
Rys. 7.2 %-towa redukcja bakterii *Escherichia coli*

Źródło: Opracowanie własne



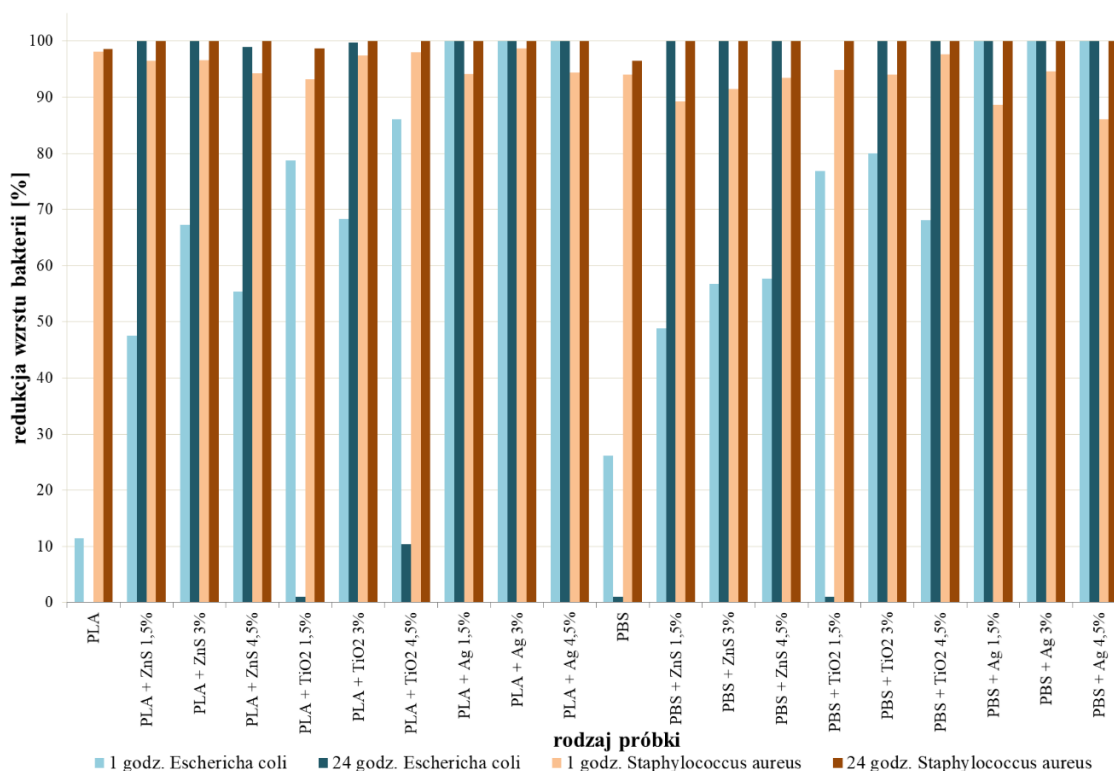
Rys. 7.3 Logarytmiczna redukcja bakterii *Staphylococcus aureus*

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 7.4 %-towa redukcja bakterii *Staphylococcus aureus*

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 7.5 %-towa redukcja bakterii *Escherichia coli* oraz *Staphylococcus aureus*

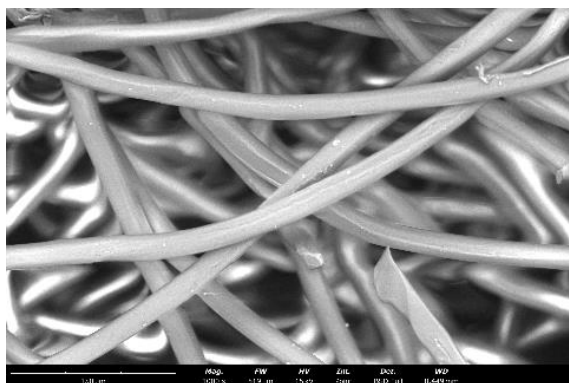
Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższą tabelę oraz wykresy można zaobserwować średnią ($2 \leq A < 3$) i silną ($A \geq 3$) aktywność antybakteryjną włókien modyfikowanych oraz niską ($A < 2$) dla włókien PLA oraz PBS bez dodatków w przypadku obu zastosowanych rodzajów bakterii niezależnie od czasu kontaktu tych włókien z użytymi drobnoustrojami. Do analizy wyników przyjęto logarytmiczne kryteria oceny aktywności antybakteryjnej zgodne z normą PN-EN ISO 20743:2021. Porównując zmodyfikowane materiały filtracyjne możemy zaobserwować, że najsilniejsze właściwości antybakteryjne wykazywały włókna zawierające srebro w swojej strukturze. Materiały te posiadają silną aktywność przeciw *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*. Porównując czas kontaktu próbek z bakteriami można zauważyć, że użyte włókna zawierające Ag po 1 godz. lepiej oddziałują na pałeczki okrężnicy niż na gronkowca złocistego. Jednakże po 24 godzinach dla obu bakterii redukcja % znacząco wzrasta i wynosi ponad 99,99% dla obu rodzajów drobnoustrojów. Analizując wszystkie zmodyfikowane materiały widać, że substancje modyfikujące, lepiej działają przeciwko bakteriom Gram dodatnim niż Gram ujemnym. Kolejną rzeczą jaką można zauważyć na przedstawionych wykresach to niska skuteczność próbek PLA + 1,5% TiO₂ oraz 1,5% PBS + TiO₂ przeciw bakteriom Gram + i Gram -. Stosując podobny udział %-owy

tego dodatku widać, że nie jest on tak skuteczny jak inne substancje antybakteryjne (ZnS, Ag) o identycznej ilości %-towej naniesionej na pozostałe badane materiały filtracyjne.

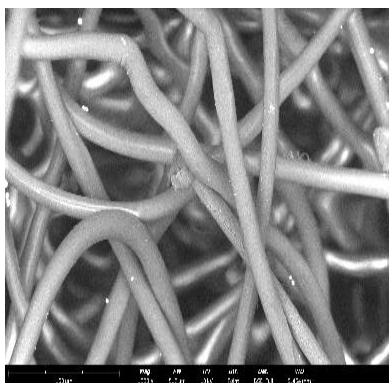
7.2.2. Analiza struktury powierzchniowej otrzymanych materiałów antybakteryjnych- skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM-EDS)

W celu zaobserwowania zmian struktury włókien igłowanych z PLA i PBS, a także włókien wymienionych polimerów, które zostały poddane modyfikacji, przeprowadzono skanowanie ich powierzchni za pomocą mikroskopu w trybie podstawowym za pomocą, którego została zbadana struktura morfologiczna próbek oraz w trybie topograficznym, dzięki któremu zostały precyzyjnie oznaczone pierwiastki pochodzące od włókien tworzących strukturę włókien oraz od użytych modyfikatorów (ZnS, TiO₂, Ag). Obserwację prowadzono w próżni przy swobodnej odległości roboczej (WD), która mieściła się w granicach od 9,2 mm do 10,13 mm. Zdjęcia struktury morfologicznej próbek oraz rozmieszczenia modyfikatorów na strukturze materiału filtracyjnego przedstawiono na poniższych zdjęciach (Rys. 7.6 – 7.55).



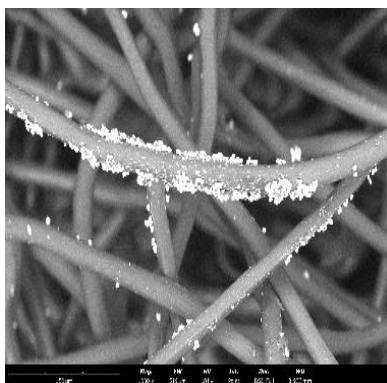
Rys. 7.6 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA

Źródło: Opracowanie własne



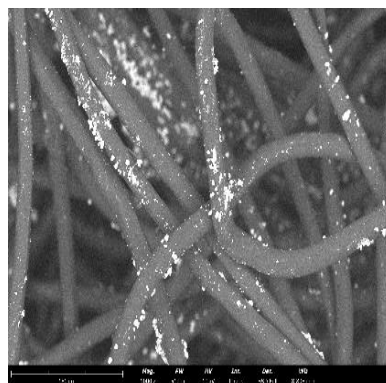
Rys. 7.7 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA + 1,5% ZnS

Źródło: Opracowanie własne



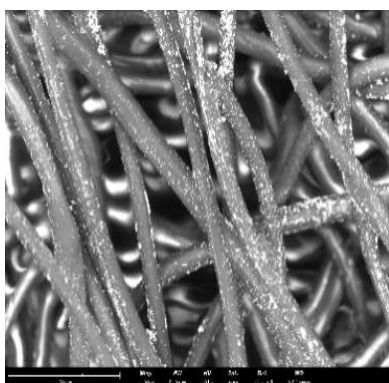
Rys. 7.8 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA + 3% ZnS

Źródło: Opracowanie własne



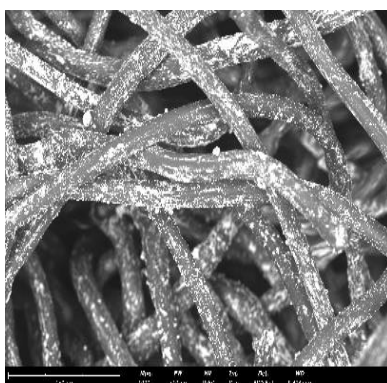
Rys. 7.9 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% ZnS

Źródło: Opracowanie własne



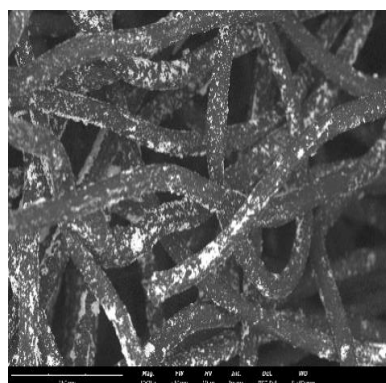
Rys. 7.10 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA + 1,5% nano-Ag

Źródło: Opracowanie własne



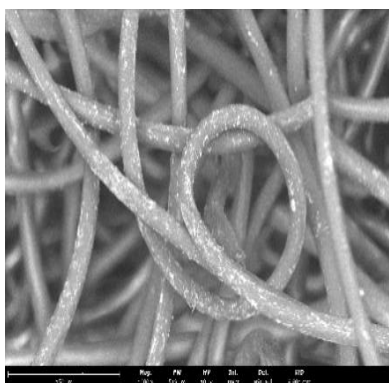
Rys. 7.11 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA + 3% nano-Ag

Źródło: Opracowanie własne



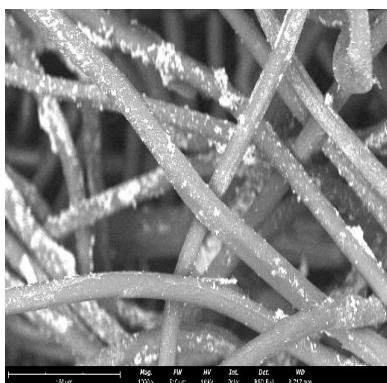
Rys. 7.12 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% nano-Ag

Źródło: Opracowanie własne



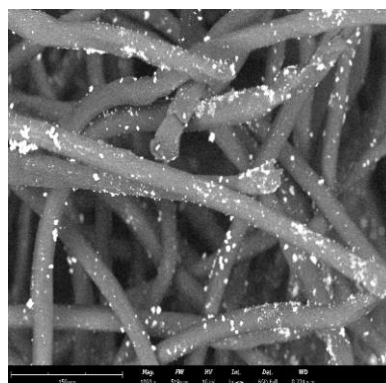
Rys. 7.13 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA + 1,5% TiO₂

Źródło: Opracowanie własne



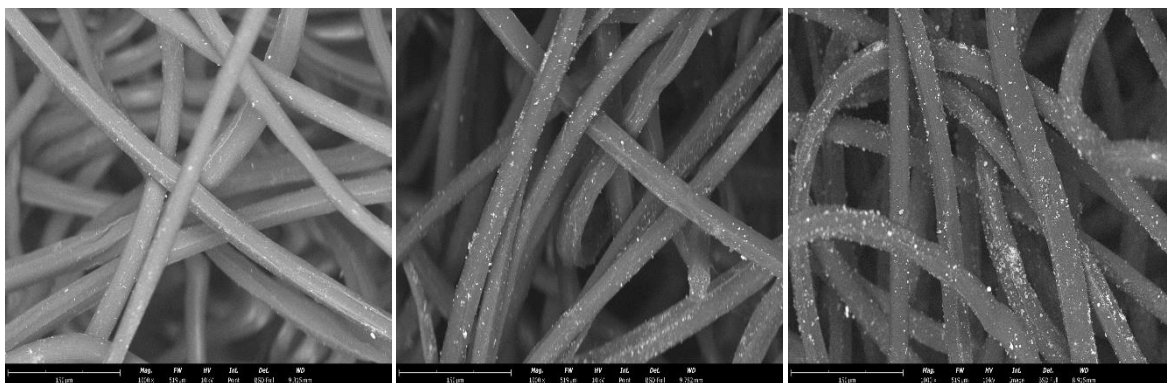
Rys. 7.14 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA + 3% TiO₂

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 7.15 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% TiO₂

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 7.23 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS + 1,5% TiO₂

Rys. 7.24 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS + 3% TiO₂

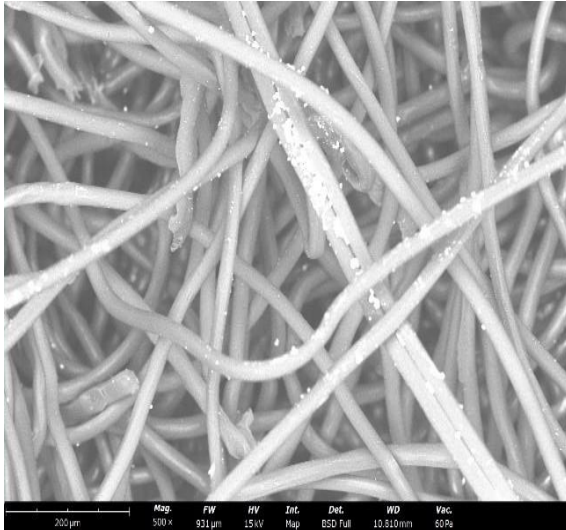
Rys. 7.25 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS + 4,5% TiO₂

Źródło: Opracowanie własne

Źródło: Opracowanie własne

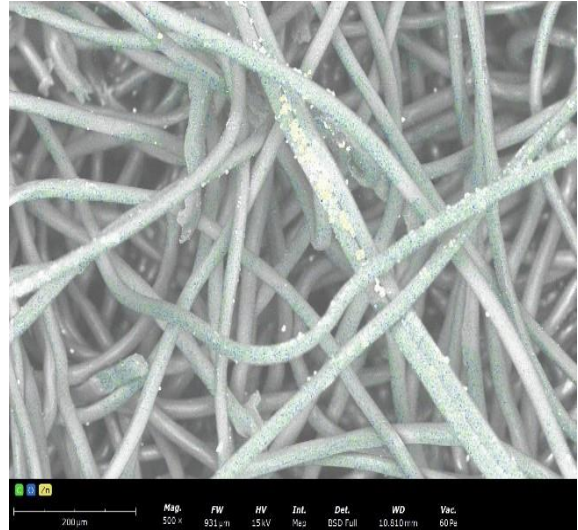
Źródło: Opracowanie własne

Powyższe zdjęcia zostały wykonane przy powiększeniu 1000x, dzięki czemu możemy zaobserwować, że otrzymane włókna PLA oraz PBS cechują się jednorodną strukturą. Nie widać zmian morfologicznych (np. ubytków oraz pęknięć), co świadczy, że użyte modyfikatory nie oddziałują na strukturę modyfikowanych włókien a jedynie się do nich przyklejają, dzięki użytemu środkowi „mocującemu”. Zdjęcia SEM (Rys. 7.6 – 7.25) przedstawiają włókna pokryte modyfikatorami (jasne kropki), które zostały naniesione za pomocą aerografu. Na załączonych zdjęciach widać, że wraz ze wzrostem udziału %-owego użytych związków, względem masy modyfikowanej włókniny, ich ilość znacząco wzrasta na strukturze włókien a samo ułożenie jest chaotyczne i nierównomierne. ZnS w przeciwieństwie do pozostałych modyfikatorów wykazuje dużą tendencję tworzenia dużych skupisk cząstek tzw. aglomeratów, niezależnie od użytego materiału, na którym został naniesiony co doskonale widać na zamieszczonych rysunkach (Rys. 7.7 – 7.9 oraz Rys. 7.17 – 7.19). Natomiast obserwując TiO₂ możemy zaobserwować, że jest on lepiej rozproszony niż ZnS, ale znacznie gorzej niż Ag. Na włóknach z TiO₂ zauważyć można aglomeraty, ale już nie tak duże jak ma to miejsce w przypadku ZnS. Ostatni modyfikator Ag jest rozproszony w sposób najbardziej regularny i nie wykazuje tendencji do tworzenia aglomeratów.



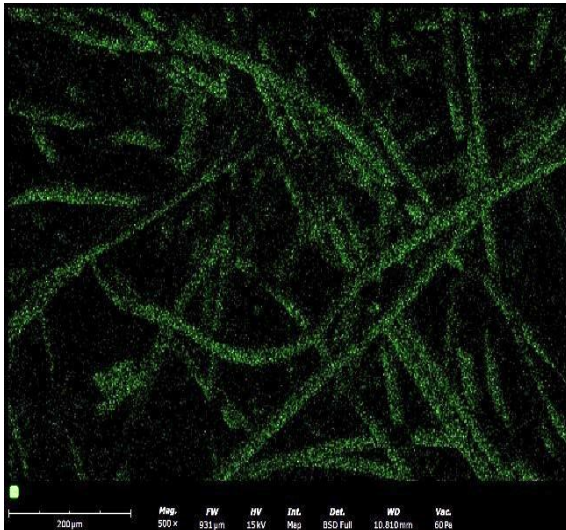
Rys. 7.26 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniiny igłowanej z PLA + 4,5% ZnS

Źródło: Opracowanie własne



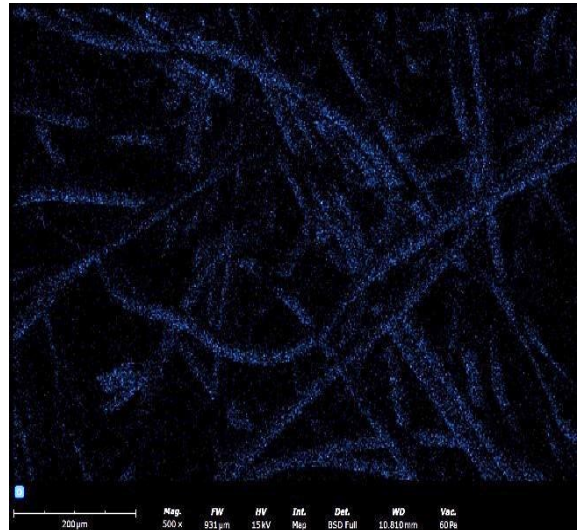
Rys. 7.27 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Zn) dla włókniiny igłowanej z PLA+ 4,5% ZnS

Źródło: Opracowanie własne



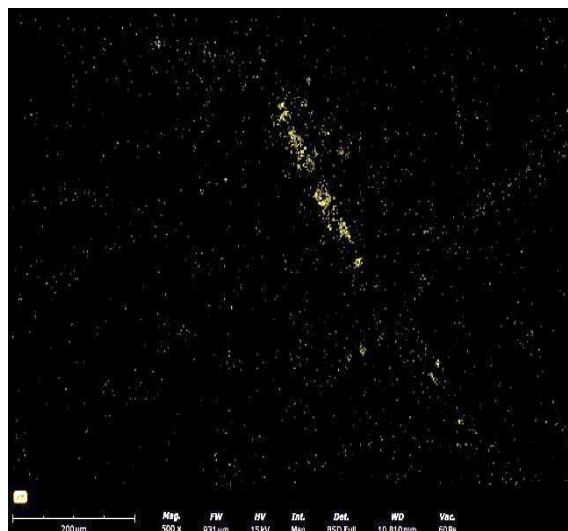
Rys. 7.28 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniiny igłowanej z PLA + 4,5% ZnS

Źródło: Opracowanie własne



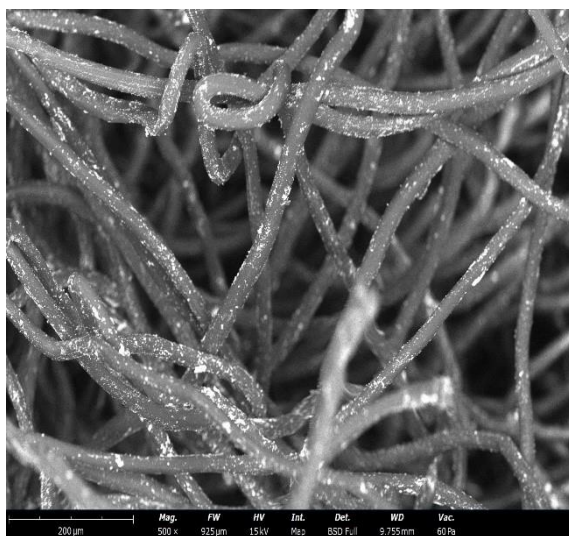
Rys. 7.29 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniiny igłowanej z PLA + 4,5% ZnS

Źródło: Opracowanie własne



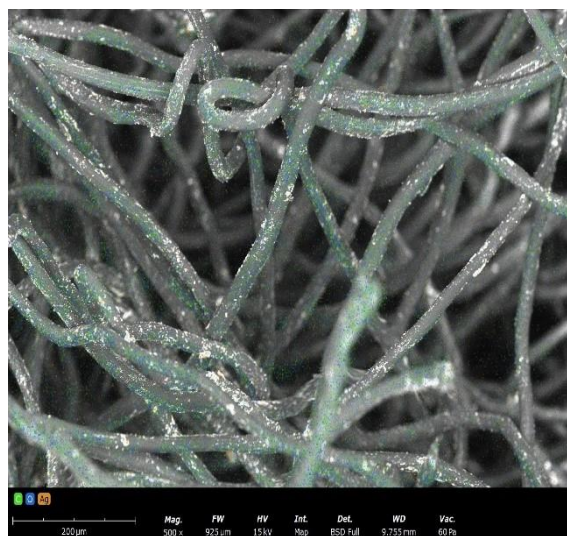
Rys. 7.30 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym cynkiem (Zn) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% ZnS

Źródło: Opracowanie własne



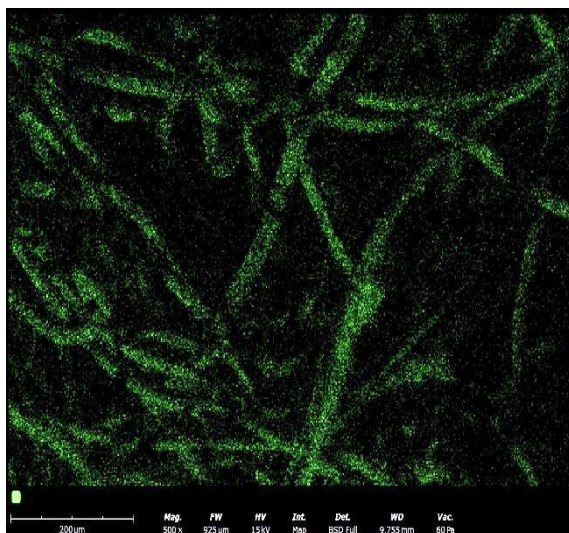
Rys. 7.31 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% nano-Ag

Źródło: Opracowanie własne



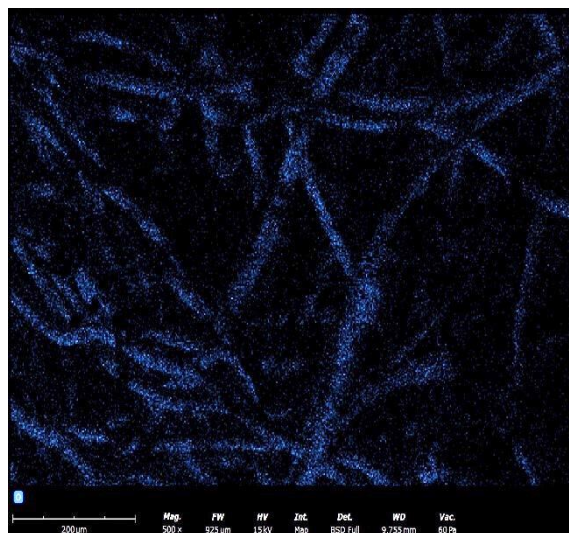
Rys. 7.32 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Ag) dla włókniny igłowanej z PLA+ 4,5% nano-Ag

Źródło: Opracowanie własne



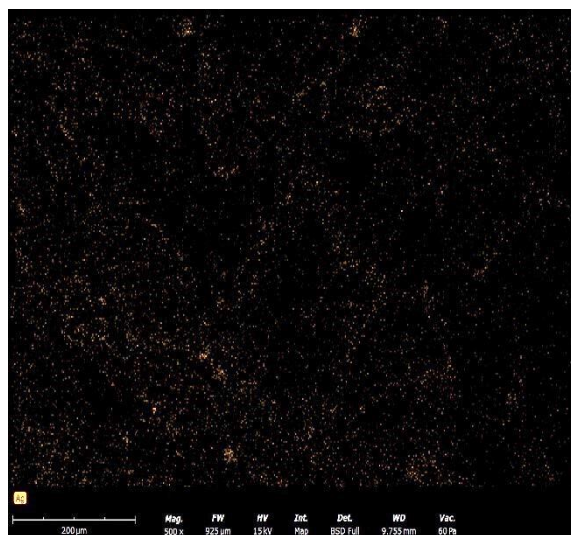
Rys. 7.33 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% nano-Ag

Źródło: Opracowanie własne



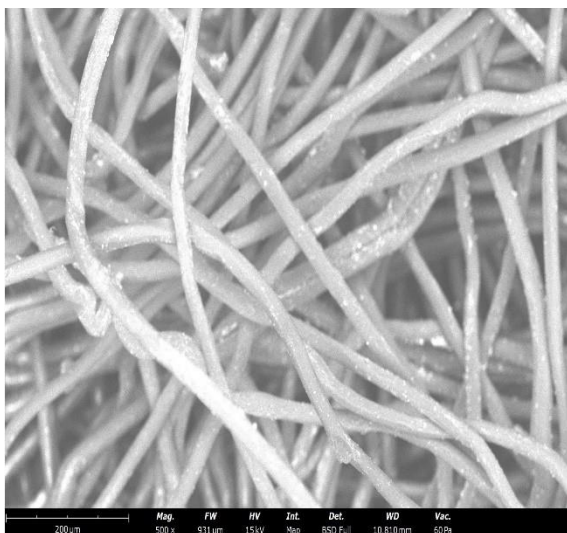
Rys. 7.34 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% nano-Ag

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 7.35 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym srebrem (Ag) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% nano-Ag

Źródło: Opracowanie własne



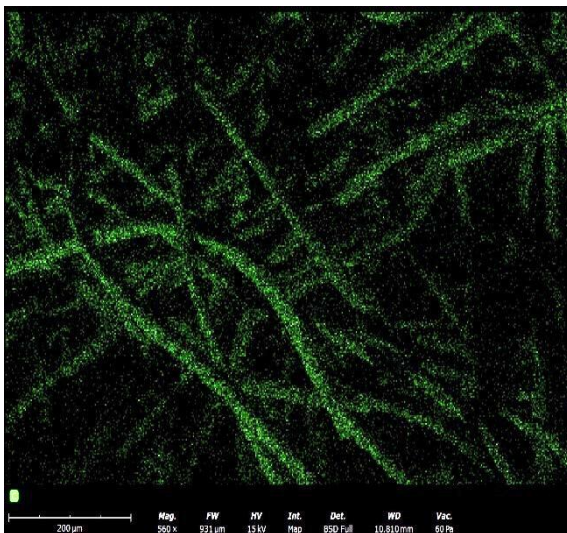
Rys. 7.36 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% TiO₂

Źródło: Opracowanie własne



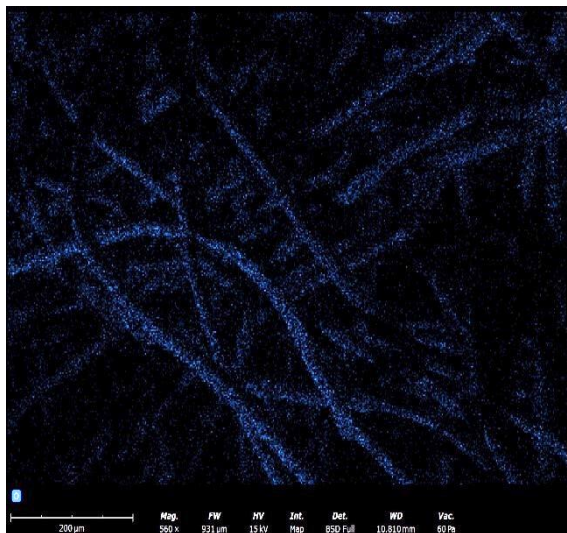
Rys. 7.37 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Ti) dla włókniny igłowanej z PLA+ 4,5% TiO₂

Źródło: Opracowanie własne



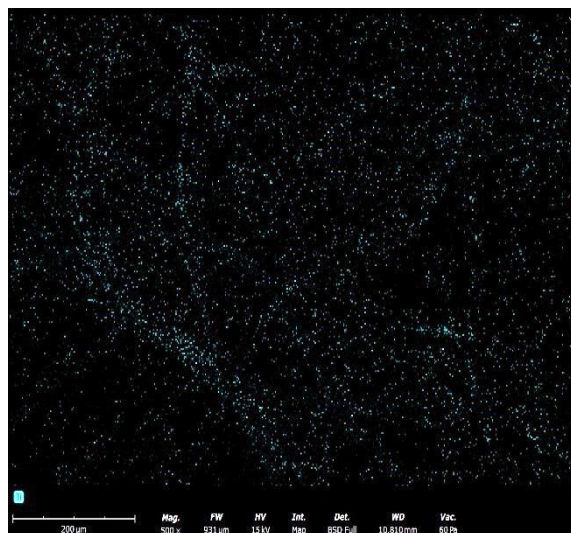
Rys. 7.38 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% TiO₂

Źródło: Opracowanie własne



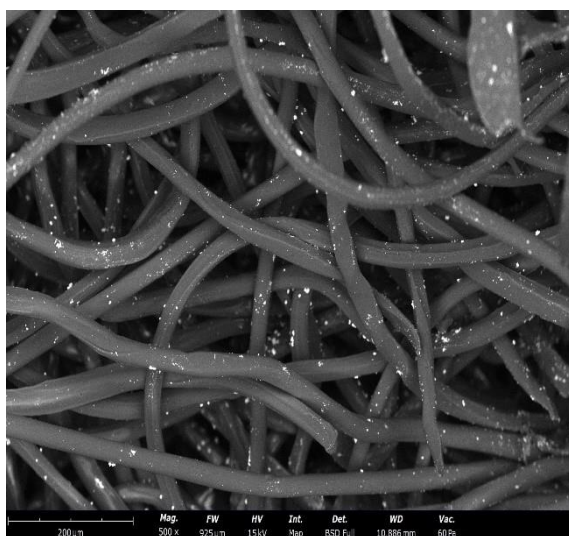
Rys. 7.39 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% TiO₂

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 7.40 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym srebrem (Ti) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% TiO₂

Źródło: Opracowanie własne



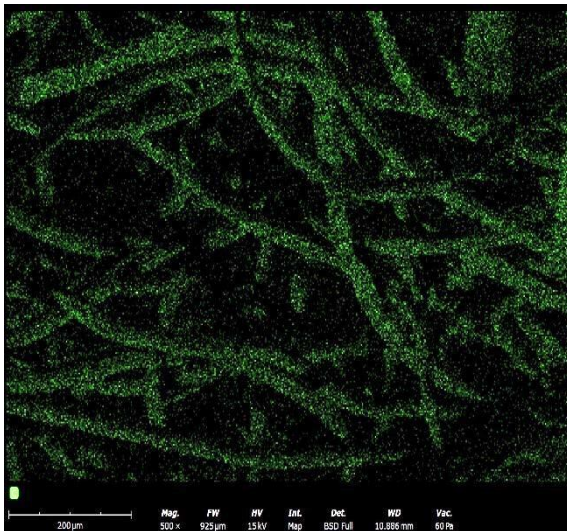
Rys. 7.41 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PBS + 4,5% ZnS

Źródło: Opracowanie własne



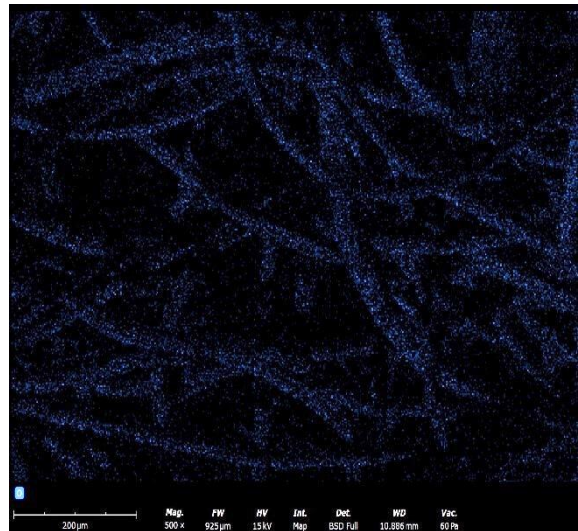
Rys. 7.42 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Zn) dla włókniny igłowanej z PBS + 4,5% ZnS

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 7.43 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PBS + 4,5% ZnS

Źródło: Opracowanie własne



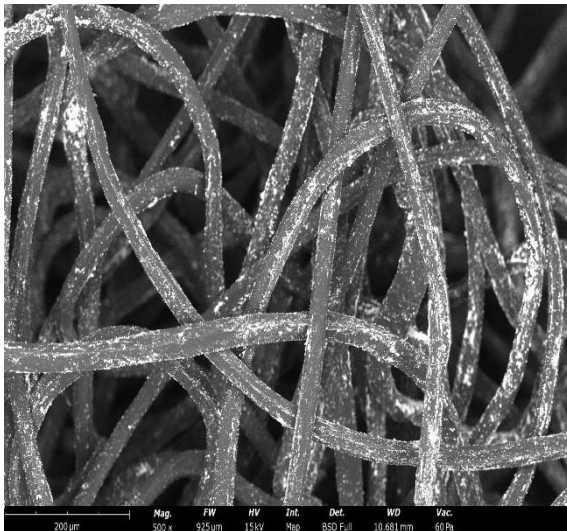
Rys. 7.44 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PBS + 4,5% ZnS

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 7.45 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym cynkiem (Zn) dla włókniny igłowanej z PBS + 4,5% ZnS

Źródło: Opracowanie własne



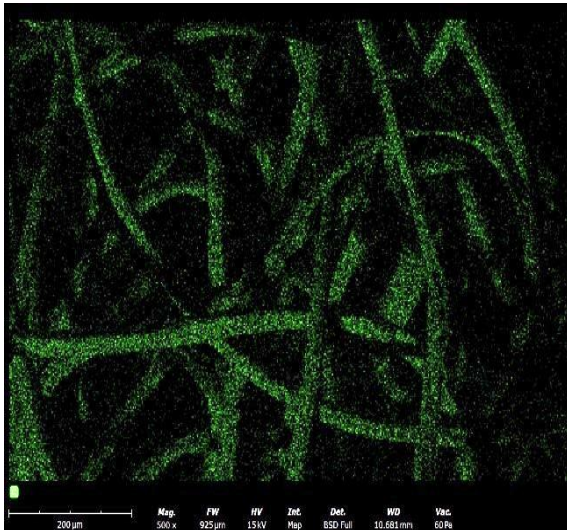
Rys. 7.46 Zdjęcie SEM-EDS dla włókнины igłowanej z PLA + 4,5% nano-Ag

Źródło: Opracowanie własne



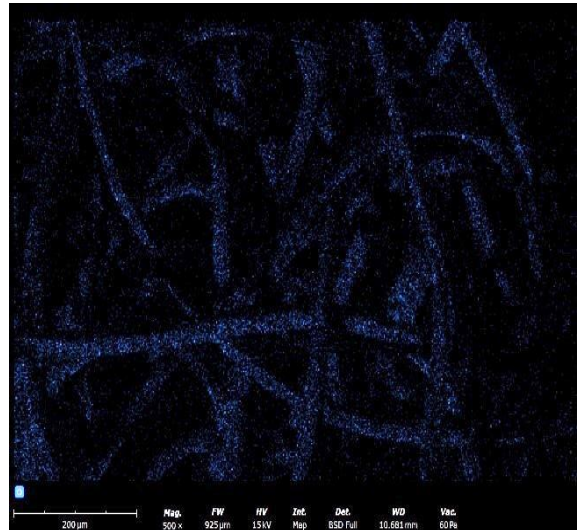
Rys. 7.47 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Ag) dla włókнины igłowanej z PLA+ 4,5% nano-Ag

Źródło: Opracowanie własne



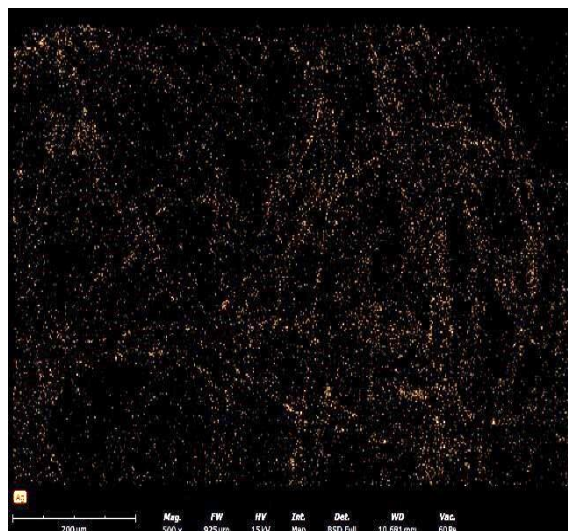
Rys. 7.48 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókнины igłowanej z PLA + 4,5% nano-Ag

Źródło: Opracowanie własne



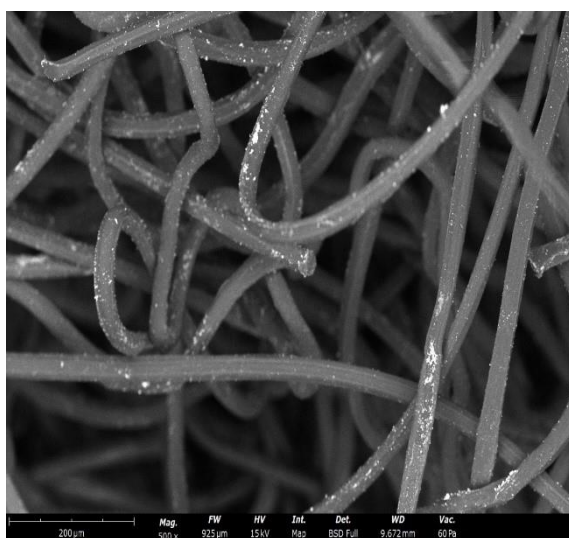
Rys. 7.49 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókнины igłowanej z PLA + 4,5% nano-Ag

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 7.50 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym srebrem (Ag) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% nano-Ag

Źródło: Opracowanie własne



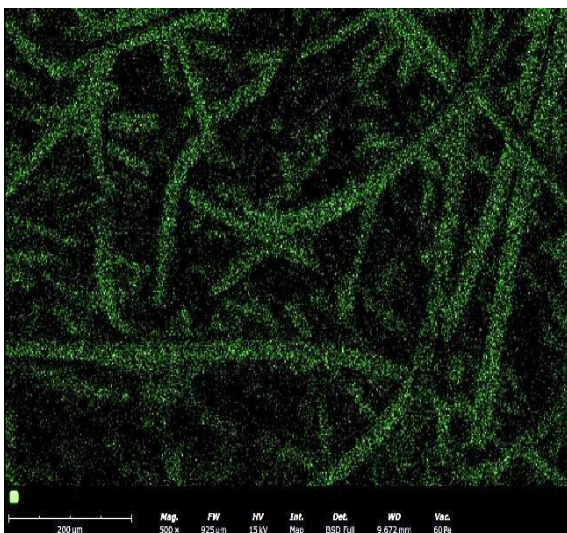
Rys. 7.51 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% TiO₂

Źródło: Opracowanie własne

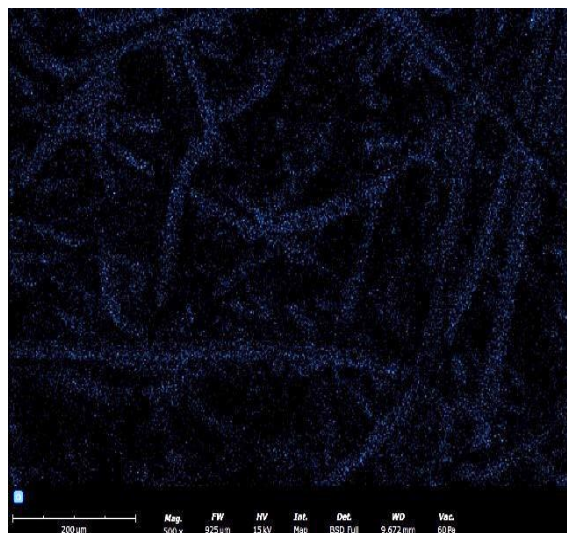


Rys. 7.52 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Ti) dla włókniny igłowanej z PLA+ 4,5% TiO₂

Źródło: Opracowanie własne



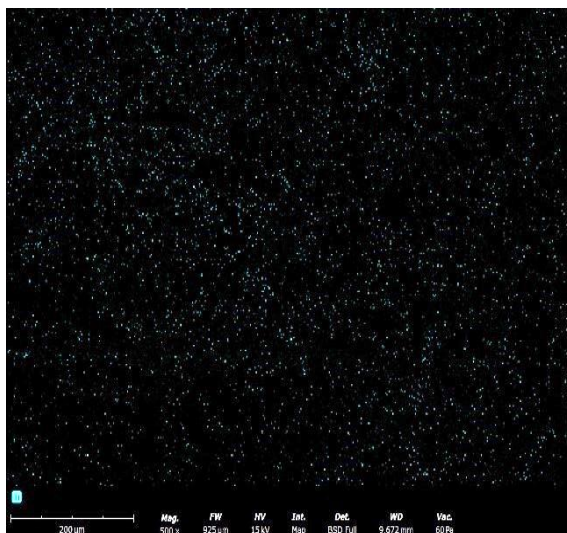
Rys. 7.53 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% TiO₂



Rys. 7.54 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% TiO₂

Źródło: Opracowanie własne

Źródło: Opracowanie własne



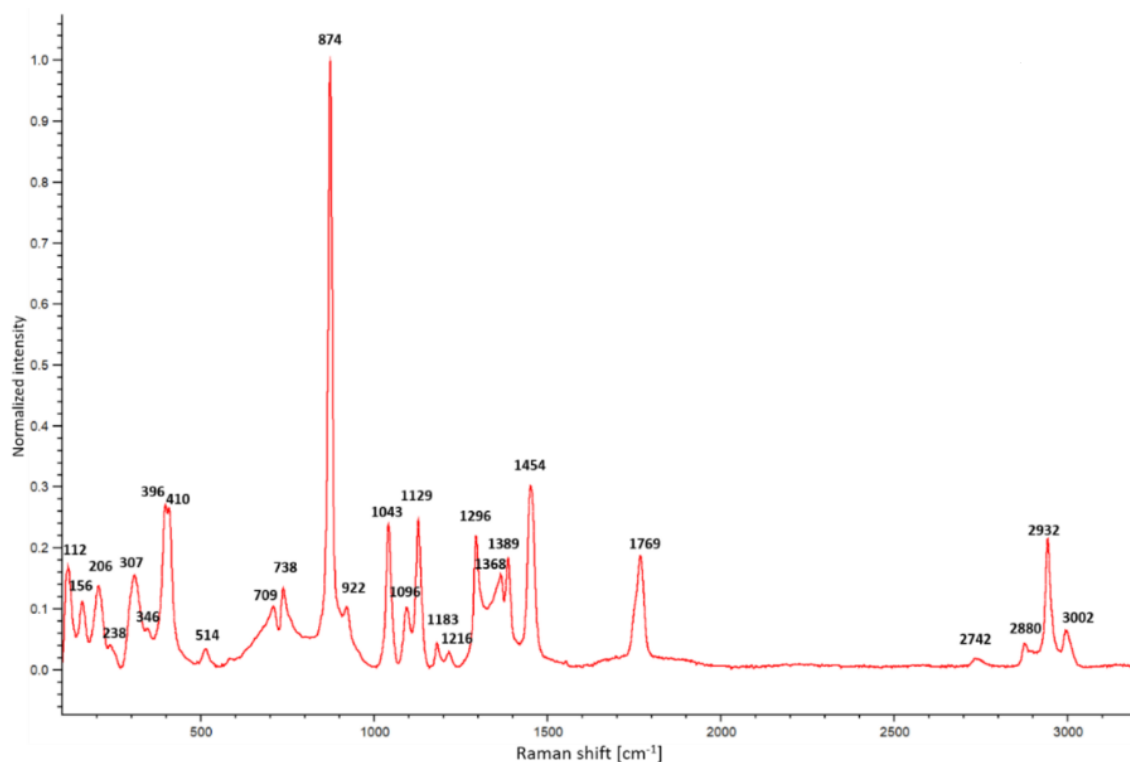
Rys. 7.55 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym srebrem (Ti) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% TiO₂

Źródło: Opracowanie własne

W celu potwierdzenia powyższych obserwacji dotyczących użytych modyfikatorów, wykonano topografię powierzchni włókien, dzięki czemu precyzyjnie oznaczono rozmieszczenie oraz określono pierwiastki pochodzące od włókien tworzących strukturę włóknin oraz od użytych modyfikatorów (ZnS, TiO₂, Ag). Na powyższych zdjęciach kolorem zielony zaznaczono węgiel (C), a kolorem niebieskim tlen (O). Oba te pierwiastki pochodzą od użytych włókien i są ich głównymi składnikami. Natomiast kolorem żółtym oznaczono cynk (Zn), kolorem pomarańczowym tytan (Ti) a kolorem seledynowym srebro (Ag).

7.2.3. Potwierdzenie obecności modyfikatorów na powierzchni włókien igłowanych – spektroskopia Ramana

Przedmiotem badań były włókniny igłowane niemodyfikowane poli(bursztynianu butylenu) (PBS) i poli(kwasu mlekowego) (PLA) oraz modyfikowane tlenkiem tytanu (TiO_2), siarczkiem cynku (ZnS) oraz srebrem (Ag). Użyte stężenie powyższych modyfikatorów wynosiło 4,5% względem masy modyfikowanej włókniny. Tak przygotowane włókniny zostały poddane badaniu spektroskopii Ramana w celu zbadania ich właściwości spektroskopowych – potwierdzenie obecności modyfikatorów na powierzchni badanych próbek. Badanie to wykonano za pomocą spektroskopu Ramana RENISHAW INVIA REFLEX firmy Renishaw (Wielka Brytania), uzbrojonego w mikroskop optyczny LEICA również firmy Renishaw (Wielka Brytania). Źródłem wzbudzenia był laser, którego długość fali wynosiła 785 nm, a jego intensywność oraz czas oddziaływania (od 30 do 300 sekund) było dobierane indywidualnie przy każdej badanej włókninie. Do rejestracji widm użyto siatki dyfrakcyjnej 1200 linii otrzymując rozdzielczość spektralną na poziomie $\sim 1\text{cm}^{-1}$. Za pomocą programu WiRe (Windows® Raman Environment) firmy Renishaw (Wielka Brytania) dokonano obróbki widm Ramana. Obróbka polegała na usunięciu pików promieniowania kosmicznego, wygładzeniu i normalizacji widm w osi intensywności oraz korekcję linii bazowej. Wyniki badań niemodyfikowanych oraz zmodyfikowanych włókien przedstawiono za pomocą poniższych widm Ramana (Rys. 7.56 – 7.76.).

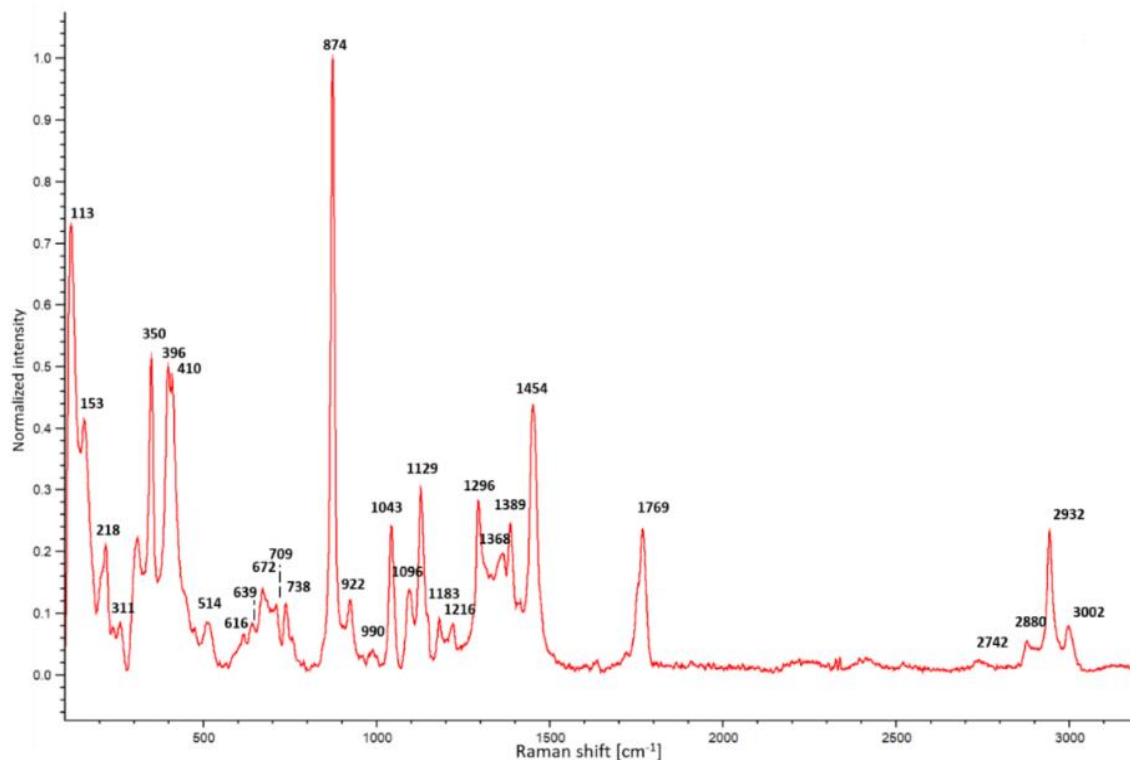


Rys. 7.56 Widmo Ramana włókny PLA

Źródło: Opracowanie własne

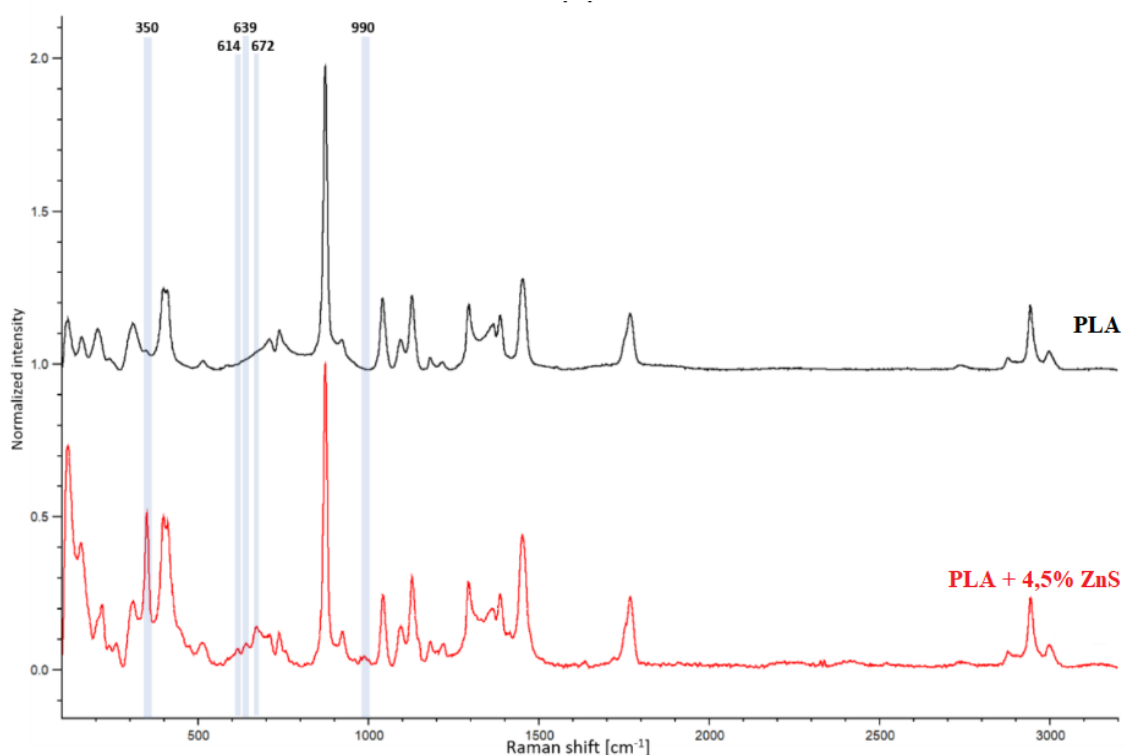
Analizę położenia i intensywności charakterystycznych sygnałów występujących na widmie Ramana PLA (Rys. 7.56.) przeprowadzono w oparciu o dane literaturowe [261, 272, 273]. Na analizowanym widmie widoczne są liczne, intensywne pasma związane z drganiami wiązań występujących w cząsteczkach polimeru. Sygnały z maksimum przy 112, 156, 206 i 238 cm^{-1} pochodzą od drgań deformacyjnych (skręcających) szkieletu węglowego $\tau(\text{C-C})$ polimeru. Pik przy 307 cm^{-1} reprezentuje drgania deformacyjne wiązania $\delta(\text{C-O-C})$. Intensitywne pasmo z maksimum przy 396 i 410 cm^{-1} związane jest z drganiami zginającymi (deformacyjnymi) wiązania $\delta(\text{C-C-O})$. Piki z zakresu 700–740 cm^{-1} pochodzą od drgań wiązania C=O : zginających $\delta(\text{C=O})$ i rozciągających $\nu(\text{C=O})$. Pasma o największej intensywności na widmie przy 874 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym wiązania $\nu(\text{C-COO})$. Wąskiemu pikowi z maksimum 1043 cm^{-1} przypisuje się występowanie drgań rozciągających wiązania $\nu(\text{C-CH}_3)$. Pasma przy 1096 cm^{-1} pochodzi od drgań symetrycznych rozciągających wiązania $\nu_s(\text{C-O-C})$, natomiast pik przy 1129 cm^{-1} od drgań asymetrycznych rozciągających wiązania $\nu_{as}(\text{C-CH}_3)$. Sygnały przy 1183 i 1216 cm^{-1} związane są z występowaniem drgań asymetrycznych rozciągających wiązania $\nu_{as}(\text{C-O-C})$. Pasma z zakresu 1296 – 1389 cm^{-1} pochodzą od drgań deformacyjnych wiązań $\delta(\text{C-H})$ i nożycowych grupy $\delta_s(\text{CH}_3)$. Intensitywne pasmo z maksimum przy 1454 cm^{-1} związane jest z drganiami asymetrycznymi deformacyjnymi wiązania $\delta_{as}(\text{CH}_3)$. Drgania

rozciągające grupy karbonylowej $\nu(\text{C}=\text{O})$ rejestrowane są jako pasmo z maksimum przy 1769 cm^{-1} . Szerokie pasma z maksimum przy 2880 , 2946 oraz 3002 cm^{-1} pochodzą odpowiednio od drgań: rozciągających wiązania $\nu(\text{CH})$ oraz rozciągających symetrycznych i asymetrycznych grup $\nu_s(\text{CH}_3)$ i $\nu_{as}(\text{CH}_3)$.



Rys. 7.57 Widmo Ramana dla zmodyfikowanej włókniny PLA + 4,5% ZnS

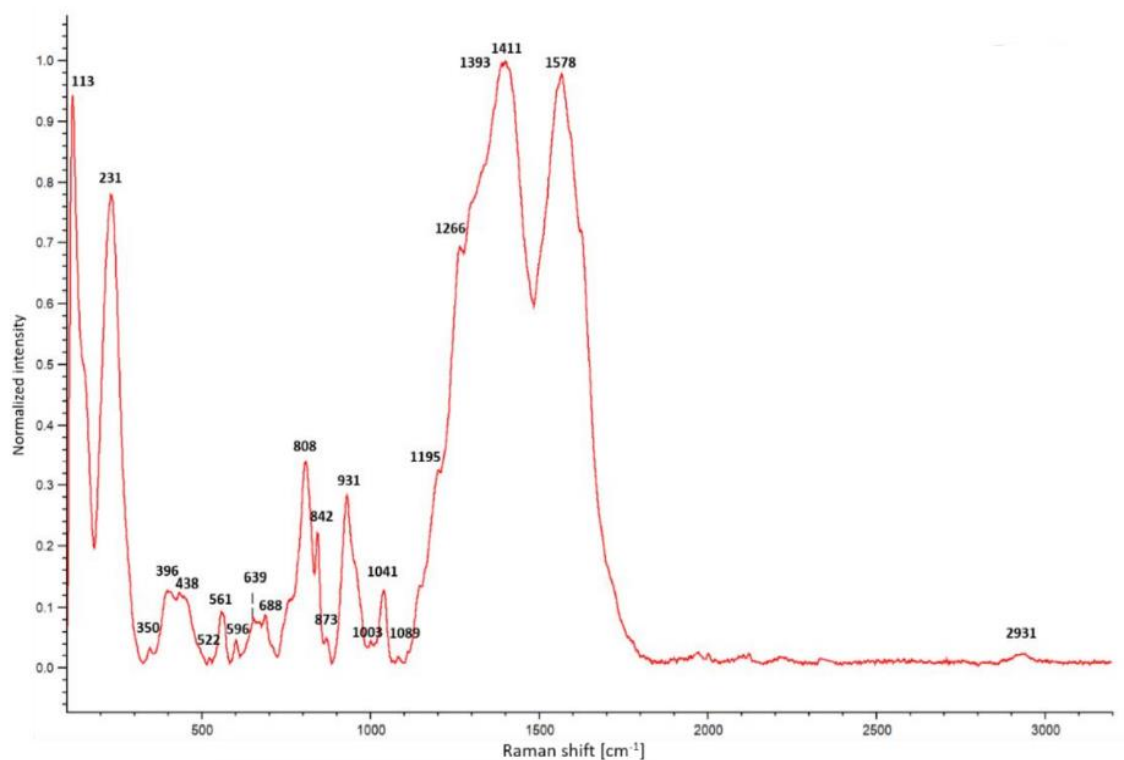
Źródło: Opracowanie własne



Rys. 7.58 Porównanie widm włókniwy PLA z włókniną PLA + 4,5% ZnS.

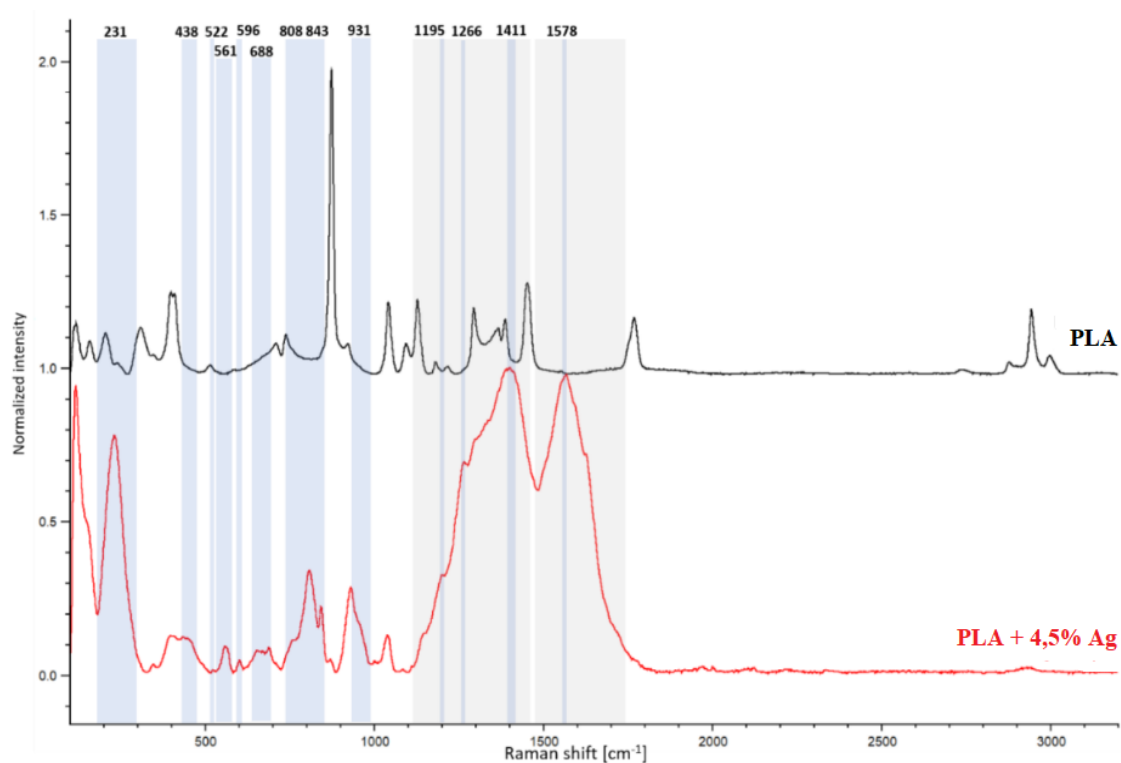
Źródło: Opracowanie własne

Na widmie Ramana PLA + 4,5%ZnS widać liczne pasma, które pochodzą od PLA i mają one swoje maksima przy: 113, 153, 218, 311, 396, 411, 514, 709, 738, 874, 922, 1043, 1096, 1129, 1183, 1216, 1296, 1368, 1389, 1454, 1769, 2880, 2932, 3002 cm^{-1} . Prócz wspomnianych pasm, na powyższym widmie porównawczym (Rys..) zaobserwować można fale o długościach 350, 614, 639, 672 oraz 990 cm^{-1} , które według literatury [274, 275] pochodzą od zastosowanego modyfikatora – ZnS.



Rys. 7.59 Widmo Ramana dla zmodyfikowanej włókniny PLA + 4,5% Ag

Źródło: Opracowanie własne

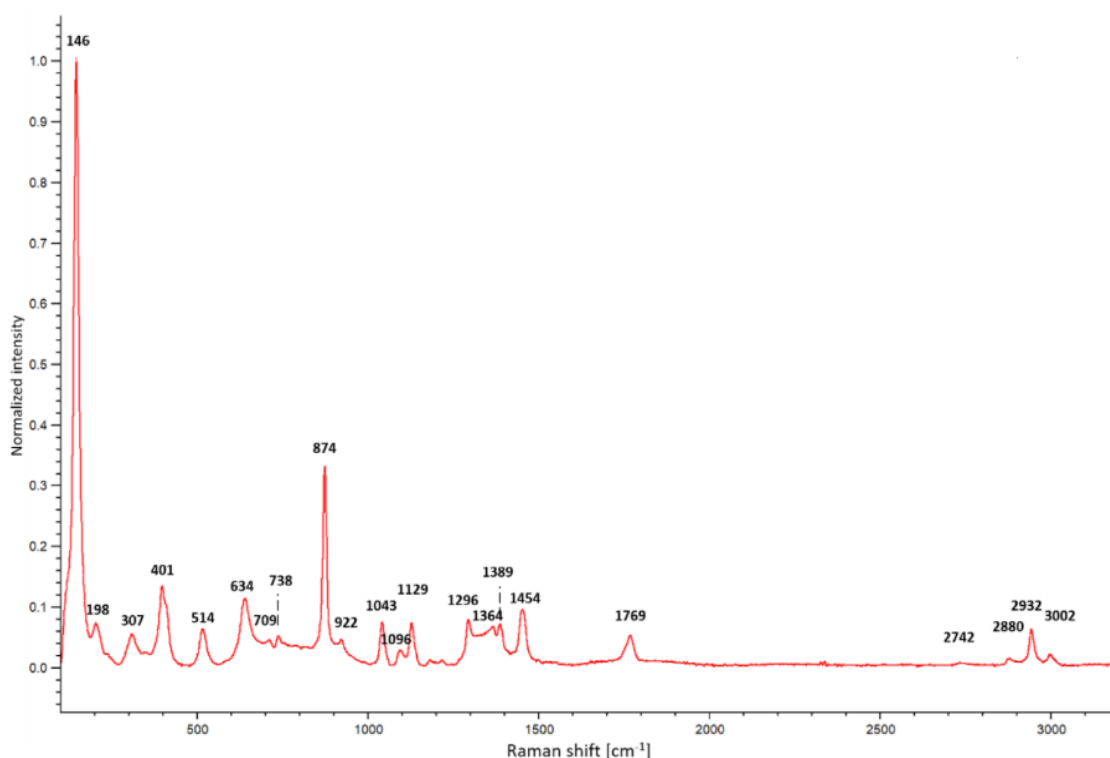


Rys. 7.60 Porównanie widm włókniny PLA z włókniną PLA + 4,5% Ag

Źródło: Opracowanie własne

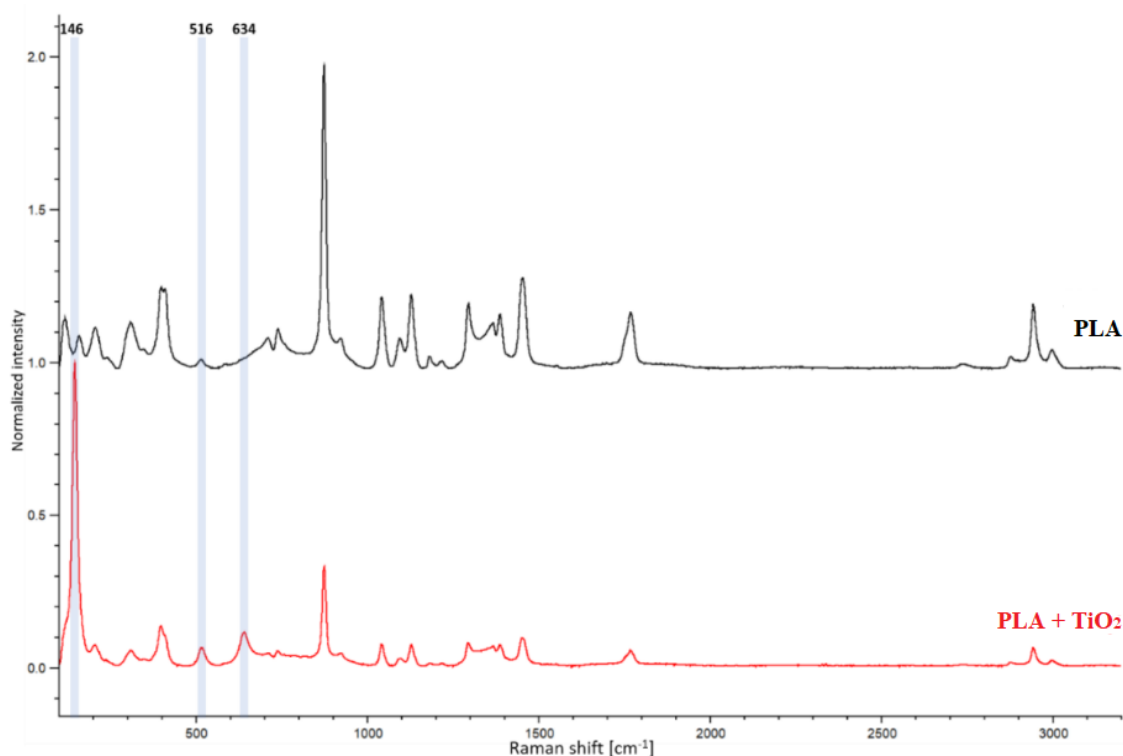
W widmie Ramana (Rys. 7.59) PLA + 4,5% Ag występują liczne, intensywne sygnały z maksimum przy: 113, 231, 350, 396, 438, 522, 561, 596, 639, 688, 688, 808, 842, 873,

931, 1003, 1041, 1089, 1195, 1266, 1393, 1411, 1578, 2931 cm^{-1} . Widma PLA i PLA + 4,5% Ag znacznie różnią się od siebie (Rys. 7.60). Wygląd widma PLA + 4,5% Ag oraz częstości i intensywności występowania pasm są charakterystyczne dla widm srebra, które opisano w literaturze [276, 277] i w badanej próbce występują przy: 231, 438, 522, 561, 596, 688, 808, 843, 931 oraz jako szerokie pasma z zakresu 1120-1750 cm^{-1} z maksimum przy 1195, 1266, 1411 i 1578 cm^{-1} .



Rys. 7.61 Widmo Ramana dla zmodyfikowanej włókniny PLA + 4,5% TiO_2

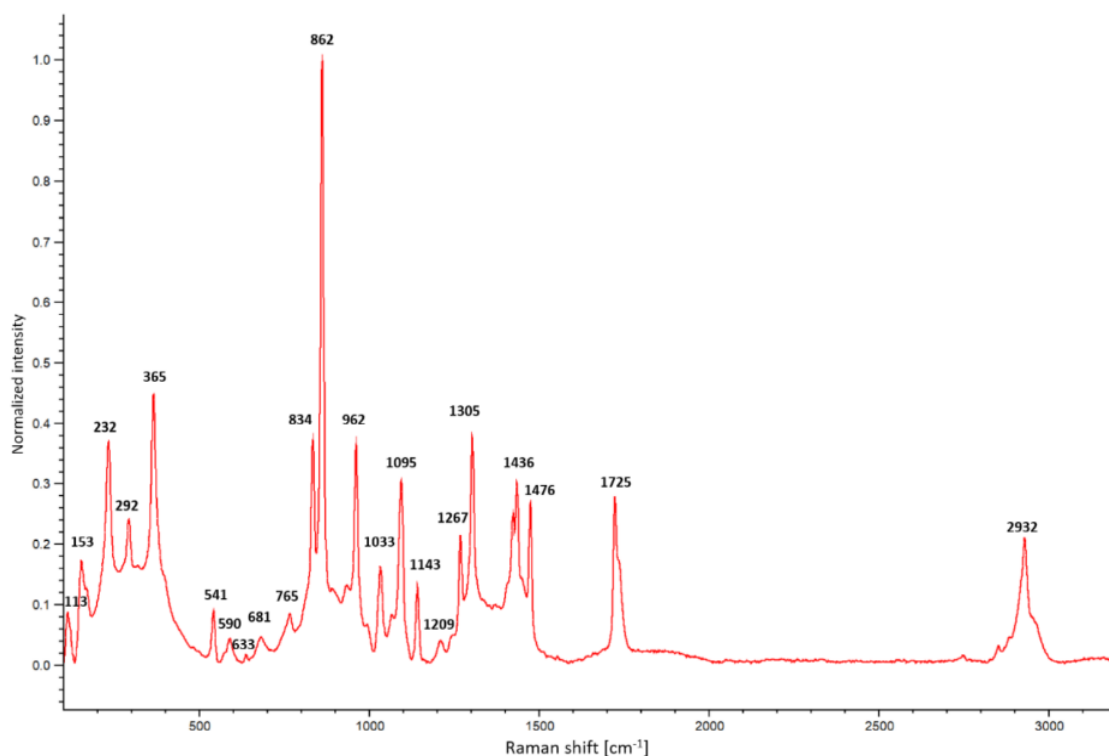
Źródło: Opracowanie własne



Rys. 7.62 Porównanie widm włókniwy PLA z włókniną PLA + 4,5% TiO₂

Źródło: Opracowanie własne

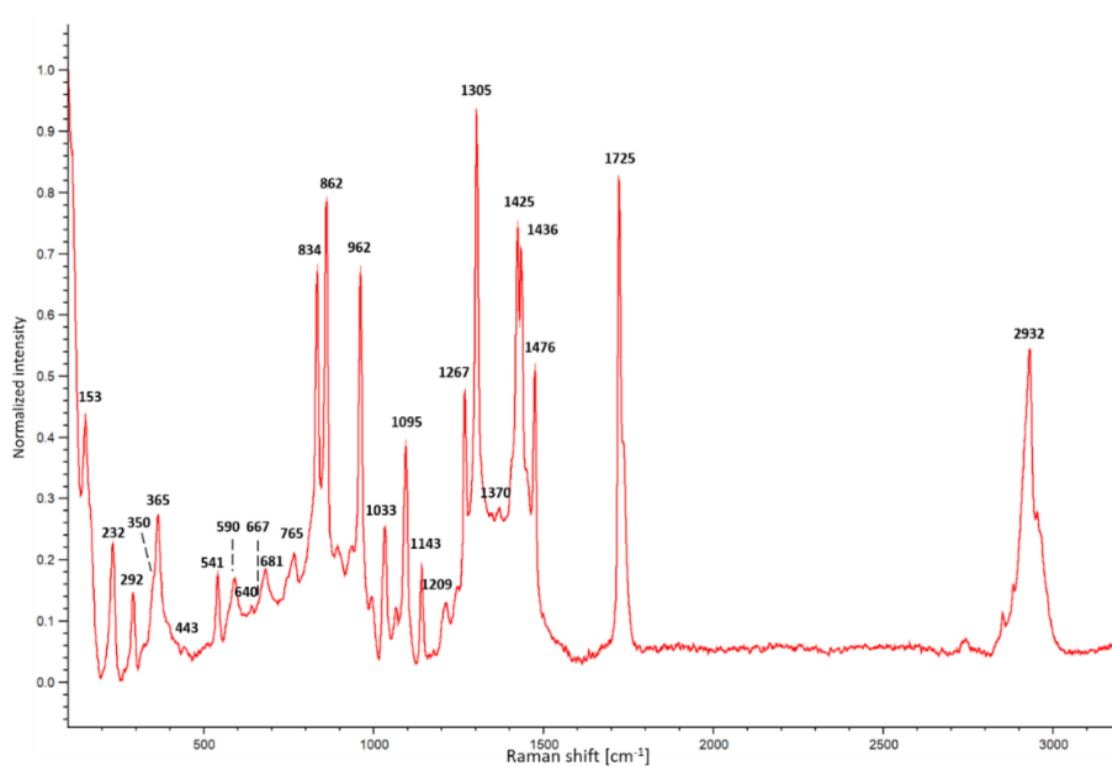
Widmo Ramana PLA + 4,5% TiO₂ z zaznaczonymi charakterystycznymi sygnałami zostało zaprezentowane na Rysunku 7.61, a porównanie widm Ramana PLA i PLA + 4,5% TiO₂ na Rysunku. Na widmie Ramana PLA + 4,5% TiO₂ widoczne są liczne, intensywne pasma, pochodzące od obu składników. Do PLA należą pasm o długościach fal: 307, 401, 514, 709, 738, 874, 922, 1043, 1096, 1129, 1296, 1364, 1389, 1454, 1769, 2880, 2932, 3002 cm⁻¹, natomiast pasma 146, 516 (zwiększenie intensywności pasma), 634 cm⁻¹ pochodzą od TiO₂. Pasma te są charakterystyczne dla anatazu – polimorficznej odmiany tlenku tytanu [278, 279].



Rys. 7.63 Widmo Ramana włókniny PBS

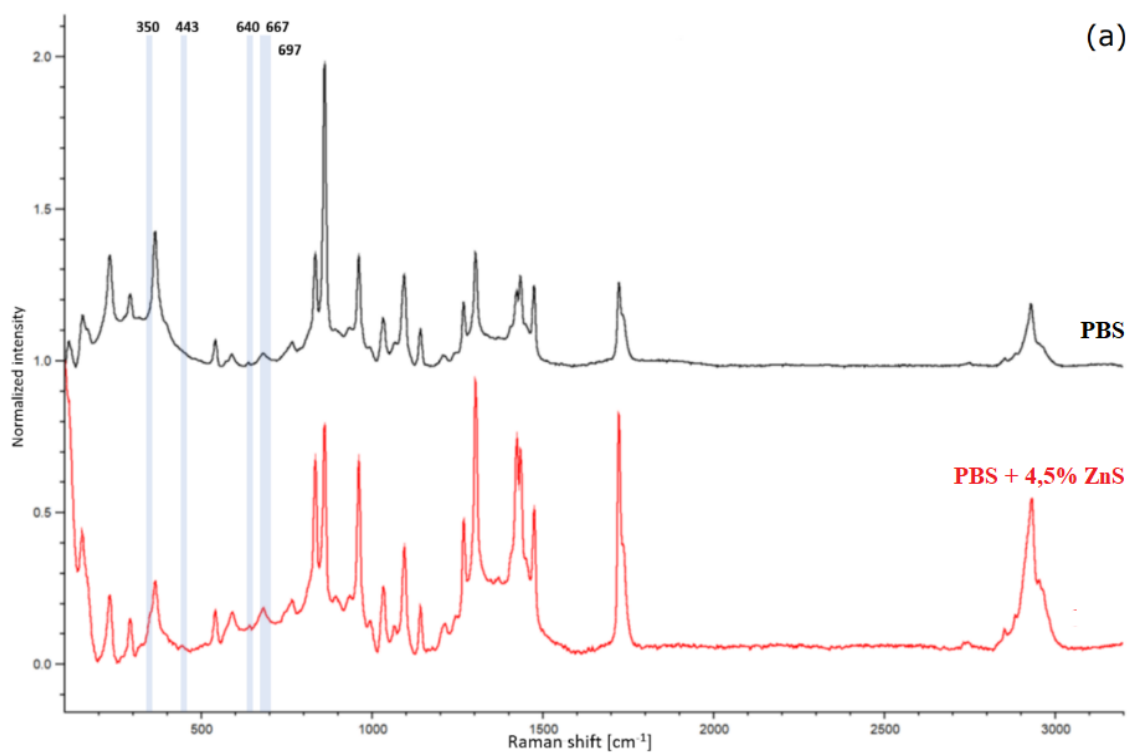
Źródło: Opracowanie własne

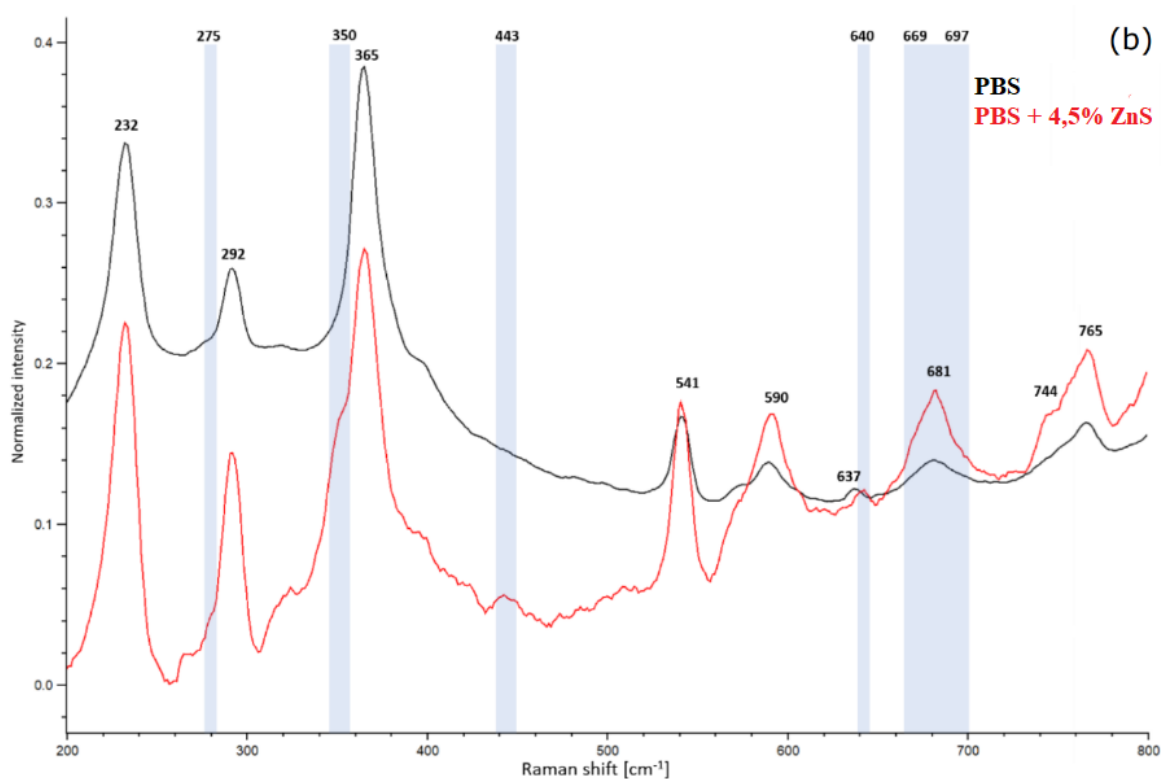
Powyższy rysunek (Rys. 7.63) pokazuje widmo Ramana dla włókniny PBS, gdzie widoczne są liczne, intensywne pasma, pochodzące od drgań wiązań i grup funkcyjnych polimeru. Do analizy położenia i intensywności charakterystycznych sygnałów wykorzystano dane literaturowe [261, 280], które również umożliwiły potwierdzenie, że badana włóknina wytworzona jest z PBS. Piki z maksimum przy 292 i 365 cm^{-1} pochodzą od drgań zginających szkieletu $\delta(\text{-C-C-O-})$. Pasma o największej intensywności na widmie z maksimum przy 834 i 862 cm^{-1} to drgania zginające w płaszczyźnie ugrupowania estrowego $\delta(\text{C-COO})$. Drgania zginające wiązania $\delta(\text{C-OH})$ grup karboksylowych rejestrowane są jako pik przy 962 cm^{-1} . Pasma z maksimum przy 1033 cm^{-1} związane jest z występowaniem drgań rozciągających wiązania $\nu(\text{O-C-C})$. Sygnał przy 1305 cm^{-1} odpowiada drganiom symetrycznym rozciągającym wiązań $\nu(\text{CH}_2)$ w grupach metylenowych łańcucha PBS, a drgania między 1143 a 1209 cm^{-1} pochodzą od drgań rozciągających wiązania $\nu(\text{C-O-C})$ grup estrowych. Piki występujące między 1420 a 1476 cm^{-1} związane są z występowaniem drgań asymetrycznych zginających wiązania $\delta(\text{C-H})$. Intensywne pasmo z maksimum przy 1725 cm^{-1} pochodzi od drgań rozciągających grupy karbonylowej $\nu(\text{C=O})$ z ugrupowania estrowego. Pasma z zakresu 2800 – 3000 z maksimum przy 2932 cm^{-1} związane są z występowaniem drgań symetrycznych i asymetrycznych rozciągających wiązań w grupach metylenowych $\nu(\text{CH}_2)$.



Rys. 7.64 Widmo Ramana dla zmodyfikowanej włókniny PBS + 4,5% ZnS

Źródło: Opracowanie własne

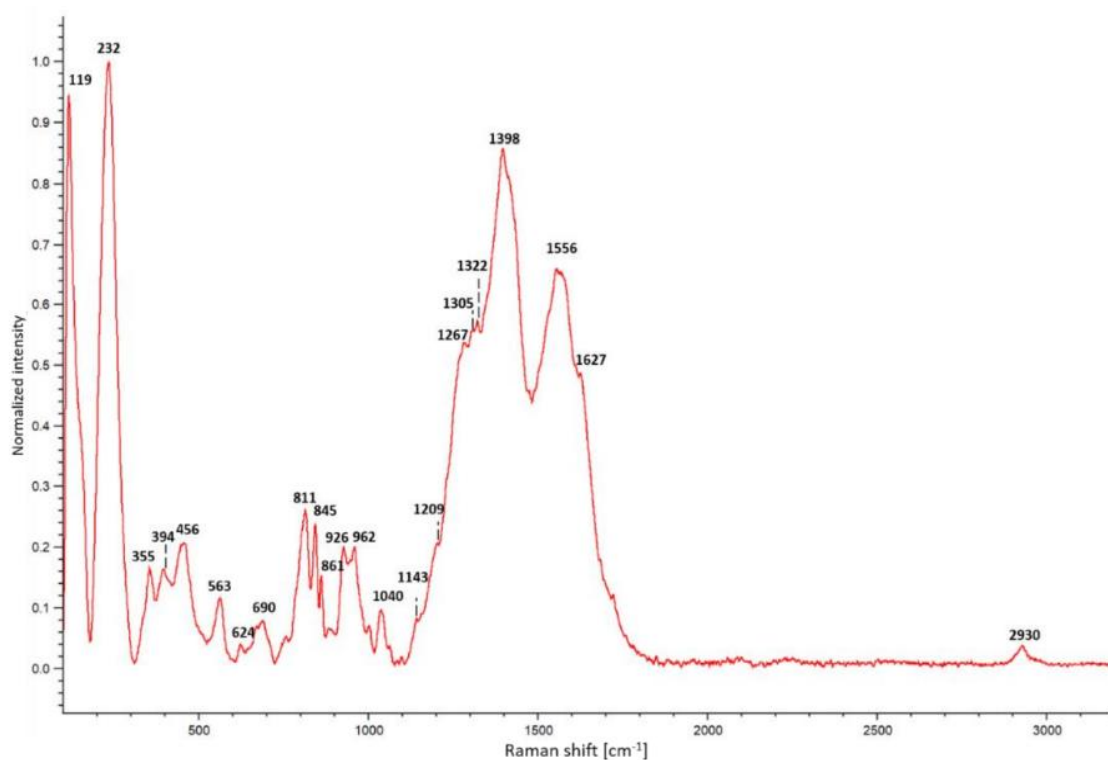




Rys. 7.65 Porównanie widm włókniny PBS z włókniną PBS + 4,5% ZnS (a) porównanie widm włókniny PBS z włókniną PBS + 4,5% ZnS w zakresie 200 - 800 cm^{-1} (b)

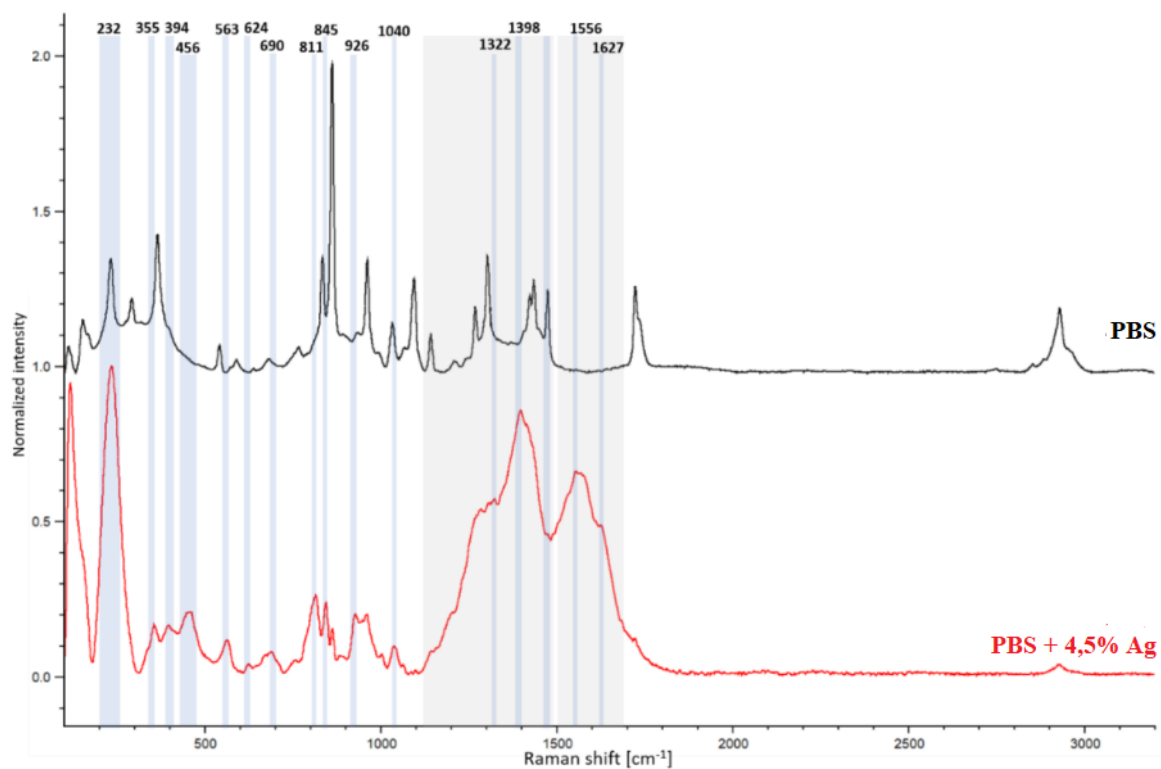
Źródło: Opracowanie własne

Na widmie Ramana PBS + 4,5% Zn (Rys. 7.65) można zauważyć liczne, intensywne pasma pochodzące głównie od PBS. Ich maksimum rejestrowane jest przy: 153, 232, 292, 365, 541, 590, 640, 681, 765, 834, 862, 962, 1033, 1095, 1143, 1209, 1267, 1305, 1425, 1436, 1476, 1725, 2932 cm^{-1} . W widmie próbki PBS + 4,5% Zn, w porównaniu do widma próbki PBS (Rys.), obserwuje się delikatne zmiany w wyglądzie pasm przy długości fali: 275, 350, 640, 669 oraz 697 cm^{-1} oraz dodatkowy pik o niskiej intensywności z maksimum przy 443 cm^{-1} , które mogą pochodzić od zastosowanego modyfikatora – ZnS. Analiza danych literaturowych wskazuje, że pasma charakterystyczne dla ZnS występują przy: 277, 348, 419, 449, 613, 635, 667, 696, 978, 1044 cm^{-1} [275, 281, 282]. W przypadku badanej włókniny można zauważyć, że pasma ZnS nakładają się z intensywnymi pasmami PBS, co utrudnia ich identyfikację. Dla pasm z maksimum przy 275 i 350 oraz 669 i 697 cm^{-1} obserwuje się poszerzenie ramienia piku pochodzącego od PBS. Dodatkowo obserwuje się przesunięcie maksimum piku z 637 na 640 cm^{-1} .



Rys. 7.66 Widmo Ramana dla zmodyfikowanej włókniny PBS + 4,5% Ag

Źródło: Opracowanie własne

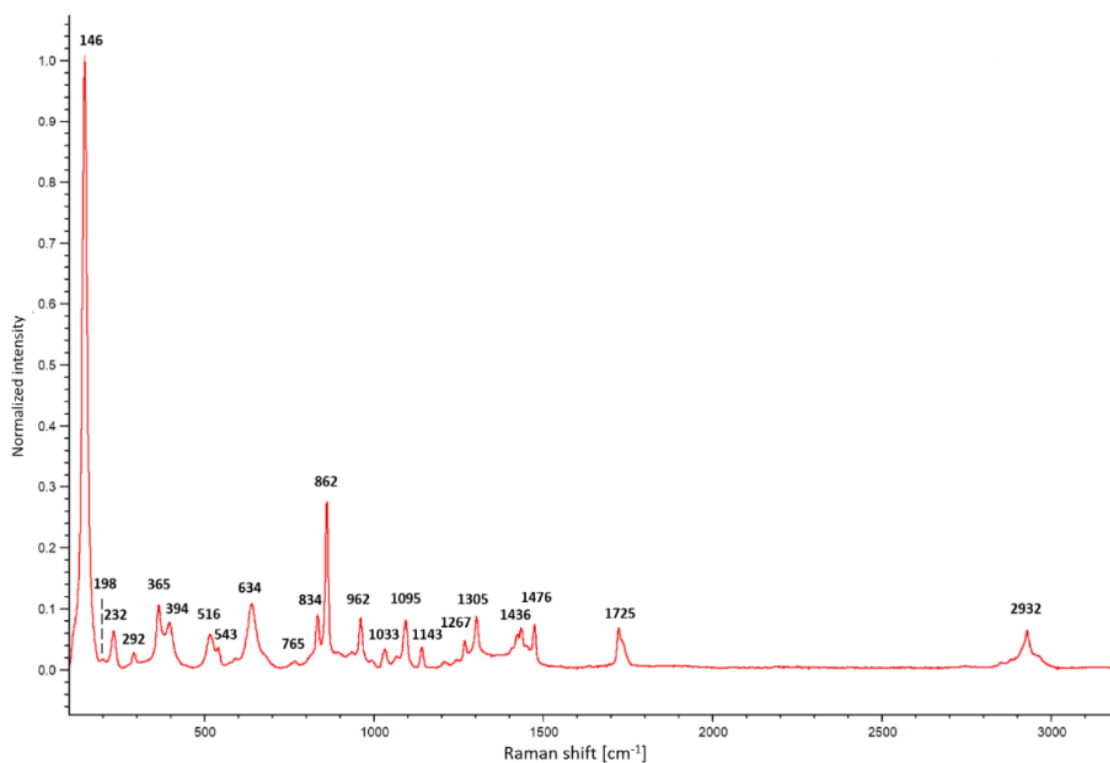


Rys. 7.67 Porównanie widm włókniny PBS z włókniną PBS + 4,5% Ag

Źródło: Opracowanie własne

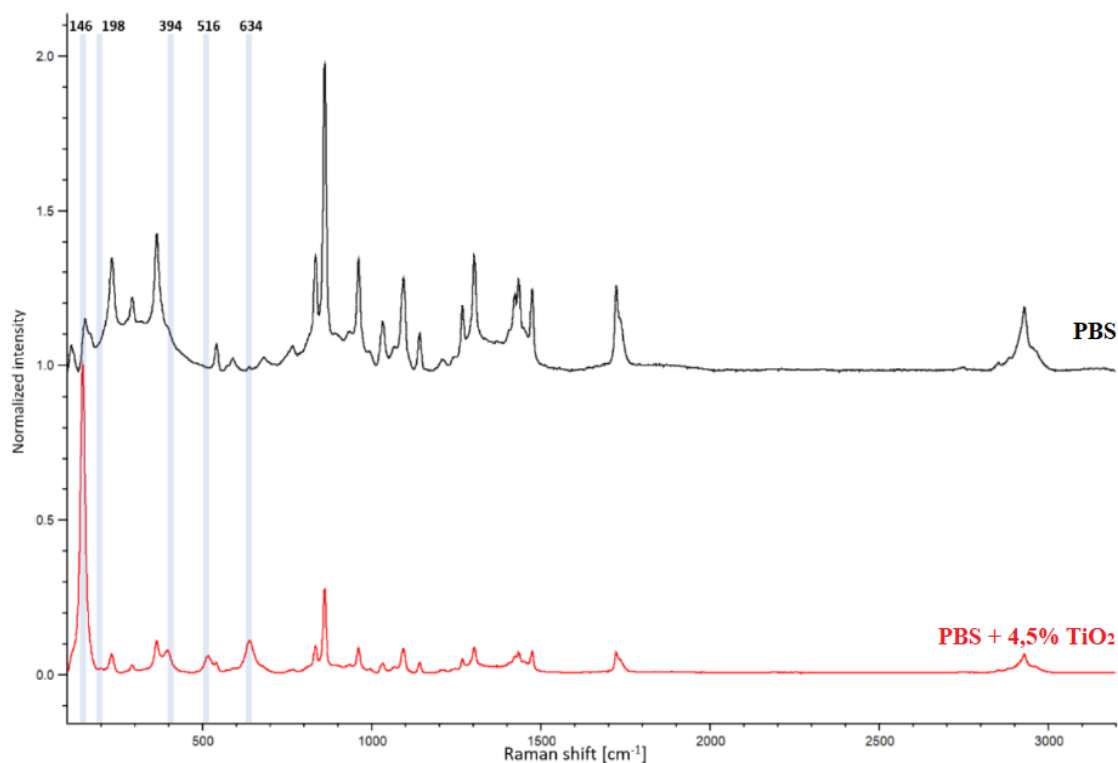
W widmie Ramana PBS + 4,5% Ag (Rys. 7.67) występują liczne, intensywne sygnały z maksimum przy: 119, 234, 355, 396, 456, 563, 624, 690, 811, 845, 861, 926, 962, 1040,

1143, 1209, 1267, 1305, 1322, 1398, 1556, 1627, 2930 cm^{-1} . Porównując widma PBS i PBS + 4,5% Ag można zauważyć znaczącą różnicę między tymi widmami. Wygląd zarejestrowanego widma PBS + 4,5% Ag oraz częstości i intensywności występowania pasm są charakterystyczne dla widm srebra opisywanych w literaturze [276, 277] i w badanej próbie występują przy: 232, 355, 395, 456, 563, 624, 690, 811, 845, 926, 1040 cm^{-1} oraz jako szerokie pasma z zakresu 1100-1800 cm^{-1} z maksimum przy 1398 i 1556 cm^{-1} .



Rys. 7.68 Widmo Ramana dla zmodyfikowanej włókniny PBS + 4,5% TiO_2

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 7.69 Porównanie widm włókniny PBS z włókniną PBS + 4,5% TiO₂

Źródło: Opracowanie własne

Porównanie widm Ramana PBS i PBS + 4,5% TiO₂ przedstawiono na Rysunku. Na widmie porównującym widma Ramana PBS i PBS + 4,5% TiO₂ (Rys. 7.69) widoczne są liczne, intensywne pasma, które pochodzą od włókniny PBS oraz modyfikatora. Pasma o maksimach pików 232, 292, 365, 543, 634, 765, 862, 962, 1033, 1095, 1143, 1267, 1305, 1436, 1476, 1725, 2932 cm⁻¹ pochodzą od PBS, natomiast pasma o długości fal 142, 198, 394, 634 cm⁻¹ wywodzą się od TiO₂ [278,279].

7.2.4. Analiza trwałości właściwości antybakteryjnych związków na strukturze otrzymanych włókien – wodna ekstrakcja

Podobnie jak dla adsorbentów jonów fosforu oraz jonów amonowych również i dla włókien filtracyjnych o działaniu biobójczym przeprowadzono badanie za pomocą, którego potwierdzono, jak skutecznie dane substancje (nanocząstki ZnS, TiO₂ oraz nano-Ag) są trwale przytwierdzone na powierzchni włókien igłowanych. Otrzymane wyniki przedstawiono za pomocą poniższej tabeli (Tabela 7.2).

Tabela 7.2 Ubytek masowy włókien igłowanych z PLA i PBS modyfikowanych ZnS, nano-AG oraz TiO₂ po 24 godz. zanurzenia w wodzie

rodzaj próbki	masa próbki kontrolnej [g]	masa próbki po 24 godz. [g]	ubytek masowy [g]	ubytek procentowy [%]
włóknina igłowana z PLA	2,3164	2,3084	0,0080	0,35
PLA + ZnS 1,5%	2,2095	2,2037	0,0058	0,26
PLA + ZnS 3%	2,3859	2,376	0,0099	0,41
PLA + ZnS 4,5%	0,9025	0,8973	0,0052	0,58
PLA + TiO ₂ 1,5%	2,2357	2,231	0,0047	0,21
PLA + TiO ₂ 3%	2,4872	2,4724	0,0148	0,60
PLA + TiO ₂ 4,5%	2,1615	2,1535	0,0080	0,37
PLA + Ag 1,5%	2,0223	2,0184	0,0039	0,19
PLA + Ag 3%	2,6717	2,6586	0,0131	0,49
PLA + Ag 4,5%	2,4112	2,4005	0,0107	0,44
włóknina igłowana z PBS	2,0289	2,011	0,0179	0,88
PBS + ZnS 1,5%	2,2974	2,2839	0,0135	0,59
PBS + ZnS 3%	2,1273	2,1112	0,0161	0,76
PBS + ZnS 4,5%	2,2367	2,1422	0,0945	4,22
PBS + TiO ₂ 1,5%	2,3534	2,3309	0,0225	0,96
PBS + TiO ₂ 3%	1,9151	1,8915	0,0236	1,23
PBS + TiO ₂ 4,5%	2,3169	2,2213	0,0956	4,13
PBS + Ag 1,5%	2,3236	2,3135	0,0101	0,43
PBS + Ag 3%	2,4173	2,3956	0,0217	0,90
PBS + Ag 4,5%	2,2367	2,2238	0,0129	0,58

Źródło: Opracowanie własne

Analizując powyższą tabelę (Tabela 7.2) widzimy, że większość badanych próbek pod wpływem 24 godzinnego oddziaływania wody nie traci więcej niż 1% substancji antybakteryjnych. Najwięcej ubytku zastosowanych modyfikatorów możemy zaobserwować dla PBS + ZnS 4,5% oraz PBS + TiO₂ 4,5%, gdzie ubytek ten wynosi odpowiednio 4,22% oraz 4,13%.

V WNIOSKI I PODSUMOWANIE

Celem rozprawy doktorskiej było wytworzenie wysokowydajnych, biodegradowalnych, materiałów filtracyjnych charakteryzujących się zdolnością do eliminacji z wód powierzchniowych związków fosforu, azotu oraz ołowiu na drodze ich selektywnej sorpcji. Dodatkowo założono wytworzenie na ich powierzchni modyfikującej warstwy aktywnej o właściwościach bakteriobójczych względem bakterii Gram dodatnich i Gram ujemnych.

W pracy przeprowadzono liczne badania skuteczności adsorpcyjnej oraz biobójczej użytych modyfikatorów (Al_2O_3 , CaCO_3 , bentonit, Polonite®, węgiel aktywny, słoma owsiana, paździerz konopna, TiO_2 , ZnS oraz nano-Ag), a także sprawdzono właściwości fizykochemiczne, mechaniczne oraz biodegradowalne otrzymanych wyrobów włóknistych, w postaci włóknin igłowanych oraz włóknin otrzymywanych metodami bezpośrednimi ze stopu polimeru tzw. włókniny „spod filiery”.

W toku przeprowadzonych badań w pierwszej kolejności określono właściwości fizykochemiczne i termiczne użytych polimerów - poli(kwas mlekowy) (PLA) oraz poli(bursztynian) butylenu (PBS). W tym celu przeprowadzono takie badania jak MFR, DSC, TG, a także GPC. Dzięki tym badaniom oraz przedstawionym obserwacjom można było sformułować następujące wnioski:

- PLA (w porównaniu do PBS) charakteryzuje się wyższymi temperaturami zeszklenia i topnienia, co czyni go bardziej sztywnym materiałem o lepszych właściwościach cieplnych, natomiast PBS, dzięki swojej elastyczności i niższej temperaturze topnienia, może być bardziej odpowiedni do zastosowań wymagających większej plastyczności;
- optymalne temperatury przetwarzania dla obu polimerów mieszczą się w zakresie 230 – 245 °C, co jest jednym z czynników umożliwiających skuteczne formowanie włókien metodami stopowymi do produkcji włóknin igłowanych oraz bezpośrednie formowanie włóknin spunbond;
- stabilność termiczna obu polimerów podczas izotermicznego ogrzewania potwierdza ich przydatność w procesach przetwórczych.

Prace badawcze objęte niniejszą pracą obejmowały również próby wytworzenia z wytypowanych i scharakteryzowanych polimerów, dwóch rodzajów włókien będących materiałem konstrukcyjnym filtrów układu kaskadowego - włókien igłowanej, której powierzchnia była poddana modyfikacji (napiłaniu) różnego rodzaju adsorbentami oraz substancjami antybakteryjnymi oraz włókien typu spunbond, włókien ochraniającej, filtrującej (zatrzymującej wszystkie niezwiązane w sposób trwały elementy układu filtracyjnego) i stabilizującej pakiety materiałów filtracyjnych. W ramach tego etapu do wytworzenia wspomnianych włókien użyto 1/4-technicznej aparatury, a otrzymane włókien poddano badaniom mającym na celu sprawdzenie lub potwierdzenie ich przydatności do budowy filtrów. Badania przeprowadzone w tej części doktoratu, miały na celu sprawdzenie wpływu procesów przetwórczych na właściwości użytkowe otrzymanych struktur włókniastych. Ze względu, że otrzymane materiały mają pełnić rolę filtrów w środowisku wodnym dokonano również badań sprawdzających wpływ degradacji hydrolitycznej na strukturę chemiczną oraz właściwości mechaniczne. Analizując otrzymane wyniki i ich opisy możemy wnioskować, że:

- warunki (temperatura przetwórcza 245°C dla PLA i 230°C dla PBS, wydajność pompy stopu (równa 30 g/min) zastosowana w metodzie przędzenia ze stopu oraz pozostałe parametry jakie zostały pokazane w pracy w rozdziałach 2.1.1 i 2.2.1), które zostały przyjęte w celu wytworzenia włókien igłowanych, a także włókien spunbond, pozwoliły otrzymać wyżej wymienione materiały z komercyjnie dostępnych polimerów;
- granulatu oraz otrzymane materiały z PBS, charakteryzują się większym udziałem struktury krystalicznej niż PLA. Dodatkowo na podstawie badań DSC można wywnioskować, że warunki otrzymania włókien spunbond z PBS powodowały częściową degradację termiczną użytego granulatu co przełożyło się na zwiększenie udziału procentowego struktury krystalicznej w gotowym wyrobie (widoczny jest wzrost udziału struktury krystalicznej 74,47%, w porównaniu do granulatu PBS, który posiada strukturę krystaliczną na poziomie 65,37%);
- PLA ze względu na swoją budowę chemiczną oraz większy udział struktury amorficznej wykazuje większe podatność do degradacji w środowisku wodnym niż PBS co zostało potwierdzone za pomocą badania OECD 301B oraz FT-IR ATR, mimo to, PLA charakteryzuje się lepszymi właściwościami mechanicznymi, materiały z PLA wykazuje lepszą wytrzymałość na zrywanie oraz rozdzielanie niż materiały z PBS;

- analiza obrazów mikroskopii optycznej pokazała, że metoda igłowania nie w pełni spaja włókna we włókninach, co w środowisku wodnym może generować niebezpieczeństwo powstania mikroplastiku, dlatego też zasadne jest użycie włókien spunbond (które posiadają znacznie lepsze właściwości mechaniczne niż włókniny igłowane) nie tylko do wzmocnienia konstrukcji układów filtracyjnych, ale i również w celu zatrzymywania niezwiązanych elementów.

Formowanie materiałów włóknistych metodami stopowymi posiadają ograniczenia przetwórcze dotyczące procentowego udziału (udział % względem masy polimeru) dodatków modyfikujących (zbyt duża ilość “masterbatch’y” może powodować zrywy powstających włókien w jednej oraz drugiej metodzie). W związku z powyższym. w ramach pracy modyfikację powierzchni prowadzono metodą powlekania techniką natryskową. Konieczny był również dobór odpowiedniego środka, który jednocześnie trwale przyłącza związek adsorbujący lub biobójczy do struktury modyfikowanej powierzchni włókien oraz zmieni jej właściwości hydrofobowe. W tym celu wykorzystano kwas akrylowy, który poddano procesowi sieciowania wykorzystując środek sieciujący, fotoinicjator oraz promieniowanie UV dobierając przy tym odpowiednio czas naświetlania. Tak otrzymane próbki poddano badaniom analitycznym – spektroskopii w podczerwieni FTIR oraz spektroskopii UV-VIS w celu potwierdzenia procesu polimeryzacji kwasu akrylowego. Ponadto dla modyfikowanych próbek dokonano pomiarów kąta zwilżania oraz retencji wody WRV w celu określenia zmiany właściwości hydrofobowych. Na podstawie otrzymanych wyników, wyciągnięto następujące wnioski:

- długość czasu naświetlania promieniowaniem UV jest bardzo kluczowa w celu przeprowadzenia skutecznej polimeryzacji. Czas ten oczywiście można skrócić stosując lampy UV natężeniu światła;
- użycie kwasu akrylowego, a następnie jego usieciowanie na powierzchni modyfikowanych struktur włókninowych wpływa na właściwości powierzchniowe tworzyw, zmieniając ich charakter w kierunku powierzchni hydrofilowej;
- pojawienie się na powierzchni badanych materiałów usieciowanego poly(kwasu akrylowego) obniża właściwości retencyjne stosowanych włókien. Spowodowane jest to prawdopodobnie zaklejaniem przestrzeni (porów) między włóknami przez środek łączący.

Celem pracy było otrzymanie materiałów filtracyjnych ze zdolnością adsorpcji jonów fosforanowych, amonowych oraz metali ciężkich. W związku z tym, mając wytworzone oraz scharakteryzowane materiały filtracyjne oraz opracowany środek łączący w dalszej części pracy przygotowano układy zawierające dodatki, które adsorbują selektywnie dane zanieczyszczenia. Do adsorpcji jonów fosforanowych wykorzystano cząstki stałe tlenku glinu oraz bentonitu, do adsorpcji jonów amonowych stałe cząstki węglanu wapnia oraz Polonite®, natomiast do sorpcji metali ciężkich: węgiel aktywny oraz biomasę roślinną w postaci rozdrobnionej słomy owsianej i paździerzy konopnych. Z tym, że ostatecznie 3 adsorbenty nie były nanoszone na strukturę włókien, lecz zostały wytworzone wkłady filtracyjne zbudowane z woreczka (włóknina igłowana) oraz adsorbentu wewnątrz tego woreczka. Poniżej (Rys.1 zademonstrowano przykładowe pakiety odwzorowujące przygotowane oraz badane rozwiązania materiałów filtracyjnych.

Tak otrzymane formy układów filtracyjnych zostały poddane badaniom potwierdzającym ich skuteczność adsorpcyjną, takim jak: FT-IR ATR, SEM, EDS, ICP-OES, ASA, pH, przewodność, test kuwetowy fosforanu LCK 350. Na podstawie zaprezentowanych obserwacji wynikających z przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski.

Analiza sorpcji jonów fosforanowych:

- włókniny modyfikowane CaCO_3 oraz Polonite®, wykazały zdolność adsorpcyjną względem jonów fosforanowych, co potwierdziły analizy spektroskopowe oraz pomiary stężenia fosforu w roztworze oraz na powierzchni badanych materiałów;
- analiza FT-IR ATR potwierdziła zmiany w strukturze chemicznej włókien po naniesieniu modyfikatorów, co wskazuje na interakcje między powierzchnią modyfikowanych włókien a sorbentami. Obserwowane zmiany w intensywności pików w widmach FT-IR ATR sugerują skuteczne wprowadzenie modyfikatorów na powierzchnię włókien oraz adsorpcję przez użyte modyfikatory jonów fosforanowych;
- badania obrazów SEM badanych próbek wykazały nierównomierne rozmieszczenie sorbentów na powierzchni włókien, co może wpływać na ich wydajność adsorpcyjną. Polonite® ma tendencję do tworzenia aglomeratów, co może ograniczać jego efektywność w niektórych przypadkach.

Analiza sorpcji jonów amonowych:

- przeprowadzone badania FT-IR ATR wykazały, że modyfikacja włókien PBS bentonitem wpływa na ich strukturę chemiczną. Widoczny jest wzrost intensywności pasm w zakresie $1700 - 1500\text{ cm}^{-1}$ oraz 1045 cm^{-1} dodatkowo obecność bentonitu objawia pojawieniem się dodatkowego piku przy 515 cm^{-1} , co jest charakterystyczne dla drgań Al-O-Si;
- modyfikacja sorbentami staje się bardziej widoczna wraz ze wzrostem ich stężenia na powierzchni włókien PLA i PBS. Analiza EDS potwierdziła obecność pierwiastków, takich jak glin (Al) i krzem (Si), co wskazuje na skuteczność modyfikacji;
- badania sorpcji azotu amonowego wykazały, że włókniyny niemodyfikowane nie wykazują właściwości adsorpcyjnych. Spadek zawartości jonu amonowych został zaobserwowany dla roztworów, w których były zanurzone układy filtracyjne zawierające 5, 10 oraz 15% naniesionego sorbentu względem masy użytej włókniyny igłowanej co świadczy, że użyte cząstki tlenku glinu oraz bentonitu posiadają właściwości adsorpcyjne;
- natomiast zastosowanie cząstek Cloisite-116, mimo że wykazuje również pewne właściwości adsorpcyjne, jest mniej skuteczny i mniej trwały na powierzchni włókien, co ogranicza jego efektywność w długotrwałym zastosowaniu.

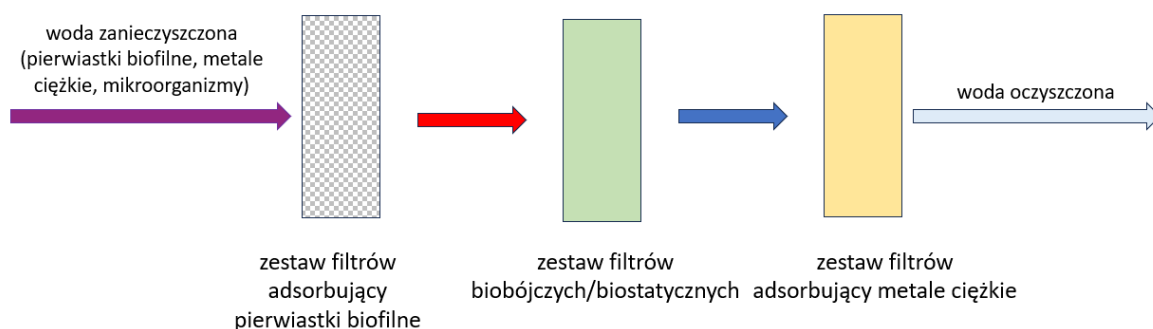
Analiza sorpcji metali ciężkich:

- skuteczność adsorpcyjna jonów ołowiu (z roztworów wodnych) przez układy biodegradowalnych filtrów zawierających sorbenty w postaci rozdrobnionej słomy owsianej, zmielonego paździerza konopnego oraz granulatu węgla aktywnego, została potwierdzona przez przeprowadzone badania;
- przeprowadzone badania potwierdziły skuteczność adsorpcji filtrów z włókien biodegradowalnych z sorbentem, zwłaszcza w połączeniu z węglem aktywnym, wykazują dużą skuteczność w usuwaniu ołowiu z roztworów wodnych, co potwierdzają badania ICP-OES i ASA;
- sorbenty takie jak słoma owsiana i konopna również wykazują właściwości sorpcyjne jonów ołowiu, jednak ich efektywność jest nieznacznie niższa w porównaniu z węglem aktywnym co jest dobrym prognostykiem, aby te dwa rodzaje sorbentów z powodzeniem wykorzystywać do oczyszczania wody.

Ostatnia część przedłożonej pracy była poświęcona dodatkowym aspektom, czyli nadaniu właściwości antybakteryjnych otrzymanym układom filtracyjnym opartym na włókninach. Analiza przeprowadzonych badań (badanie właściwości antybakteryjnych metodą ASTM E2149 – 13a, spektroskopia Ramana oraz SEM i EDS) i wyników, potwierdza, że proponowane rozwiązanie może być dobrą alternatywą do walki z mikroorganizmami. Rozwiązanie to można poprzeć następującymi wnioskami:

- modyfikacja włókniny igłowanej substancjami takimi jak ZnS, nano-Ag i TiO₂ nadaje im znaczące działanie antybakteryjne;
- po 1 godzinie kontaktu z drobnoustrojami, włókniny modyfikowane nanocząstkami srebra wykazywały lepszą efektywność wobec *Escherichia coli* niż wobec *Staphylococcus aureus*. Jednak po 24 godzinach działania różnice te uległy zatarciu, co sugeruje, że dłuższy czas kontaktu zwiększa skuteczność działania antybakteryjnego użytego nanododatku;
- analiza widm Ramana potwierdziła obecność modyfikatorów na powierzchni włóknin. Zmiany w intensywności i położeniu pasm w widmach Ramana dla zmodyfikowanych włóknin wskazują na interakcje pomiędzy włóknami a zastosowanymi modyfikatorami;
- analiza obrazów mikroskopii SEM ujawniło jednorodną strukturę włóknin z PLA i PBS, co sugeruje, że użyte modyfikatory nie wpływają negatywnie na ich integralność;
- wyniki analizy trwałości modyfikatorów w strukturze włóknin wykazały, że większość substancji antybakteryjnych pozostała na powierzchni włóknin po 24 godzinach kontaktu z wodą (ubytek nieprzekraczający 1% początkowej zawartości). Wyjątkiem były włókniny PBS zawierających ZnS i TiO₂, które wykazały większe straty, co sugeruje ich mniejszą adhezję na powierzchni stosowanych materiałów.

Mając na uwadze wyniki wszystkich przeprowadzonych badań i obserwacji, a w szczególności wynikające z nich wnioski, poniżej zaproponowano przykładowy schemat ustawienia układów filtracyjnych według kolejności działania (Rys.1), w którym pierwszy układ zawiera materiały adsorbujące fosfor i azot, drugi układ niweluje ilość mikroorganizmów w środowisku wodnym, natomiast trzeci układ odpowiada za sorpcję metali ciężkich.



Rys. 1 Sugerowany schemat rozpieszczenia układów filtracyjnych wg. kolejności oddziaływania z zanieczyszczeniami

Źródło: Opracowanie własne

W pracy przedstawiono poniższą tezę:

„Hipoteza badawcza pracy doktorskiej zakłada, że zastosowanie technik włókienniczych w procesie formowania układów filtracyjnych i ich powierzchniowa modyfikacja pozwoli uzyskać wielkopowierzchniowe struktury porowate, zdolne do selektywnej sorpcji związków azotu, fosforu, a także metali ciężkich takich jak ołów z wód powierzchniowych. Ponadto wprowadzenie dodatkowych aktywnych modyfikatorów w warstwy powierzchniowe wymienionych struktur nada im np. właściwości do eliminacji zagrożenia bakteriologicznego”.

Przeprowadzone badania potwierdzają zasadność postawionej hipotezy, wskazując na możliwość zastosowania technik włókienniczych w tworzeniu zaawansowanych materiałów filtracyjnych z biodegradowalnych polimerów. Powierzchniowa modyfikacja tych materiałów umożliwiła efektywną sorpcję zanieczyszczeń (pierwiastków biofilnych oraz metali ciężkich) oraz eliminację zagrożeń bakteriologicznych z środowiska wodnego. Materiały te mogą mieć potencjalne zastosowanie w oczyszczaniu wód powierzchniowych z zanieczyszczeń fizycznych, chemicznych i biologicznych.

VI LITERATURA

1. <https://zpe.gov.pl/a/zasoby-wody-i-ich-ochrona/D7npMF5Lo> (dostęp czerwiec 2024)
2. Larous, S.; Meniai, A.H. Elimination of Organic Pollutants from Wastewater. Application to p-Nitrophenol. *Desalin. Water Treat.* 2013, 51, 25–27.
3. <http://iche2002.pl/zasoby-wodne-na-swiecie.html> dostęp czerwiec 2024)
4. <https://www.wodkany.pl/zasoby-wody-w-polsce-i-na-swiecie/> (dostęp czerwiec 2024)
5. Villiers, M. *Water: The Fate of Our Most Precious Resource*; Houghton Mifflin Company: New York, NY, USA, 2001.
6. <https://www.nationalgeographic.com/environment/article/the-world-now-has-8-billion-people> (dostęp czerwiec 2024)
7. Akhtar N.; Syakir Ishak MI.; Bhawani SA.; Umar K. Various Natural and Anthropogenic Factors Responsible for Water Quality Degradation: A Review. *Water*. 2021; 13(19):2660. <https://doi.org/10.3390/w13192660>
8. Sasakova, N.; Gregova, G.; Takacova, D.; Mojzisova, J.; Papajova, I.; Venglovsky, J.; Szaboova, T.; Kovacova, S. Pollution of Surface and Ground Water by Sources Related to Agricultural Activities. *Front. Sustain. Food Syst.* 2018, 2, 42. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2018.00042>.
9. Rhind, S.M. Anthropogenic pollutants: A threat to ecosystem sustainability? *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* 2009, 364, 3391–3401. <https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0122>.
10. Yunker, M.B.; Macdonald, R.W.; Vingarzan, R.; Mitchell, R.H.; Goyette, D.; Sylvestre, S. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.* 2002, 33, 489–515. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5).
11. Edwards, T.M.; Miller, H.D.; Guillette, L.J. Water quality influences reproduction in female mosquitofish (*Gambusia holbrooki*) from eight Florida springs. *Environ. Health Perspect.* 2006, 114, 69–75.
12. Bziuk, M. *Pestycydy: Występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie*; Wydawnictwo WNT: Warszawa, Poland, 2001.
13. Argun, M.E.; Dursun, S.; Ozdemir, C.; Karatas, M. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *J. Hazard. Mater.* 2007, 141, 77–85.
14. Bartczak, P.; Żółtowska, S.; Jesionowski, T. *Środowisko i przemysł. Tom VI*; In Schroeder, G.; Grzesiak, P., Eds.; Cursiva: Poznań, Poland, 2016.
15. Lahner, B.; Gong, J.; Mahmoudian, M.; Salt, D.E. Genomic scale profiling of nutrient and trace elements in *Arabidopsis thaliana*. *Nat. Biotechnol.* 2003, 21, 1215–1221. <https://doi.org/10.1038/nbt865>.
16. Akinawo, S.O. Eutrophication: Causes, consequences, physical, chemical, and biological techniques for mitigation strategies. *Environ. Challenges* 2023, 12, 100733. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2023.100733>.
17. Bali, M.; Gueddari, M. Removal of phosphorus from secondary effluents using infiltration-percolation process. *Appl. Water Sci.* 2019, 9, 54. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0945-5>.

18. Sonarghare, P.C.; Masram, S.C.; Sonparote, U.R.; Khaparde, K.P.; Kharkate, S.K. Causes and effects of eutrophication on aquatic life (a review). *Int. J. Environ. Rehabil. Conserv.* 2020, XI, 213–218.
19. Chen, K.; Duan, L.; Liu, Q.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Liu, F.; Zhang, H. Spatiotemporal changes in water quality parameters and the eutrophication in Lake Erhai of Southwest China. *Water* 2022, 14, 3398.
20. Knight, C.A. Causes and consequences of eutrophication, which are leading to water pollution. *J. Prev. Med.* 2021, 6, 118–119.
21. Jegatheesan, V.; Shu, L.; Visvanathan, C. Aquaculture Effluent: Impacts and Remedies for Protecting the Environment and Human Health. *Encyclopedia of Environmental Health*; Elsevier: 2011; pp. 123–135. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52272-6.00340-8>.
22. Costa, J.A.D.; Souza, J.P.D.; Teixeira, A.P.; Nabout, J.C.; Carneiro, F.M. Eutrophication in aquatic ecosystems: A scientometric study. *Acta Limnol. Bras.* 2018, 30, e2.
23. Rathore, S.S.; Chandravanshi, P.; Chandravanshi, A.; Jaiswal, K. Eutrofizacja: wpływ nadmiaru składników odżywczych na ekosystem wodny. *J. Agric. Vet. Sci.* 2016, 9(10), 89–96. <https://doi.org/10.9790/2380-0910018996>.
24. Hwang, S.J. Eutrophication and the ecological health risk. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2020, 17(17), 6332.
25. Wan, J.; Yuan, X.; Han, L.; Ye, H.; Yang, X. Characteristics and distribution of organic phosphorus fractions in the surface sediments of the inflow rivers around Hongze Lake, China. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2020, 17(2), 648.
26. Duruibe, J.O.; Ogwuegbu, M.O.C.; Ekwurugwu, J.N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *Int. J. Phys. Sci.* 2007, 2(5), 112–118.
27. Sujitha, K.; Shankar, R.; Gajendran, T.; Vasanthi, B. In vitro reduction, kinetic modelling and optimisation of parameters for biosorption of Cr (VI) using an ecological sorbent. *IOSR J. Environ. Sci. Toxicol. Food Technol.* 2014, 8(6), 1–7.
28. Bodaghpour, S.; Joo, N.B.; Ahmadi, S. A review on the existence of chrome in cement and environmental remedies to control its effects. *Int. J. Geol.* 2012, 2(6), 62–67.
29. Priti, P.; Paul, B. Assessment of heavy metal pollution in water resources and their impacts: A review. *J. Basic Appl. Eng. Res.* 2016, 3(8), 671–675.
30. Cempel, M.; Nikel, G. Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. *Pol. J. Environ. Stud.* 2006, 15(3), 375–382.
31. Terry, P.A.; Stone, W. Biosorption of cadmium and copper contaminated water by *Scenedesmus abundans*. *Chemosphere* 2002, 47, 249–255.
32. U.S. EPA. Drinking Water and Health. EPA 816-K-99-001 1999.
33. Kotasa, J.; Stasicka, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ. Pollut.* 2000, 107, 263–283.
34. Salem, H.M.; Eweida, A.E.; Farag, A. Heavy metals in drinking water and their environmental impact on human health. In *Proceedings of ICEHM*; Cairo University: Egypt, 2000; pp. 542–556.
35. Li, P.; Feng, X.B.; Qiu, G.L.; Shang, L.H.; Li, Z.G. Mercury pollution in Asia: A review of the contaminated sites. *J. Hazard. Mater.* 2009, 168, 591–601.
36. Kowalski, A.; Siepak, M.; Boszke, L. Mercury contamination of surface and ground waters of Poznań, Poland. *Pol. J. Environ. Stud.* 2014, 16, 67–74.
37. U.S. GAO. Health Effect of lead in drinking water. U.S. General Accounting Report 2000.

38. U.S. EPA. Drinking Water Health Advisory for Molybdenum. Prepared by the Office of Water, 1990.
39. Li, Y.; Yang, R.; Zhang, A.; Wang, S. The distribution of dissolved lead in the coastal waters of the East China Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 2014, 85, 700–709.
40. Bent, S.; Bohm, K. Copper-induced liver cirrhosis in a 13-month-old boy. *Gesundheitswesen* 1995, 57, 66–79.
41. Jung, A.V.; Le Cann, P.; Roig, B.; Thomas, O.; Baurès, E.; Thomas, M.F. Microbial contamination detection in water resources: Interest of current optical methods, trends and needs in the context of climate change. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2014, 11, 4292–4310. doi:10.3390/ijerph110404292.
42. Marsalek, J.; Rochfort, Q.J. Urban wet-weather flows: Sources of fecal contamination impacting on recreational waters and threatening drinking-water sources. *J. Toxicol. Environ. Health A* 2004, 67, 1765–1777. doi:10.1080/15287390490492430.
43. Krogulska, B. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne, wskaźniki sanitarne i metody kontroli jakości wody do picia i na potrzeby gospodarcze. *Przemysł Spożywczy* 1996, 50, 17–19.
44. Hlavsa, M.C.; Roberts, V.A.; Anderson, A.R.; Hill, V.R.; Kahler, A.M.; Orr, M.; Garrison, L.E.; Hicks, L.A.; Newton, A.; Hilborn, E.D.; et al. Surveillance for waterborne disease outbreaks and other health events associated with drinking water—United States, 2007–2008. *MMWR Surveill. Summ.* 2011, 60, 1–32.
45. <https://www.aqua-free.com/en/magazine/bacteria-and-other-microbes-in-drinking-water> (dostęp czerwiec 2024)
46. <https://my.clevelandclinic.org/health/diseases/21165-staph-infection-staphylococcus-infection> (dostęp czerwiec 2024)
47. <https://www.mayoclinic.org/diseases-conditions/salmonella/symptoms-causes/syc-20355329> (dostęp czerwiec 2024)
48. Matras, J.; Mizak, L. Chorobotwórczość i diagnostyka *Bacillus anthracis*. *Przegląd Epidemiologiczny* 1998, 52, 275–285.
49. Brabb, T.; Newsome, D.; Burich, A.; Hanes, M. Chapter 23—Infectious diseases. In *The Laboratory Rabbit, Guinea Pig, Hamster, and Other Rodents*; American College of Laboratory Animal Medicine, Ed.; Academic Press: 2012; pp. 637–683. doi:10.1016/B978-0-12-380920-9.00023-7.
50. Virella, G. *Mikrobiologia i choroby zakaźne*; Elsevier Urban & Partner Wydawnictwo: ISBN 978-83-85842-59-0.
51. <https://www.mp.pl/pacjent/choroby-zakazne/choroby/zakazenia-bakteryjne/165143,cholera> (dostęp czerwiec 2024)
52. Yaeger, R.G. Protozoa: Structure, Classification, Growth, and Development. In *Medical Microbiology*, 4th ed.; Baron, S., Ed.; University of Texas Medical Branch at Galveston: Galveston, TX, USA, 1996; Chapter 77.
53. <https://www.spirulina.pl/biologia/pierwotniaki.html> (dostęp czerwiec 2024)
54. Kazubski, S. Pierwotniaki pasożytnicze. *Probl. Nauk Biol.* 2000, 4.
55. Matuszewska, R. Pierwotniaki pasożytnicze z rodzaju *Cryptosporidium* i *Giardia*. Część I. Występowanie w środowisku wodnym i zagrożenia zdrowotne. *Rocz. PZH* 2007, 3.
56. Ayodeji, L.A.; Motunrayo, E.-F.A.; Saheed, S.; Nosa, E.J.; Mahomed, S.F. Global public health implications of human exposure to viral contaminated water. *Front. Microbiol.* 2022, 13, doi:10.3389/fmicb.2022.981896.
57. Radin, D. New trends in food-and waterborne viral outbreaks. *Arch. Biol. Sci.* 2014, 66, 1–9. doi:10.2298/ABS1401001R.

58. Gibson, K.E. Viral pathogens in water: Occurrence, public health impact, and available control strategies. *Curr. Opin. Virol.* 2014, 4, 50–57. doi:10.1016/j.coviro.2013.12.005.
59. Prez, V.E.; Gil, P.I.; Temprana, C.F.; Cuadrado, P.R.; Martinez, L.C.; Giordano, M.O.; et al. Quantification of human infection risk caused by rotavirus in surface waters from Cordoba, Argentina. *Sci. Total Environ.* 2015, 538, 220–229. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.08.041.
60. Howley, P.M.; Lowy, D. Papillomaviridae. In *Fields Virology*; Knipe, D.M.; Howley, P.M., Eds.; Lippincott Williams & Wilkins: Philadelphia, 2007.
61. Batko, A. *Zarys hydromikologii*; Państwowe Wydawnictwo Naukowe: Warszawa, 1975.
62. Kiziewicz, B.; Czczuga, B. Występowanie i morfologia niektórych drapieżnych grzybów pełzako-, wrotko- i nicienibójczych w wodach powierzchniowych okolic Białegostoku. *Wiad. Parazytol.* 2003, 49(3), 281–291.
63. Czczuga, B.; Mazalska, B. Zoosporic aquatic fungi growing on avian excrements in various types of water bodies. *Limnologia* 2000, 30(4), 323–330. doi:10.1016/S0075-9511(00)80024-9.
64. Grumezescu, A. (Ed.). *Water Purification*; Academic Press: 2016.
65. Weidenkopf, S.J. Water chlorination. *The Sanitarian* 1953, 16(1), 18–23. Available online: <http://www.jstor.org/stable/26325164> (dostęp czerwiec 2024)
66. <https://www.safewater.org/fact-sheets-1/2017/1/23/what-is-chlorination> (dostęp czerwiec 2024)
67. Calderon, R.L. The epidemiology of chemical contaminants of drinking water. *Food Chem. Toxicol.* 2000, 38(1 Suppl), S13–S20. doi:10.1016/S0278-6915(99)00133-7.
68. Xie, P.; Ma, J.; Liu, W.; Zou, J.; Yue, S.; Li, X.; Wiesner, M.R.; Fang, J. Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: Contributions of hydroxyl and sulfate radicals. *Water Res.* 2015, 69, 223–233.
69. Jiang, Y.; Goodwill, J.E.; Tobiasson, J.E.; Reckhow, D.A. Comparison of the effects of ferrate, ozone, and permanganate pre-oxidation on disinfection byproduct formation from chlorination. In *Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation*; ACS Publications: Washington, DC, 2016; pp. 421–437.
70. Ngwenya, N.; Ncube, E.J.; Parsons, J. Recent advances in drinking water disinfection: Successes and challenges. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 222; Whitacre, D., Ed.; Springer: New York, NY, 2013; pp. 39–64. doi:10.1007/978-1-4614-4717-7_4.
71. Perrins, J.C.; Cooper, W.J.; van Leeuwen, J.H.; Herwig, R.P. Ozonation of seawater from different locations: Formation and decay of total residual oxidant—Implications for ballast water treatment. *Mar. Pollut. Bull.* 2006, 52(9), 1023–1033. doi:10.1016/j.marpolbul.2006.01.007.
72. Abiola, O.N. Polymers for coagulation and flocculation in water treatment. In *Polymeric Materials for Clean Water*; Das, R., Ed.; Springer Series on Polymer and Composite Materials; Springer: Cham, 2019; pp. 47–67. doi:10.1007/978-3-030-00743-0_4.
73. Prakash, N.B.; Sockan, V.; Jayakaran, P. Oczyszczanie ścieków przez koagulację i flokulację. *Int. J. Eng. Sci. Innov. Technol.* 2014, 3(2), 479–484.
74. Shammas, N.K. Coagulation and flocculation. In *Physicochemical Treatment Processes*; Humana Press: Totowa, NJ, 2005; pp. 103–139.
75. Robb, I.D. Adsorption. In *Comprehensive Polymer Science and Supplements*; Pergamon: 1989; pp. 733–754. doi:10.1016/B978-0-08-096701-1.00061-6.

76. Ngu, L.H. Carbon capture technologies. In *Encyclopedia of Sustainable Technologies*, 2nd ed.; Elsevier: 2024; pp. 358–377. doi:10.1016/B978-0-323-90386-8.00028-0.
77. Artioli, Y. Adsorption. In *Encyclopedia of Ecology*; Academic Press: 2008; pp. 60–65. doi:10.1016/B978-008045405-4.00252-4.
78. Shah, A.I.; Dar, M.U.D.; Bhat, R.A.; Singh, J.P.; Singh, K.; Bhat, S.A. Perspectives and challenges of wastewater treatment technologies to combat contaminants of emerging concerns. *Ecol. Eng.* 2020, 152, 105882. doi:10.1016/j.ecoleng.2020.105882.
79. Cole, J.L.; Lary, J.W.; Moody, T.P.; Laue, T.M. Analytical ultracentrifugation: Sedimentation velocity and sedimentation equilibrium. In *Methods in Cell Biology*; Academic Press: 2008; Volume 84, pp. 143–179. doi:10.1016/S0091-679X(07)84006-4.
80. Shammass, N.K.; Kumar, I.J.; Chang, S.Y.; Hung, Y.T. Sedimentation. In *Physicochemical Treatment Processes*; Wang, L.K.; Hung, Y.T.; Shammass, N.K., Eds.; Humana Press: 2005; Volume 3, pp. 379–395. doi:10.1385/1-59259-820-x:379.
81. Yadav, S.; Chauhan, A.K.; Kumar, S.; Kataria, N. Chapter 7—Advanced membrane technology for the removal of pesticides from water and wastewater. In *Pesticides Remediation Technologies from Water and Wastewater*; Elsevier: 2022; pp. 143–156. doi:10.1016/B978-0-323-90893-1.00007-6.
82. <https://water.mecc.edu/courses/ENV115/lesson10b.htm> (dostęp lipiec 2024)
83. <https://www.hydrogroup.biz/areas-of-use/water-treatment/membrane-processes.html> (dostęp lipiec 2024)
84. Singh, P.; Singh, V.K.; Singh, R.; Borthakur, A.; Madhav, S.; Ahamad, A.; Kumar, A.; Pal, D.B.; Tiwary, D.; Mishra, P.K. Chapter 1—Bioremediation: A sustainable approach for management of environmental contaminants. In *Abatement of Environmental Pollutants*; Elsevier: 2020; pp. 1–23. doi:10.1016/B978-0-12-818095-2.00001-1.
85. Singh, P.; Singh, V.K.; Singh, R.; Borthakur, A.; Madhav, S.; Ahamad, A.; Kumar, A.; Pal, D.B.; Tiwary, D.; Mishra, P.K. Chapter 1—Bioremediation: A sustainable approach for management of environmental contaminants. In *Abatement of Environmental Pollutants*; Elsevier: 2020; pp. 1–23. doi:10.1016/B978-0-12-818095-2.00001-1.
86. Błaszczuk, M.K. Bioremediacja. In *Mikroorganizmy w ochronie środowiska*; Wydawnictwo Naukowe PWN: Warszawa, 2007.
87. Buczkowski, R. Metody remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Uniwersytet Mikołaja Kopernika: Toruń, 2002; pp. 85–88.
88. Kacprzak, M. Wspomaganie procesów remediacji gleb zdegradowanych. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej: Częstochowa, 2007; pp. 43–44.
89. Phytoremediation Processes. www.unep.or.jp (dostęp lipiec 2024)
90. Pilon-Smits, E. Phytoremediation. *Annu. Rev. Plant Biol.* 2005, 56(1), 15–39. doi:10.1146/annurev.arplant.56.032604.144214.
91. Persson, L.; Carney Almroth, B.M.; Collins, C.D.; Cornell, S.; de Wit, C.A.; Diamond, M.L.; Fantke, P.; Hassellöv, M.; MacLeod, M.; Ryberg, M.W.; et al. Beyond the safe operating space of the planetary boundary for novel entities. *Environ. Sci. Technol.* 2022, 56, 1510–1521.
92. <https://plasticseurope.org/pl/2023/10/19/plastics-europe-plastics-inauguruje-publicacje-tworzywa-fakty-2023-w-pigulce/> (dostęp lipiec 2024)

93. Goswami, M.; Rekhi, P.; Debnath, M.; Ramakrishna, S. Polyhydroxyalkanoate granules: A biopolymer-based approach for medical applications and bone scaffold development. *Molecules* 2021, 26, 860.
94. Patil, S.S.; Shelake, S.S.; Patil, S.S. Polymeric materials for targeted delivery of bioactive agents and drugs. In *Fundamental Biomaterials: Polymers*; Woodhead Publishing: 2018; pp. 249–266. doi:10.1016/B978-0-08-102194-1.00011-6.
95. <https://preepodreczniki.open.agh.edu.pl/tikiindex.php?page=Klasyfikacja%20polimer%C3%B3w#ChP%20Rysunek%207-3pop1.png> (dostęp lipiec 2024)
96. Housewirth, J. The importance of plastic polymers in packaging. Christian Brothers University, USA, 2017.
97. Barnes, D.K.A.; Galgani, F.; Thompson, R.C.; Barlaz, M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 2009, 364, 1985–1998.
98. <https://www.national-geographic.pl/przyroda/wielka-pacyficzna-plama-smieci-stala-sie-domem-dla-organizmow-morskich/> (dostęp lipiec 2024)
99. Wiśniewska, M. Encyklopedia dla wszystkich. Chemia; Wydawnictwo Naukowe i Techniczne: Warszawa, p. 53.
100. Abdel-Rahman, M.A.; Tashiro, Y.; Sonomoto, K. Recent advances in lactic acid production by microbial fermentation processes. *Biotechnol. Adv.* 2013, 31, 877–902.
101. Salminen, S.; Wright, A.V.; Ouwehand, A. *Lactic Acid Bacteria: Microbiological and Functional Aspects*; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 2004; p. 629.
102. Vink, E.T.H.; Davies, S. Life Cycle Inventory and Impact Assessment Data for 2014 Ingeo® Polylactide Production. *Ind. Biotechnol.* 2015, 11, 167–180.
103. Madhavan Nampoothiri, K.; Nair, N.R.; John, R.P. An Overview of the Recent Developments in Polylactide (PLA) Research. *Bioresour. Technol.* 2010, 101, 8493–8501.
104. Gupta, A.P.; Kumar, V. New Emerging Trends in Synthetic Biodegradable Polymers—Polylactide: A Critique. *Eur. Polym. J.* 2007, 43, 4053–4074.
105. Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* 2004, 4, 835–864.
106. Aliotta, L.; Gigante, V.; Coltelli, M.B.; Cinelli, P.; Lazzeri, A.; Seggiani, M. Thermo-Mechanical Properties of PLA/Short Flax Fiber Biocomposites. *Appl. Sci.* 2019, 9, 3797.
107. Harris, A.M.; Lee, E.C. Improving Mechanical Performance of Injection Molded PLA by Controlling Crystallinity. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008.
108. Kumar, Y.; Shukla, P.; Singh, P.; Prabhakaran, P.P.; Tanwar, V.K.; Kumar, Y. Bio-Plastics: A Perfect Tool for Eco-Friendly Food Packaging: A Review. *J. Food Prod. Dev. Packag.* 2014, 1, 1–6.
109. Bucci, D.Z.; Tavares, L.B.B.; Sell, I. Biodegradation and Physical Evaluation of PHB Packaging. *Polym. Test.* 2007, 26, 908–915.
110. Ruśkowski, P.; Gadomska-Gajadur, A. Polilaktyd w zastosowaniach medycznych. *Tworzywa Sztuczne w Przemysle* 2017, 2, 32–35.
111. Angelin Swetha, T.; Bora, A.; Mohanrasu, K.; Balaji, P.; Raja, R.; Ponnuchamy, K.; Muthusamy, G.; Arun, A. A comprehensive review on polylactic acid (PLA) – Synthesis, processing and application in food packaging. *Int. J. Biol. Macromol.* 2023, 234, 123715. doi:10.1016/j.ijbiomac.2023.123715.
112. Hasan, M.R.; Davies, I.J.; Pramanik, A.; John, M.; Biswas, W.K. Potential of recycled PLA in 3D printing: A review. *Sustainable Manuf. Serv. Econ.* 2024, 3, 100020. doi:10.1016/j.smse.2024.100020.

113. Xu, J.; Manepalli, P.H.; Zhu, L.; Narayan-Sarathy, S.; Alavi, S. Właściwości morfologiczne, barierowe i mechaniczne folii z poli(butylenobursztynianu) wzmocnionych nanokrystaliczną celulozą i woskami chitynowymi przy użyciu wytłaczania w stanie stopionym. *J. Polym. Res.* 2019, 26, 1–10.
114. Rafiqah, S.A.; Khalina, A.; Harmaen, A.S.; Tawakkal, I.A.; Zaman, K.; Asim, M.; Nurrazi, M.N.; Lee, C.H. A Review on Properties and Application of Bio-based Poly(butylene succinate). *Polymers* 2021, 13, 1436.
115. Rudnik, E. Compostable Polymer Properties and Packaging Applications. In *Plastic Films in Food Packaging: Materials, Technology and Applications*; Elsevier Inc.: Amsterdam, The Netherlands, 2012; pp. 217–248.
116. <https://www.european-bioplastics.org/en-13432-certified-bioplastics-performance-in-industrial-composting/> (dostęp lipiec 2024)
117. Muthuraj, R.; Misra, M.; Mohanty, A.K. Hydrolityczna degradacja biodegradowalnych poliestrów w symulowanych warunkach środowiskowych. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. doi:10.1002/app.42189.
118. Bhatia, A.; Gupta, R.K.; Bhattacharya, S.N.; Choi, H.J. Zgodność biodegradowalnych mieszanek poli(kwasu mlekowego) (PLA) i poli(bursztynianu butylenu) (PBS) do zastosowań opakowaniowych w Korei. *Aust. Rheol. J.* 2007, 19, 125–131.
119. Puppi, D.; Pecorini, G.; Chiellini, F. Biomedical Processing of Polyhydroxyalkanoates. *Bioengineering* 2019, 6, 108.
120. Hiremath, L.; Kumar, N.S.; Angadi, S. Design, Screening and Microbial Synthesis of Bio-Polymers of Poly-Hydroxy-Butyrate (PHB) from Low Cost Carbon Sources. *Int. J. Adv. Res.* 2015, 3, 420–425.
121. Rodriguez-Contreras, A. Recent Advances in the Use of Polyhydroxyalkanoates in Biomedicine. *Bioengineering* 2019, 6, 82.
122. Nigmatullin, R.; Thomas, P.; Lukasiewicz, B.; Puthussery, H.; Roy, I. Polyhydroxyalkanoates, a Family of Natural Polymers, and Their Applications in Drug Delivery. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2015, 90, 1209–1221.
123. Mohamed, R.; Yusoh, K. A Review on the Recent Research of Polycaprolactone (PCL). *Adv. Mater. Res.* 2015, 1134, 249–255. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1134.249.
124. Dwivedi, R.; Kumar, S.; Pandey, R.; Mahajan, A.; Nandana, D.; Katti, D.S.; Mehrotra, D. Polycaprolactone as Biomaterial for Bone Scaffolds: Review of Literature. *J. Oral Biol. Craniofacial Res.* 2020, 10, 381–388. doi:10.1016/j.jobcr.2019.10.003.
125. Murray, E.; Thompson, B.C.; Sayyar, S.; Wallace, G.G. Enzymatic Degradation of Graphene/Polycaprolactone Materials for Tissue Engineering. *Polym. Degrad. Stab.* 2015, 111, 71–77.
126. Azwa, Z.N.; Yousif, B.F.; Manalo, A.C.; Karunasena, W. A Review on the Degradability of Polymeric Composites Based on Natural Fibres. *Mater. Des.* 2013, 47, 424–442.
127. Mano, J.F.; Sousa, R.A.; Boesel, L.F.; Neves, N.M.; Reis, R.L. Bioinert, Biodegradable and Injectable Polymeric Matrix Composites for Hard Tissue Replacement: State of the Art and Recent Developments. *Compos. Sci. Technol.* 2004, 64, 789–817.
128. Da Róz, A.L.; Zambon, M.D.; Curvelo, A.A.S.; Carvalho, A.J.F. Thermoplastic Starch Modified During Melt Processing with Organic Acids: The Effect of Molar Mass on Thermal and Mechanical Properties. *Ind. Crops Prod.* 2011, 33, 152–157. doi:10.1016/j.indcrop.2010.09.015.

129. Cheetham, N.W.H.; Tao, L. Carbohydrate Polymers. *Carbohydr. Polym.* 1998, 36, 277–284.
130. Jumaidin, R.; Sapuan, S.M.; Jawaid, M.; Ishak, M.R.; Sahari, J. Thermal, Mechanical, and Physical Properties of Seaweed/Sugar Palm Fibre Reinforced Thermoplastic Sugar Palm Starch/Agar Hybrid Composites. *Int. J. Biol. Macromol.* 2017, 97, 606–615. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.01.079.
131. Demash, H.D.; Miyake, G. The Effect of Plasticizers on Thermoplastic Starch Films Developed from the Indigenous Ethiopian Tuber Crop Anchote (*Coccinia abyssinica*) Starch. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 155, 581–587.
132. Hassan, B.; Chatha, S.A.S.; Hussain, A.I.; Zia, K.M.; Akhtar, N. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018, 109, 1095–1107.
133. Chen, Y.; Yu, L.; Ge, X.; Liu, H.; Ali, A.; Wang, Y.; Chen, L. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 129, 944–951.
134. Diyana, Z.N.; Jumaidin, R.; Selamat, M.Z.; Ghazali, I.; Julmohammad, N.; Huda, N.; Ilyas, R.A. Physical Properties of Thermoplastic Starch Derived from Natural Resources and Its Blends: A Review. *Polymers* 2021, 13, 1396. doi:10.3390/polym13091396.
135. Shrivastava, A. *Plastics Processing*. In *Introduction to Plastics Engineering*, 5th ed.; William Andrew Publishing: 2018; pp. 143–177. doi:10.1016/B978-0-323-39500-7.00005-8.
136. Gupta, V.B.; Kothari, V.K. *Manufactured Fibre Technology*; Indian Institute of Technology, Delhi, India 1997; p. 67
137. Imura, Y.; Hogan, R.M.C.; Jaffe, M. Dry Spinning of Synthetic Polymer Fibers. In *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*; Woodhead Publishing: 2014; pp. 187–202. doi:10.1533/9780857099174.2.187.
138. Gou, Z.; McHugh, A.J. Dry Spinning of Polymer Fibers in Ternary Systems. *Int. Polym. Process.* 2004, 19, 244–253.
139. Von Falkai, B. *Dry Spinning Technology. Acrylic Fiber Technology and Applications* 1995, 105.
140. Ning, R.; Qiao, A.; Cui, M.; Huang, R.; Qi, W.; Su, R. Design and Fabrication of Nanocellulose-Based Microfibers by Wet Spinning. *Chem. Eng. Sci.* 2023, 282, 119320. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119320>.
141. Han, C.D.; Segal, L. *Appl. Polym. Sci.* 1990, 14, 2999–3119.
142. Ziabicki, A. *Fundamentals of Fiber Formation*; Interscience: New York, NY, USA, 1976.
143. Fourné, F. *Synthetic Fibers: Machines and Equipment, Manufacture, Properties*; Carl Hanser Verlag: Munich, Germany, 1999.
144. Rawal, A.; Mukhopadhyay, S. Melt Spinning of Synthetic Polymeric Filaments. In *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*; Woodhead Publishing: 2014; pp. 75–99. <https://doi.org/10.1533/9780857099174.2.75>.
145. Nayak, R. *Fabrication and Characterization of Polypropylene Nanofibers by Melt Electrospinning and Meltblowing*. Ph.D. Thesis, RMIT University, Melbourne, Australia, 2012.
146. Pu, Y.; Zheng, J.; Chen, F.; Long, Y.; Wu, H.; Li, Q.; Yu, S.; Wang, X.; Ning, X. Preparation of Polypropylene Micro and Nanofibers by Electrostatic-Assisted Melt Blown and Their Application. *Polymers* 2018, 10, 959.
147. Gahan, R.; Zguris, G.C. Przegląd procesu melt blown. In *Proceedings of the 15th Annual Battery Conference on Applications and Advances*, Long Beach, CA, USA, 11–14 January 2000; IEEE: Piscataway, NJ, USA, 2000; pp. 1–7.

148. Huang, Z.M.; Zhang, Y.Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S. A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 2003, 63, 2223–2253.
149. Bagbi, Y.; Pandey, A.; Solanki, P.R. Electrospun Nanofibrous Filtration Membranes for Heavy Metals and Dye Removal. In *Nanoscale Materials in Water Purification*; Elsevier: 2019; pp. 275–288. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00015-X>.
150. Shahriari-Khalaji, M.; Shafiq, M.; Cui, H.; Cao, R.; Zhu, M. Advancements in the Fabrication Technologies and Biomaterials for Small Diameter Vascular Grafts: A Fine-Tuning of Physicochemical and Biological Properties. *Appl. Mater. Today* 2023, 31, 101778. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101778>.
151. Borhade, M.; Ghatage, A.; Indi, Y.; Landage, S.; Kamat, S. A Short Review on Spun Bonded Technology. *J. Mech. Civ. Eng.* 2021, 7, 254–268.
152. Lim, H. A Review of Spun Bond Process. *Int. J. Sci. Eng. Res.* 2010, 6, 1–13.
153. Chen, K.; Ghosal, A.; Yarin, A.L.; Pourdeyhimi, B. Modeling of Spunbond Formation Process of Polymer Nonwovens. *Polymer* 2020, 187, 121902. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121902>.
154. Dev, V.R.G.; Dhanakodi, A.K.P. Studies on Mechanical Properties of Thermoplastic Composites Prepared from Flax-Polypropylene Needle Punched Nonwovens. *Sci. Eng. Compos. Mater.* 2016, 25, 151–158. <https://doi.org/10.1515/secm-2016-0147>.
155. Ajmeri, J.R.; Ajmeri, C.J. Developments in Nonwoven as Geotextiles. In *Advances in Technical Nonwovens*; Woodhead Publishing: 2016; pp. 339–363. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100575-0.00012-7>.
156. Szałkowski, Z. *Technologia włóknin*; Wydawnictwo Naukowo-Techniczne: Warszawa, Poland, 1971.
157. Karaduman, Y. Bast Fiber Composites and Their Applications. In *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*; Elsevier: 2023; pp. 167–193. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95167-8.00003-X>.
158. Ramkumar, M.C.; Cools, P.; Arunkumar, A.; De Geyter, N.; Morent, R.; Kumar, V.; Udaykumar, S.; Gopinath, P.; Jaganathan, S.K.; Pandiyaraj, K.N. Polymer Coatings for Biocompatibility and Reduced Nonspecific Adsorption. In *Functionalised Cardiovascular Stents*; Woodhead Publishing: 2018; pp. 155–198. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100496-8.00009-3>.
159. Okubo, M.; Kuwahara, T. Principle and Design of Emission Control Systems. In *New Technologies for Emission Control in Marine Diesel Engines*;
160. Okubo, M., Kuwahara, T., Eds.; Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, 2020; pp. 53–143. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812307-2.00003-1>
161. Couto, E.; Ignatz-Hoover, F.; Rezende, M.C.; Caramão, E.B.; Rubira, A.F.; Muniz, E.C. Oxygen Plasma Treatment of Sisal Fibers and Polypropylene: Effects on Mechanical Properties of Composites. *Polym. Eng. Sci.* 2002, 42, 790–797. <https://doi.org/10.1002/pen.11026>.
162. Wypych, F.; Ramos, L.P.; Satyanarayana, K.G. Comparative Study of Brazilian Natural Fibers and Their Composites with Others. *J. Braz. Chem. Soc.* 2007, 18, 140–150.
163. Wu, Y.; Song, Y.; Wu, D.; Mao, X.; Yang, X.; Jiang, S.; Zhang, C.; Guo, R. Recent Progress in Modifications, Properties, and Practical Applications of Glass Fiber. *Molecules* 2023, 28, 2466. <https://doi.org/10.3390/molecules28062466>.
164. Nielsen, L.E. The Effect of Crosslinking on Physical Properties of Polymers. *J. Macromol. Sci. Part C* 1969, 3, 69–103. <https://doi.org/10.1080/15583726908545894>.

165. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2019/5185806> (dostęp sierpień 2024)
166. Bhattacharya, A.; Misra, B.N. Grafting: A Versatile Means to Modify Polymers: Techniques, Factors and Applications. *Prog. Polym. Sci.* 2004, 29, 767–814. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.05.002>.
167. Bhatia, D.; Sharma, N.R.; Singh, J.; Kanwar, R.S. Biological Methods for Textile Dye Removal from Wastewater: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2017, 47, 1836–1876.
168. Radhakrishnan, S. Application of Biotechnology in the Processing of Textile Fabrics. In *Roadmap to Sustainable Textiles and Clothing: Eco-Friendly Raw Materials, Technologies, and Processing Methods*; Springer: Singapore, 2014; pp. 277–325.
169. Liyanage, S.; Acharya, S.; Parajuli, P.; Shamshina, J.L.; Abidi, N. Production and Surface Modification of Cellulose Bioproducts. *Polymers* 2021, 13, 3433. <https://doi.org/10.3390/polym13193433>.
170. Nyanhongo, G.S.; Herrero Acero, E.; Matuchaki, J.; Rau, M.; Guebitz, G.M.; Andraus, J. Microbial Applications for Fabric and Textile Industries. *Environ. Sci. Technol.* 2022, 56, 1985–2000.
171. Edappayil, J.; Habeeb, H.; Sinha, S.; Arora, P.; Chattaraj, S.; Mohapatra, P.K.D.; Panneerselvam, P.; Mitra, D. Enzymes-Mediated Solid Waste Management: A Sustainable Practice for Recycling. *Waste Manag. Bull.* 2024, 1, 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2023.10.007>.
172. Al-Rubaye, A.; Chirica, A.; Boti, I. A Review of Improvement Geotechnical Characteristics by Nano Additives. *Sci. Pap. Ser. E. Land Reclam. Earth Obs. Surv. Environ. Eng.* 2022, 11, 102–114.
173. <https://pl.abismoldmaker.com/info/polymer-mixing-is-defined-as-a-process-of-upgr-26448065.html> (dostęp sierpień 2024)
174. Masoud, E.M.; Liu, L.; Peng, B. Synthesis, Characterization, and Applications of Polymer Nanocomposites. *J. Nanomater.* 2020, 5439136. <https://doi.org/10.1155/2020/5439136>.
175. Ciofani, G.; Raffa, V.; Pizzorusso, T.; Mencias, A.; Dario, P. Characterization of an Alginate-Based Drug Delivery System for Neurological Applications. *Med. Eng. Phys.* 2008, 30, 848–855.
176. <http://www.plazma.certigo.com.pl/cvd.htm#cvd> (dostęp sierpień 2024)
177. Holleck, H. Designing Advanced Coatings for Wear Protection. *Surf. Eng.* 1991, 7, 137–144.
178. Bryła, H. *Leksykon Ekologii i Ochrony Środowiska*; PWN: Gdańsk, Poland, 2005.
179. Chodorowski, J.; Salomonowicz, Z.; Jarosz, W. *Badanie Skuteczności Sorbentów*; SGSP: Warszawa, Poland, 2004.
180. Pinińska, J. Właściwości Geomechaniczne Opok. *Górn. Geoinż.* 2008, 32, 293–301.
181. Bus, A.; Karczmarczyk, A. *Infrastruktura I Ekologia Terenów Wiejskich*; Polska Akademia Nauk: Kraków, Poland, 2014; p. 227.
182. Rethon, R.N. *Particulate Fillers for Polymers*; Smithers Rapra Technology: Shawbury, UK, 2001.
183. Brogowski, Z.; Renman, G. Characterization of Opoka as a Basis for its Use in Wastewater Treatment. *Pol. J. Environ. Stud.* 2004, 13, 15–20.
184. Kozłowski, S. *Surowce Skalne Polski*; Wydawnictwa Geologiczne: Warszawa, Poland, 1986.

185. Marzec, M.; Pieńko, A.; Gizińska-Górna, M.; Pytko, A.; Jóźwiakowski, K.; Sosnowska, B.; Kamińska, A.; Listosz, A. The Use of Carbonate-Silica Rock (Opoka) to Remove Iron, Manganese and Indicator Bacteria from Groundwater. *J. Water Land Dev.* 2017, 34, 19–204.
186. Ohrdorf, K.-H.; Flachberger, H. Processing of Calcium Montmorillonites for Use in Polymers. In *Polymer Nanoclay Composites*; William Andrew Publishing: 2015; pp. 1–25. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-29962-6.00001-7>.
187. Pourhakkak, P.; Taghizadeh, M.; Taghizadeh, A.; Ghaedi, M. Chapter 2 - Adsorbent. In *Interface Science and Technology*; Elsevier: 2021; Volume 33, pp. 71–210. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00009-6>.
188. Jackson, R.S. Postfermentation Treatments and Related Topics. In *Wine Science*, 3rd ed.; Academic Press: 2008; pp. 418–519. <https://doi.org/10.1016/B978-012373646-8.50011-1>.
189. Trivedi, D.; Trivedi, M.K.; Branton, A.; Nayak, G.; Jana, S. Characterization of the Biofield Energy Treated Aluminium Using PSA, PXRD, and TGA/DTG Analytical Techniques. *Lett. Appl. NanoBioScience* 2019, 8, 643–648.
190. Kaushal, S.; Saloni; Zeeshan, M.; Ansari, M.I.; Sharma, D. Progress in Tribological Research of Al₂O₃ Ceramics: A Review. *Mater. Today: Proc.* 2023, 82, 163–167. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.116>.
191. Paglia, G. Determination of the Structure of γ -Alumina Using Empirical and First Principle Calculations Combined with Supporting Experiments. Ph.D. Thesis, Curtin University, Perth, Australia, 2004.
192. Rajendran, S.; Palani, G.; Shanmugam, V.; Trilaksanna, H.; Kannan, K.; Nykiel, M.; Korniejenko, K.; Marimuthu, U. A Review of Synthesis and Applications of Al₂O₃ for Organic Dye Degradation/Adsorption. *Molecules* 2023, 28, 7922. <https://doi.org/10.3390/molecules28237922>.
193. Ropp, R.C. Group 14 (C, Si, Ge, Sn, and Pb) Alkaline Earth Compounds. In *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*; Ropp, R.C., Ed.; Elsevier: 2013; pp. 351–480. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59550-8.00005-3>.
194. Mallick, P.K. Particulate and Short Fiber Reinforced Polymer Composites. In *Comprehensive Composite Materials*; Kelly, A., Zweben, C., Eds.; Pergamon: 2000; pp. 291–331. <https://doi.org/10.1016/B0-08-042993-9/00085-1>.
195. Dante, R.C. Abrasives, Ceramic, and Inorganic Materials. In *Handbook of Friction Materials and Their Applications*; Dante, R.C., Ed.; Woodhead Publishing: 2016; pp. 105–121. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100619-1.00008-0>.
196. Calvert, P.D. Biomineralization and Biomimetic Materials. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology*; Meyers, R.A., Ed.; Academic Press: 2003; pp. 193–205. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00063-6>.
197. <http://www.fao.org/faostat/en/> (dostęp sierpień 2024)
198. Zheng, M.; Zhao, W.; Yang, Z.; Li, X.; Sun, X. Effect of Four Species of White Rot Fungi on the Chemical Composition and in Vitro Rumen Degradability of Naked Oat Straw. *Waste Biomass Valorization* 2021, 12, 435–443.
199. Kosiorek, M.; Wyszowski, M. Content of Macronutrients in Oat (*Avena sativa* L.) after Remediation of Soil Polluted with Cobalt. *Environ. Monit. Assess.* 2019, 191, 389. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7481-8>.
200. Dimitrijević, J.; Jevtić, S.; Marinković, A.; Simić, M.; Koprivica, M.; Petrović, J. Ability of Deep Eutectic Solvent Modified Oat Straw for Cu(II), Zn(II), and Se(IV) Ions Removal. *Processes* 2023, 11, 1308. <https://doi.org/10.3390/pr11051308>.

201. Barbu, M.C.; Réh, R.; Dönmez-Cavdar, A. Lignocellulosic Composites. In *Research Developments in Wood Engineering and Technology*; Aguilera, A., Davim, P., Eds.; ISI Global: Hershey, PA, USA, 2014; Volume 8, pp. 281–319.
202. <https://hemplo.pl/poradnik/przemysl/pazdzierz-konopny/> (dostęp wrzesień 2024)
203. Lawrence, M. Reducing the Environmental Impact of Construction by Using Renewable Materials. *J. Renew. Mater.* 2015, 3, 163–174.
204. Soljacic, I.; Cunko, R. Croatian Textiles Throughout History. *Tekstil* 1994, 43, 584–602.
205. Sawpan, M.A.; Pickering, K.L.; Fernyhough, A. Improvement of Mechanical Performance of Industrial Hemp Fibre Reinforced Polylactide Biocomposites. *Compos. A Appl. Sci. Manuf.* 2011, 42, 310–319.
206. Yates, T. The Use of Non-Food Crops in the UK Construction Industry. *J. Sci. Food Agric.* 2006, 86, 1790–1796.
207. Nowicki, P.; Pietrzak, R. Węgle Aktywne Wzbogacone w Azot - Otrzymywanie, Właściwości i Potencjalne Zastosowanie. Pracownia Chemii Stosowanej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, 2012.
208. Foo, K.Y.; Hameed, B.H. A Short Review of Activated Carbon Assisted Electrosorption Process: An Overview, Current Stage and Future Prospects. *J. Hazard. Mater.* 2009, 170, 552–559.
209. Bae, W.; Kim, J.; Chung, J. Production of Granular Activated Carbon from Food-Processing Wastes (Walnut Shells and Jujube Seeds) and Its Adsorptive Properties. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 2014, 64, 879–886.
210. Zhu, J.; Shi, B.; Zhu, J.; Chen, L. Production, Characterization and Properties of Chloridized Mesoporous Activated Carbon from Waste Tyres. *Waste Manag. Res.* 2009, 27, 553–560.
211. Adinata, D.; Wan Daud, W.M.A.; Aroua, M.K. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Palm Shell by Chemical Activation with K_2CO_3 . *Bioresour. Technol.* 2007, 98, 145–149.
212. Borowiecki, T.; Kijeński, J.; Machnikowski, J., Eds. *Czysta Energia, Produkty Chemiczne i Paliwa z Węgla – Ocena Potencjału Rozwojowego*; Pracownia Chemii Stosowanej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza: Poznań, Poland, 2012.
213. Jankowska, H.; Świątkowski, A.; Choma, J. *Węgiel Aktywny*; WNT: Warszawa, Poland, 1985.
214. <https://www.oleofarm24.pl/Wegiel-aktywny-wegiel-aktywowany-wlasciwosci-zastosowanie-i-dawkowanie-blog-pol-1670423593.html> (dostęp wrzesień 2024)
215. Chaemsanit, S.; Matan, N.; Matan, N. Activated Carbon for Food Packaging Application: Review. *Walailak J. Sci. Technol.* 2017, 15, 4185. <https://doi.org/10.48048/wjst.2018.4185>.
216. Foltynowicz, Z.; Czajka, B.; Maranda, A.; Wachowski, L. Aspekty Nanomateriałów w Zastosowaniach Cywilnych i Militarnych. Część 2. Wykorzystanie i Obawy Wynikające z Ich Uwalniania do Środowiska Przyrodniczego. *Mater. Wysokoenergetyczne* 2017, 9, 18–39. <https://doi.org/10.22211/matwys/0158>.
217. Olejnik, M. Nanokompozyty Polimerowe – Rola Nanododatków. *Techn. Wyroby Włókiennicze* 2008, 1–12.
218. Krzepiło, A.; Święciło, A.; Matyszczyk, K. Wpływ Nanocząstek na Bakterie i Grzyby - Wybrane Zagadnienia. In *Nanotechnologia i Ochrona Środowiska*; Kudelko, J., Ed.; Politechnika Wrocławska: Wrocław, Poland, 2022; pp. 243–246. <https://doi.org/10.24326/mon.2022.12>.
219. <http://www.osti.gov/scitech/biblio/10133547> (dostęp wrzesień 2024)

220. Merlin, I.; Kavitha, G.; Vedhi, C.; Mohamad, A.S. Synthesis and Characterization of Zinc Sulphide Nanoparticles Embedded in Polymeric Matrix. *Mater. Today Proc.* 2022, 48, 196–200. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.472>.
221. Barman, B.; Sarma, K.C. Luminescence Properties of ZnS Quantum Dots Embedded in Polymer Matrix. *Chalcogenide Lett.* 2011, 8, 171–176.
222. Xin, M.; Liao, L.-M.; Han, F. Optical Properties of ZnS: Ce Nanocrystals Prepared by Hydrothermal Method. *J. Lumin.* 2021, 238, 118074. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118074>.
223. Mahesh, G. Synthesis, Characterization of Pure ZnS Nano Particles Prepared Via Chemical Co-Precipitation Method. *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.* 2017, V, 1852–1855. <https://doi.org/10.22214/ijraset.2017.9268>.
224. Mintcheva, N.; Gicheva, G.; Panayotova, M.; Kulinich, S.A. Room-Temperature Synthesis of ZnS Nanoparticles Using Zinc Xanthates as Molecular Precursors. *Materials* 2020, 13, 171. <https://doi.org/10.3390/ma13010171>.
225. Zhu, J.; Zach, M. Nanostructured Materials for Photocatalytic Hydrogen Production. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2009, 14, 260–269.
226. Zhang, H.; Wei, B.; Zhu, L.; Yu, J.; Sun, W.; Xu, L. Cation Exchange Synthesis of ZnS–Ag₂S Microspheric Composites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Appl. Surf. Sci.* 2013, 270, 133–138.
227. Maji, S.W.; Dutta, A.K.; Srivastavs, D.N.; Paul, P.; Mondal, A.; Adhikary, B. Effective Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant by ZnS Nanocrystals Synthesized via Thermal Decomposition of Single-Source Precursor. *Polyhedron* 2011, 30, 2493–2498.
228. Fryzek, J.P.; Chadda, B.; Marano, D.; White, K.; Schweitzer, S.; McLaughlin, J.K.; Blot, W.J. A Cohort Mortality Study among Titanium Dioxide Manufacturing Workers in the United States. *J. Occup. Environ. Med.* 2003, 45, 400–409.
229. Landmann, M.; Rauls, E.W.G.S.; Schmidt, W.G. The Electronic Structure and Optical Response of Rutile, Anatase and Brookite TiO₂. *J. Phys. Condens. Matter* 2012, 24, 195503.
230. Lan, Y.; Lu, Y.; Ren, Z. Mini Review on Photocatalysis of Titanium Dioxide Nano. *J. Environ. Manag.* 2013, 112, 269–275.
231. Główniczek-Zubek, J.; Gabrylewicz, A. Ditlenek Tytanu – Własności i Zastosowanie w Kosmetykach. *Wiad. PTK* 2001, 4, 54.
232. Braun, J.H.; Baidins, A.; Marganski, R.E. TiO₂ Pigment Technology: A Review. *Prog. Org. Coat.* 1992, 20, 105–138.
233. <https://prezi.com/aefifychf8vw/dwutlenek-tytanu/> (accessed on 22 September 2024).
234. Kafizas, A.; Noor, N.; Carmalt, C.J.; Parkin, I.P. TiO₂-Based Transparent Conducting Oxides: The Search for Optimum Electrical Conductivity Using a Combinatorial Approach. *J. Mater. Chem. C* 2013, 1, 6335–6346.
235. Mazur, M.; Sieradzka, K.; Kaczmarek, D.; Domaradzki, J.; Wojcieszak, D.; Domanowski, P.; Prociów, E. Investigation of Physicochemical and Tribological Properties of Transparent Oxide Semiconducting Thin Films Based on Ti-V Oxides. *Mater. Sci. Pol.* 2013, 31, 434–445.
236. Smijs, T.G.; Pavel, S. Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles in Sunscreens: Focus on Their Safety and Effectiveness. *Nanotechnol. Sci. Appl.* 2011, 4, 95–112.
237. Kusiak-Nejman, E.K. Preparatyka i Badania Fotokatalizatorów TiO₂/C do Oczyszczania Wody i Ścieków. Ph.D. Thesis, Zachodniopomorski Uniwersytet Szczeciński, Szczecin, Poland, 2012.

238. Weir, A.; Westerhoff, P.; Fabricius, L.; Hristovski, K.; von Goetz, N. Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 2242–2250. <https://doi.org/10.1021/es204168d>.
239. Janardhanan, R.; Karuppaiah, M.; Hebalkar, N.; Rao, T.N. Synthesis and Surface Chemistry of Nano Silver Particles. *Polyhedron* 2009, 28, 2522–2530. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.05.038>.
240. Galatage, S.T.; Moghe, S.; Shaikh, S.; Mane, S.; Gaikwad, S.; Patil, V. Silver Nanoparticles: Properties, Synthesis, Characterization, Applications and Future Trends. In *Silver Micro-Nanoparticles—Properties, Synthesis, Characterization, and Applications*; IntechOpen: London, UK, 2021.
241. Chen, G.; Hossain, S.; Afzal, A.; Butler, T.; Milne, S.J. A Novel Green Synthesis Approach for Polymer Nanocomposites Decorated with Silver Nanoparticles and Their Antibacterial Activity. *Analyst* 2014, 139, 5793–5799.
242. Alshehri, A.H.; Jakubowska, M.; Młodzianowska, D.; Horaczek, M.; Rudka, D.; Mahajan, S.M.; Abel, E.W. Enhanced Electrical Conductivity of Silver Nanoparticles for High Frequency Electronic Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4, 7007–7010.
243. Roldán, M.V.; Sánchez, S.R.; Castillo, S.M.; García, M.E. Electrochemical Method for Ag-PEG Nanoparticles Synthesis. *J. Nanopart.* 2013, 2013, 1–7.
244. Kosmala, A.; Wright, R.; Zhang, Q.; Kirby, P. Synthesis of Silver Nanoparticles and Fabrication of Aqueous Ag Inks for Inkjet Printing. *Mater. Chem. Phys.* 2011, 129, 1075–1080.
245. Li, G.; He, D.; Qian, Y.; Guan, B.; Gao, S.; Cui, Y.; Song, R. Fungus-Mediated Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Aspergillus terreus*. *Int. J. Mol. Sci.* 2012, 13, 466–476.
246. Sotiriou, G.A.; Pratsinis, S.E. Nanosilver on Nanostructured Silica: Antibacterial Activity and Ag Surface Area. *Chem. Eng. J.* 2011, 170, 547–554.
247. Kholoud, M.M.; El-Nour, K.; Eftaiha, A.; Al-Warthan, A.; Ammar, R.A. Synthesis and Applications of Silver Nanoparticles. *Arab. J. Chem.* 2010, 3, 135–140.
248. El-Nour, K.M.M.; Eftaiha, A.; Al-Warthan, A.; Ammar, R.A. Synthesis and Applications of Silver Nanoparticles. *Arab. J. Chem.* 2010, 3, 135–140.
249. Wakuda, D.; Kim, K.S.; Sukanuma, K. Room Temperature Sintering of Ag Nanoparticles by Drying Solvent. *Scripta Mater.* 2008, 59, 649–652.
250. Lee, H.; Chou, K.S. Inkjet Printing of Nanosized Silver Colloids. *Nanotechnology* 2005, 16, 2436–2441.
251. Chernousova, S.; Epple, M. Srebro Jako Środek Antybakteryjny: Jon, Nanocząstka i Metal. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 1636–1653.
252. <https://www.natureworkslc.com/technology-and-products/products/6-series-for-fibers-and-nonwovens> (dostęp wrzesień 2024)
253. <https://www.pttmcc.com/product-grade> (dostęp wrzesień 2024)
254. Aslan, S.; Calandrelli, L.; Laurienzo, P.; Malinconico, M.; Migliaresi, C. Poly (D,L-lactic acid)/poly (γ-caprolactone) blend membranes: Preparation and morphological characterization. *J. Mater. Sci.* 2000, 35, 1615–1620.
255. Van Krevelen, D.W. *Properties of Polymers*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1990.
256. <https://hydro.imgw.pl/#/station/hydro/152200030?h=73> (dostęp wrzesień 2024)
257. https://danepubliczne.imgw.pl/data/dane_pomiarowo_obserwacyjne/dane_hydrologiczne/polroczne_i_roczne/ (dostęp wrzesień 2024)
258. <https://www.aropha.com/OECD-301B.html> (dostęp wrzesień 2024)

259. Leroy, A.; Ribeiro, S.; Grossiord, C.; Grégoire, N.; Migonney, V. FTIR microscopy contribution for comprehension of degradation mechanisms in PLA-based implantable medical devices. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2017, 28, 87. <https://doi.org/10.1007/s10856-017-5894-7>.
260. Krikorian, V.; Pochan, D.J. Crystallization behavior of poly(L-lactic acid) nanocomposites: Nucleation and growth probed by infrared spectroscopy. *Macromolecules* 2005, 38, 6520–6527. <https://doi.org/10.1021/ma050739z>.
261. Cai, Y.; Lv, J.; Feng, J. Spectral characterization of four kinds of biodegradable plastics: Poly (lactic acid), poly (butylenes adipate-co-terephthalate), poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate), and poly (butylenes succinate) with FTIR and Raman spectroscopy. *J. Polym. Environ.* 2013, 21, 108–114.
262. Yao, S.F.; Chen, X.T.; Ye, H.M. Investigation of structure and crystallization behavior of poly(butylene succinate) by Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 2017, 121, 9476–9485.
263. Liu, B.; Guan, T.; Wu, G.; Fu, Y.; Weng, Y. Biodegradation behavior of degradable mulch with poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and poly(butylene succinate) (PBS) in simulation marine environment. *Polymers* 2022, 14, 1515. <https://doi.org/10.3390/polym14081515>.
264. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412023004592> (dostęp wrzesień 2024)
265. <https://hvpchemicals.oecd.org/UI/handler.axd?id=a67d5ca5-2298-44f3-bd3f-0de7be418831> (dostęp wrzesień 2024)
266. Jantas, R.; Miller, A.; Połowiński, S.; Szosland, L. *Laboratorium z chemii i chemii fizycznej polimerów*; Politechnika Łódzka: Łódź, Poland, 1998.
267. <https://docplayer.pl/328838-Identyfikacja-zwiazkow-organicznych-metodami-spektroskopowymi-spektroskopia-w-podczzerwieni-ir.html> (dostęp wrzesień 2024)
268. Ismail, O.; Beyribey, B.; Turhan, K. Removal of water in liquid fuel with a super absorbent copolymer. *Energy Sources Part A* 2011, 33, 1669–1677. <https://doi.org/10.1080/15567030903436855>.
269. Feng, L.; Yang, H.; Dong, X.; Lei, H.; Chen, D. pH-sensitive polymeric particles as smart carriers for rebar inhibitors delivery in alkaline condition. *J. Appl. Polym. Sci.* 2017, 135, 45886. <https://doi.org/10.1002/app.45886>.
270. https://www.3trzy3.pl/artyku%C5%82y/jak-powstaj%C4%85-emisje-gazow-cieplarnianych-i-amoniaku-w-gospodarstwach_5608/ (dostęp wrzesień 2024)
271. Mahadevan, H.; Krishnan, A.; Rajan Pillai, R.; Sudhakaran, S. Stirring-ageing technique to develop zirconium-pillared bentonite clay along with its surface profiling using various spectroscopic techniques. *Res. Chem. Intermed.* 2020, 46, 39–82. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03982-2>.
272. Goncalves, C.; Coutinho, J.; Marrucho, I. Optical properties of polylactic acid. In *Poly(lactic acid) Synth. Struct. Prop. Process. Appl.*; 2010; pp. 97–112.
273. Pandele, A.M.; Grigore, G.; Batalu, D.; Ionita, M.; Ghiurea, M.; Iovu, H.; Voicu, S.I. Synthesis and characterization of PLA-micro-structured hydroxyapatite composite films. *Materials (Basel)* 2020, 13, 1–17.
274. Kim, J.H.; Rho, H.; Kim, J.; Choi, Y.J.; Park, J.G. Raman spectroscopy of ZnS nanostructures. *J. Raman Spectrosc.* 2012, 43, 906–910.
275. Trajić, J.; Stojadinović, S.; Miljanić, S.; Dramićanin, T. Raman spectroscopy of ZnS quantum dots. *J. Alloys Compd.* 2015, 637, 401–406.
276. Brezestean, I.A.; Enache, M.; Postolache, V.; Barbes, L.; Gref, R.; Couleaud, P. Silver nanoparticle films obtained by convective self-assembly for surface-

- enhanced Raman spectroscopy analyses of the pesticides thiabendazole and endosulfan. *Front. Chem.* 2022, 10, 1–14.
277. Joshi, N.; Solanki, M.; Yadav, S.; Acharya, S.; Rajput, R.; Kulshrestha, N.; Meena, M. Biosynthesis of silver nanoparticles using *Carissa carandas* berries and its potential antibacterial activities. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2018, 86, 682–689.
 278. El-Deen, S.S.; Abubakari, A.; Awual, M.R.; Hu, Z. Anatase TiO₂ nanoparticles for lithium-ion batteries. *Ionics (Kiel)* 2018, 24, 2925–2934.
 279. Niilisk, A.; Tõnsuaadu, K.; Krunks, M.; Mere, A.; Es-Souni, M. Structural study of TiO₂ thin films by micro-Raman spectroscopy. *Cent. Eur. J. Phys.* 2006, 4, 105–116.
 280. Yao, S.F.; Chen, X.T.; Ye, H.M. Investigation of structure and crystallization behavior of poly(butylene succinate) by Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 2017, 121, 9476–9485.
 281. Kim, J.H.; Rho, H.; Kim, J.; Choi, Y.J.; Park, J.G. Raman spectroscopy of ZnS nanostructures. *J. Raman Spectrosc.* 2012, 43, 906–910.
 282. Dimitrievska, M.; Mironova-Ulmane, N.; Litvinchuk, A.; Segura, A.; Gallardo-Amores, J.M.; Muñoz-Sanjosé, V.; Cantarero, A. Resonant Raman Scattering of ZnS_xSe_{1-x} Solid Solutions: The Role of S and Se Electronic States. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18, 7632–7640. <https://doi.org/10.1039/c5cp07505b>.

VII SPIS RYSUNKÓW

CZEŚĆ TEORETYCZNA

Rys. 1.1 Zasoby wodne na świecie.....	18
Rys. 1.2 Antropogeniczne źródła zanieczyszczeń wód powierzchniowych i gruntowych .	19
Rys. 1.3 Struktury niektórych wirusów wykrytych w wodzie	23
Rys. 2.1 Rodzaje i sposoby oczyszczania wód powierzchniowych	24
Rys. 3.1 Podział polimerów.....	30
Rys. 3.2 Wzór strukturalny poly(kwasu mlekowego) (PLA).....	31
Rys. 3.3 Wzór strukturalny poli(bursztynianu) butylenu (PBS)	32
Rys. 3.4 Wzór strukturalny polihydroksymaślanu (PHB).....	33
Rys. 3.5 Wzór strukturalny polikaprolaktonu (PCL)	34
Rys. 3.6 Struktura chemiczna amylazy (a) oraz amylopektyny (b)	35
Rys. 4.1 Schemat przędzenia z roztworu na sucho	38
Rys. 4.2 Schemat przędzenia z roztworu na mokro	39
Rys. 4.3 Schemat przędzenia z roztworu na mokro	40
Rys. 4.4 Schemat otrzymywania włókniny meltblown	41
Rys. 4.5 Schemat otrzymywania włókniny metodą elektroprzędzenia	42
Rys. 4.6 Schemat linii do formowania włókniny metodą „spod filiery” (1. szafa sterująca, 2. komora podciśnieniowa, 3. wałki prowadzące oraz napęd transportera, 4. wałki wstępnego zgniatania, 5. podsys, 6. kalandr, 7. czujniki temperatury i ciśnienia w kanale chłodzącym, 8. napęd wytłaczarki, 9. strefy grzewcze wytłaczarki, 10. filtr stopu, 11. głowica, 12. filiera, 13. instalacja przygotowania chłodnego powietrza, 14. kanał chłodzący).....	43
Rys. 4.7 Schemat otrzymywania włókniny igłowanej (1. podawacz włókien, 2. cięte włókna, 3. wałek podający, 4. wałek czyszczący, 5. odbieracz runa, 6. przenośnik skośny, 7. układacz, 8. ruchoma płyta z igłami, 9. igły, 10. włóknina igłowana)	44
Rys. 5.1 Metody modyfikacji struktur włóknistych	45
Rys. 5.2 Rodzaje wyładowań w koronach (dodatnich i ujemnych)	46
Rys. 5.3 Schemat obróbki plazmowej	47
Rys. 5.4 Przykładowy schemat sieciowania kwasu akrylowego.....	48
Rys. 5.5 Przykładowy schemat szczepienia monomeru do łańcucha polimeru	48
Rys. 5.6 Schemat dozowania polimeru do wytłaczarki.....	50
Rys. 5.7 Schemat metody - mieszanie w roztworze	50

Rys. 6.1 Podział sorbentów ze względu na ich pochodzenie wraz z przykładami.....	53
Rys. 6.2 Geometria strukturalna bentonitu.....	54
Rys. 6.3 Zastosowanie nano- Al_2O_3 (dla faz α i γ)	55
Rys. 6.4 Formy CaCO_3 (a) kalcyt, (b) aragonit	56
Rys. 6.5 Przekrój poprzeczny łodygi konopi.....	57
Rys. 6.6 Struktury węgla – (A) heksagonalny atom węgla, (B) mikrokrystaliczna warstwa węgla, (C) struktura węgla aktywnego	58
Rys. 6.7 Struktura porowata węgla aktywnego	58
Rys. 6.8 Formy krystaliczne ZnS	60
Rys. 6.9 Struktury krystaliczne TiO_2	61

HIPOTEZA

Rys. 1 Przekrój poprzeczny otrzymanych i badanych pakietów filtracyjnych.....	64
--	----

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Rys. 1.1 Wskaźnik szybkości płynięcia polilaktydu (PLA 6202D) oraz poli(bursztynianu) butylenu (PBS FZ71PM).....	67
Rys. 1.2 Termogram DSC dla granulatu PLA (PLA 6202D)	69
Rys. 1.3 Termogram DSC dla granulatu PBS (PBS FZ71PM)	70
Rys. 1.4 Krzywa TG dla próbki PLA (PLA 6202D)	71
Rys. 1.5 Krzywa TG dla PBS (PBS FZ71PM).....	72
Rys. 1.6 Chromatogramy GPC/SEC dla komercyjnych granulatów PLA (NatureWorks) oraz PBS (PTT MCC Biochem Co.)	73
Rys. 2.1 Wpływ temperatury przetwarzania na zmianę masy cząsteczkowej polimerów PLA i PBS oraz włókien igłowanych otrzymanych z wyżej wymienionych polimerów	78
Rys. 2.2 Chromatogramy GPC/SEC dla włókien igłowanych z PLA oraz PBS.....	79
Rys. 2.3 Termogram DSC dla próbek włókniny igłowanej z PLA	80
Rys. 2.4 Termogram DSC dla próbek włókniny igłowanej z PBS.....	80
Rys. 2.5 Mapa stacji hydrolitycznych w centralnej Polsce	83
Rys. 2.6 Widmo FT-IR ATR dla włókniny igłowanej z PLA	85
Rys. 2.7 Widma FT-IR ATR dla włókien igłowanych z PLA poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni.....	86
Rys. 2.8 Widma FT-IR ATR włókien igłowanych z PLA wraz z charakterystycznymi współczynnikami R_1 oraz R_2	87
Rys. 2.9 Wykres potwierdzający liniowy charakter zachodzącej hydrolizy dla badanych włókien igłowanych z PLA	88

Rys. 2.10 Widmo FT-IR ATR dla włókniny igłowanej z PBS	89
Rys. 2.11 Widma FT-IR ATR dla włókien igłowanych z PBS poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni.....	90
Rys. 2.12 Widma FT-IR ATR włókien igłowanych z PBS wraz z charakterystycznymi współczynnikami R_1 oraz R_2	91
Rys. 2.13 Wykres potwierdzający liniowy charakter zachodzącej hydrolizy dla badanych włókien igłowanych z PBS.....	92
Rys. 2.14 Termogramy DSC dla próbek włókien igłowanych z PLA poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni.....	93
Rys. 2.15 Termogramy DSC dla próbek włókien igłowanych z PBS poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni.....	94
Rys. 2.16 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA po 0 dniach hydrolizy.....	95
Rys. 2.17 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS po 0 dniach hydrolizy	95
Rys. 2.18 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA po 7 dniach hydrolizy.....	96
Rys. 2.19 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS po 7 dniach hydrolizy	96
Rys. 2.20 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA po 21 dniach hydrolizy.....	96
Rys. 2.21 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS po 21 dniach hydrolizy	96
Rys. 2.22 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA po 45 dniach hydrolizy.....	96
Rys. 2.23 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS po 45 dniach hydrolizy	96
Rys. 2.24 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA po 60 dniach hydrolizy.....	97
Rys. 2.25 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS po 60 dniach hydrolizy	97
Rys. 2.26 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA po 90 dniach hydrolizy.....	97
Rys. 2.27 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS po 90 dniach hydrolizy	97
Rys. 2.28 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA po 120 dniach hydrolizy.....	97
Rys. 2.29 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS po 120 dniach hydrolizy	97
Rys. 2.30 Badanie pH wodnych ekstraktów po procesie hydrolizy włókien igłowanych z PLA oraz PBS	98
Rys. 2.31 Badanie przewodności wodnych ekstraktów po procesie hydrolizy włókien igłowanych z PLA oraz PBS	98
Rys. 2.32 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 0 dniach hydrolizy włókien z PLA i PSB.....	99
Rys. 2.33 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 7 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PLA	100

Rys. 2.34 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 7 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PBS	100
Rys. 2.35 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 21 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PLA	100
Rys. 2.36 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 21 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PBS	100
Rys. 2.37 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 45 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PLA	100
Rys. 2.38 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 45 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PBS	100
Rys. 2.39 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 60 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PLA	101
Rys. 2.40 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 60 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PBS	101
Rys. 2.41 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 90 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PLA	101
Rys. 2.42 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 90 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PBS	101
Rys. 2.43 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 120 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PLA	101
Rys. 2.44 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 120 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PBS	101
Rys. 2.45 Parametry przetwórcze włókniny typu spunbond z PLA.....	103
Rys. 2.46 Parametry przetwórcze włókniny typu spunbond z PBS	104
Rys. 2.47 Wpływ temperatury przetwarzania na zmianę masy cząsteczkowej polimerów PLA i PBS oraz włóknin igłowanych otrzymanych z wyżej wymienionych polimerów.	106
Rys. 2.48 Chromatogramy GPC/SEC dla włóknin typu spunbond z PLA oraz PBS.....	106
Rys. 2.49 Termogram DSC dla włókniny spunbond z PLA	107
Rys. 2.50 Termogram DSC dla włókniny spunbond z PBS.....	108
Rys. 2.51 Zdjęcie SEM włókniny typu spunbond z PLA przy 200x powiększeniu.....	111
Rys. 2.52 Zdjęcie SEM włókniny typu spunbond z PBS przy 200x powiększeniu.....	111
Rys. 2.53 Zdjęcie SEM włókniny typu spunbond z PLA przy 300x powiększeniu.....	111
Rys. 2.54 Zdjęcie SEM włókniny typu spunbond z PBS przy 300x powiększeniu.....	111
Rys. 2.55 Pory (kolor biały) we włókninie spunbond z PLA.....	111

Rys. 2.56 Pory (kolor biały) we włókninie spunbond z PBS	111
Rys. 2.57 Skuteczność filtracyjna badanych włókien spunbond	113
Rys. 2.58 Widmo FT-IR ATR dla włókniny typu spunbond z PLA	115
Rys. 2.59 Widma FT-IR ATR dla włókien typu spunbond z PLA poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni.....	116
Rys. 2.60 Widma FT-IR ATR włókien typu spunbond z PLA wraz z charakterystycznymi współczynnikami R_1 oraz R_2	117
Rys. 2.61 Wykres potwierdzający liniowy charakter zachodzącej hydrolizy dla badanych włókien igłowanych z PLA	118
Rys. 2.62 Widmo FT-IR ATR dla włókniny typu spunbond z PBS.....	119
Rys. 2.63 Widma FT-IR ATR dla włókien typu spunbond z PBS poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni.....	119
Rys. 2.64 Widma FT-IR ATR włókien igłowanych z PLA wraz z charakterystycznymi współczynnikami R_1 oraz R_2	120
Rys. 2.65 Wykres potwierdzający liniowy charakter zachodzącej hydrolizy dla badanych włókien spunbond z PBS.....	121
Rys. 2.66 Termogramy DSC dla próbek włókien spunbond z PLA poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni.....	122
Rys. 2.67 Termogramy DSC dla próbek włókien spunbond z PLA poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni.....	124
Rys. 2.68 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PLA po 0 dniach hydrolizy	126
Rys. 2.69 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PBS po 0 dniach hydrolizy	126
Rys. 2.70 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PLA po 7 dniach hydrolizy	127
Rys. 2.71 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PBS po 7 dniach hydrolizy	127
Rys. 2.72 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PLA po 21 dniach hydrolizy	127
Rys. 2.73 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PBS po 21 dniach hydrolizy	127
Rys. 2.74 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PLA po 45 dniach hydrolizy	127
Rys. 2.75 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PBS po 45 dniach hydrolizy	127
Rys. 2.76 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PLA po 60 dniach hydrolizy	128
Rys. 2.77 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PBS po 60 dniach hydrolizy	128
Rys. 2.78 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PLA po 90 dniach hydrolizy	128
Rys. 2.79 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PBS po 90 dniach hydrolizy	128
Rys. 2.80 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PLA po 120 dniach hydrolizy	128
Rys. 2.81 Zdjęcie SEM dla włókniny spunbond z PBS po 120 dniach hydrolizy	128

Rys. 2.82 Badanie pH wodnych ekstraktów po procesie hydrolizy włóknin spunbond z PLA oraz PBS	129
Rys. 2.83 Badanie przewodności wodnych ekstraktów po procesie hydrolizy włóknin igłowanych z PLA oraz PBS	129
Rys. 2.84 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 0 dniach hydrolizy włóknin z PLA i PSB.....	130
Rys. 2.85 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 7 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PLA	130
Rys. 2.86 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 7 dniach hydrolizy włókniny igłowanej z PBS	130
Rys. 2.87 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 21 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PLA	131
Rys. 2.88 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 21 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PBS.....	131
Rys. 2.89 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 45 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PLA	131
Rys. 2.90 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 45 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PBS.....	131
Rys. 2.91 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 60 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PLA	131
Rys. 2.92 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 60 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PBS.....	131
Rys. 2.93 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 90 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PLA	132
Rys. 2.94 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 90 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PBS.....	132
Rys. 2.95 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 120 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PLA	132
Rys. 2.96 Obraz mikroskopowy dla wodnego ekstraktu po 120 dniach hydrolizy włókniny spunbond z PBS.....	132
Rys. 3.1 Widmo FT-IR ATR kwasu akrylowego	135
Rys. 3.2 Widma FT-IR ATR włóknin igłowana PLA poddanych procesowi polimeryzacji za pomocą promieniowania UV (PLA O' – włóknina nie naświetlana, PLA 5' – włóknina poddana 5 min. naświetlania UV, PLA 10' – włóknina poddana 10 min. naświetlania UV,	

PLA 20' – włóknina poddana 20 min. naświetlania UV, PLA 30' – włóknina poddana 30 min. naświetlania UV, PLA 40' – włóknina poddana 40 min. naświetlania UV).....	136
Rys. 3.3 Widma FT-IR ATR zaniku charakterystycznych pików w procesie polimeryzacji kwasu akrylowego na włókninie igłowanej PLA	137
Rys. 3.4 Proces polimeryzacji kwasu akrylowego na włókninie igłowanej z PLA	137
Rys. 3.5 Widma FT-IR ATR włókien igłowana PBS poddanych procesowi polimeryzacji za pomocą promieniowania UV (PLA O' – włóknina nie naświetlana, PBS 5' – włóknina poddana 5 min. naświetlania UV, PBS 10' – włóknina poddana 10 min. naświetlania UV, PBS 20' – włóknina poddana 20 min. naświetlania UV, PBS 30' – włóknina poddana 30 min. naświetlania UV, PBS 40' – włóknina poddana 40 min. naświetlania UV)	138
Rys. 3.6 Proces polimeryzacji kwasu akrylowego na włókninie igłowanej z PLA	139
Rys. 3.7 Krzywa wzorcowa kwasu akrylowego rozpuszczonego w metanolu	140
Rys. 3.8 Krzywe przedstawiające liniowy spadek stężenia kwasu akrylowego w czasie.	141
Rys. 4.1 Widma FT-IR ATR wpływu Na_2HPO_4 na włókninę PLA przez 24 godziny	146
Rys. 4.2 Widma FT -IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PLA węglanem wapnia (CaCO_3)	147
Rys. 4.3 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PLA węglanem wapnia (CaCO_3) w zakresie pasm $1900 - 1300 \text{ cm}^{-1}$	148
Rys. 4.4 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PLA węglanem wapnia (CaCO_3) w zakresie pasm $1200 - 900 \text{ cm}^{-1}$	148
Rys. 4.5 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PLA węglanem wapnia (CaCO_3) w zakresie pasm $1100 - 800 \text{ cm}^{-1}$	149
Rys. 4.6 Widma FT -IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókny	150
Rys. 4.7 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PLA Polonite® w zakresie pasm $1800 - 1300 \text{ cm}^{-1}$	151
Rys. 4.8 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PLA Polonite® w zakresie pasm $1040 - 880 \text{ cm}^{-1}$	151
Rys. 4.9 Widma FT-IR ATR wpływu Na_2HPO_4 na włókninę PBS przez 24 godziny	152
Rys. 4.10 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PBS węglanem wapnia (CaCO_3)	153

Rys. 4.11 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókniiny igłowane PBS węglanem wapnia (CaCO_3) w zakresie pasm $1800 - 1350 \text{ cm}^{-1}$	153
Rys. 4.12 Widma FT -IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókniiny	154
Rys. 4.13 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókniiny igłowane PBS Polonite® w zakresie pasm $940 - 740 \text{ cm}^{-1}$	154
Rys. 4.14 Zdjęcie SEM dla włókniiny igłowanej z PLA.....	156
Rys. 4.15 Zdjęcie SEM dla włókniiny igłowanej z PLA z 5% CaCO_3	156
Rys. 4.16 Zdjęcie SEM dla włókniiny igłowanej z PLA z 10% CaCO_3	156
Rys. 4.17 Zdjęcie SEM dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% CaCO_3	156
Rys. 4.18 Zdjęcie SEM dla włókniiny igłowanej z PLA z 5% Polonite®	156
Rys. 4.19 Zdjęcie SEM dla włókniiny igłowanej z PLA z 10% Polonite®	156
Rys. 4.20 Zdjęcie SEM dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% Polonite®	156
Rys. 4.21 Zdjęcie SEM dla włókniiny igłowanej z PBS	157
Rys. 4.22 Zdjęcie SEM dla włókniiny igłowanej z PBS z 5% CaCO_3	157
Rys. 4.23 Zdjęcie SEM dla włókniiny igłowanej z PBS z 10% CaCO_3	157
Rys. 4.24 Zdjęcie SEM dla włókniiny igłowanej z PBS z 15% CaCO_3	157
Rys. 4.25 Zdjęcie SEM dla włókniiny igłowanej z PBS z 5% Polonite®	157
Rys. 4.26 Zdjęcie SEM dla włókniiny igłowanej z PBS z 10% Polonite®	157
Rys. 4.27 Zdjęcie SEM dla włókniiny igłowanej z PBS z 15% Polonite®	157
Rys. 4.28 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% CaCO_3	158
Rys. 4.29 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Ca) dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% CaCO_3	158
Rys. 4.30 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% CaCO_3	158
Rys. 4.31 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% CaCO_3	158
Rys. 4.32 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym wapniem (Ca) dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% CaCO_3	159
Rys. 4.33 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% Polonite®	159
Rys. 4.34 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Si, Ca) dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% Polonite®	159

Rys. 4.35 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% Polonite®.....	160
Rys. 4.36 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% Polonite®.....	160
Rys. 4.37 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym wapniem (Ca) dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% Polonite®.....	160
Rys. 4.38 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym krzemem (Si) dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% Polonite®.....	160
Rys. 4.39 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniiny igłowanej z PBS z 15% CaCO ₃	161
Rys. 4.40 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Ca) dla włókniiny igłowanej z PBS z 15% CaCO ₃	161
Rys. 4.41 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniiny igłowanej z PBS z 15% CaCO ₃	161
Rys. 4.42 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniiny igłowanej z PBS z 15% CaCO ₃	161
Rys. 4.43 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym wapniem (Ca) dla włókniiny igłowanej z PBS z 15% CaCO ₃	162
Rys. 4.44 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniiny igłowanej z PBS z 15% Polonite®.....	162
Rys. 4.45 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Si, Ca) dla włókniiny igłowanej z PBS z 15% Polonite®.....	162
Rys. 4.46 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniiny igłowanej z PBS z 15% Polonite®.....	163
Rys. 4.47 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniiny igłowanej z PBS z 15% Polonite®.....	163
Rys. 4.48 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym wapniem (Ca) dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% Polonite®.....	163
Rys. 4.49 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym krzemem (Si) dla włókniiny igłowanej z PLA z 15% Polonite®.....	163
Rys. 4.50 Zawartość fosforu w włókninach igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych węglanem wapnia	164
Rys. 4.51 Zawartość fosforu w włókninach igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Polonite®.....	165
Rys. 4.52 Zawartość fosforu w roztworach po 24 godz. oddziaływania włóknin igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych CaCO ₃	166

Rys. 4.53 Zawartość fosforu w roztworach po 24 godz. oddziaływania włókien igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Polonite®	167
Rys. 4.54 pH roztworów po 24 godz. oddziaływania włókien igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych CaCO_3	168
Rys. 4.55 Przewodność roztworów po 24 godz. oddziaływania włókien igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych CaCO_3	168
Rys. 4.56 pH roztworów po 24 godz. oddziaływania włókien igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Polonite®	169
Rys. 4.57 Przewodność roztworów po 24 godz. oddziaływania włókien igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Polonite®	169
Rys. 5.1 Widma FT-IR ATR wpływu amoniaku na włókninę PLA przez 24 godziny	173
Rys. 5.2 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów amonowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PLA tlenkiem glinu (Al_2O_3)	174
Rys. 5.3 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PLA Cloisite – 116	174
Rys. 5.4 Widma FT-IR ATR wpływu amoniaku na włókninę PBS przez 24 godziny	175
Rys. 5.5 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów amonowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PLA tlenkiem glinu (Al_2O_3)	175
Rys. 5.6 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PLA Cloisite – 116	176
Rys. 5.7 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów amonowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PBS Cloisite – 116 w zakresie pasm $1750 - 1500 \text{ cm}^{-1}$	177
Rys. 5.8 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów amonowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PBS Cloisite – 116 w zakresie pasm $1080 - 960 \text{ cm}^{-1}$	177
Rys. 5.9 Widma FT-IR ATR adsorpcji jonów fosforanowych przez zmodyfikowane włókny igłowane PBS Cloisite – 116 w zakresie pasm $550 - 490 \text{ cm}^{-1}$	178
Rys. 5.10 Zdjęcie SEM dla włókny igłowanej z PLA	179
Rys. 5.11 Zdjęcie SEM dla włókny igłowanej z PLA z 5% Al_2O_3	179
Rys. 5.12 Zdjęcie SEM dla włókny igłowanej z PLA z 10% Al_2O_3	179
Rys. 5.13 Zdjęcie SEM dla włókny igłowanej z PLA z 15% Al_2O_3	179
Rys. 5.14 Zdjęcie SEM dla włókny igłowanej z PLA z 5% Cloisite – 116	179
Rys. 5.15 Zdjęcie SEM dla włókny igłowanej z PLA z 10% Cloisite – 116	179
Rys. 5.16 Zdjęcie SEM dla włókny igłowanej z PLA z 15% Cloisite – 116	179
Rys. 5.17 Zdjęcie SEM dla włókny igłowanej z PBS	180

Rys. 5.18 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS z 5% Al_2O_3	180
Rys. 5.19 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS z 10% Al_2O_3	180
Rys. 5.20 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Al_2O_3	180
Rys. 5.21 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS z 5% Cloisite – 116.....	180
Rys. 5.22 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS z 10% Cloisite – 116.....	180
Rys. 5.23 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Cloisite – 116.....	180
Rys. 5.24 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Al_2O_3	181
Rys. 5.25 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Al) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Al_2O_3	181
Rys. 5.26 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Al_2O_3	181
Rys. 5.27 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Al_2O_3	181
Rys. 5.28 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym glinem (Al) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Al_2O_3	182
Rys. 5.29 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Cloisite – 116	182
Rys. 5.30 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Al, Si) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Cloisite – 116.....	182
Rys. 5.31 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Cloisite – 116.....	183
Rys. 5.32 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Cloisite – 116.....	183
Rys. 5.33 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym glinem (Al) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Cloisite – 116.....	183
Rys. 5.34 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym krzemem (Si) dla włókniny igłowanej z PLA z 15% Cloisite – 116.....	183
Rys. 5.35 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Al_2O_3	184
Rys. 5.36 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Al) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Al_2O_3	184
Rys. 5.37 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Al_2O_3	184
Rys. 5.38 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Al_2O_3	184

Rys. 5.39 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym glinem (Al) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Al_2O_3	185
Rys. 5.40 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Cloisite – 116.....	185
Rys. 5.41 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Al, Si) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Cloisite – 116	185
Rys. 5.42 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Cloisite – 116.....	186
Rys. 5.43 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Cloisite – 116.....	186
Rys. 5.44 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym glinem (Al) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Cloisite – 116.....	186
Rys. 5.45 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym krzemem (Si) dla włókniny igłowanej z PBS z 15% Cloisite – 116.....	186
Rys. 5.46 Zawartość azotu amonowego w roztworach po 24 godz. oddziaływania włókien igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Al_2O_3	187
Rys. 5.47 Zawartość azotu amonowego w roztworach po 24 godz. oddziaływania włókien igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Cloisite – 116.....	187
Rys. 5.48 pH roztworów po 24 godz. oddziaływania włókien igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Al_2O_3	188
Rys. 5.49 Przewodność roztworów po 24 godz. oddziaływania włókien igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Al_2O_3	189
Rys. 5.50 pH roztworów po 24 godz. oddziaływania włókien igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Cloisite – 116.....	189
Rys. 5.51 Przewodność roztworów po 24 godz. oddziaływania włókien igłowanych PLA oraz PBS modyfikowanych Cloisite – 116.....	190
Rys. 6.1 Słoma owsiana.....	192
Rys. 6.2 Paździerz konopny	192
Rys. 6.3 Węgiel aktywny.....	192
Rys. 6.4 Przykładowy woreczek z włókniny igłowanej.....	193
Rys. 6.5 Włóknina igłowana z PLA + słoma owsiana po 24 godz. zanurzeniu w roztworze wodnym zawierającym jony Pb^{2+}	194
Rys. 6.6 Włóknina igłowana z PLA + paździerz konopny po 24 godz. zanurzeniu w roztworze wodnym zawierającym jony Pb^{2+}	194

Rys. 6.7 Włóknina igłowana z PLA + węgiel aktywny po 24 godz. zanurzeniu w roztworze wodnym zawierającym jony Pb^{2+}	194
Rys. 6.8 Włóknina igłowana z PBS + słoma owsiana po 24 godz. zanurzeniu w roztworze wodnym zawierającym jony Pb^{2+}	194
Rys. 6.9 Włóknina igłowana z PBS + paździerz konopny po 24 godz. zanurzeniu w roztworze wodnym zawierającym jony Pb^{2+}	194
Rys. 6.10 Włóknina igłowana z PBS + węgiel aktywny po 24 godz. zanurzeniu w roztworze wodnym zawierającym jony Pb^{2+}	194
Rys. 6.11 Zawartość jonów ołowiu w układach włóknina igłowana (PLA lub PBS) + sorbent (węgiel aktywny, paździerz konopna, węgiel aktywny)	196
Rys. 6.12 Zawartość jonów ołowiu w wodnym roztworze po 1 i 24 godz. oddziaływania układów filtracyjnych z PLA	199
Rys. 6.13 Zawartość jonów ołowiu w wodnym roztworze po 1 i 24 godz. oddziaływania układów filtracyjnych z PBS	201
Rys. 6.14 pH roztworów po 24 godz. oddziaływania układów filtracyjnych	202
Rys. 6.15 Przewodność roztworów po 24 godz. oddziaływania układów filtracyjnych ...	203
Rys. 7.1 Logarytmiczna redukcja bakterii <i>Escherichia coli</i>	207
Rys. 7.2 %-towa redukcja bakterii <i>Escherichia coli</i>	207
Rys. 7.3 Logarytmiczna redukcja bakterii <i>Staphylococcus aureus</i>	208
Rys. 7.4 %-towa redukcja bakterii <i>Staphylococcus aureus</i>	208
Rys. 7.5 %-towa redukcja bakterii <i>Escherichia coli</i> oraz <i>Staphylococcus aureus</i>	209
Rys. 7.6 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA	210
Rys. 7.7 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA + 1,5% ZnS	211
Rys. 7.8 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA + 3% ZnS	211
Rys. 7.9 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% ZnS	211
Rys. 7.10 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA + 1,5% nano-Ag	211
Rys. 7.11 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA + 3% nano-Ag	211
Rys. 7.12 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% nano-Ag	211
Rys. 7.13 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA + 1,5% TiO_2	211
Rys. 7.14 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA + 3% TiO_2	211
Rys. 7.15 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% TiO_2	211
Rys. 7.16 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS	212
Rys. 7.17 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS + 1,5% ZnS	212
Rys. 7.18 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS + 3% ZnS	212

Rys. 7.19 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS + 4,5% ZnS.....	212
Rys. 7.20 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS + 1,5% nano-Ag	212
Rys. 7.21 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS + 3% nano-Ag	212
Rys. 7.22 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS + 4,5% nano-Ag	212
Rys. 7.23 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS + 1,5% TiO ₂	213
Rys. 7.24 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS + 3% TiO ₂	213
Rys. 7.25 Zdjęcie SEM dla włókniny igłowanej z PBS + 4,5% TiO ₂	213
Rys. 7.26 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% ZnS.....	214
Rys. 7.27 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Zn) dla włókniny igłowanej z PLA+ 4,5% ZnS.....	214
Rys. 7.28 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% ZnS.....	214
Rys. 7.29 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% ZnS.....	214
Rys. 7.30 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym cynkiem (Zn) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% ZnS.....	215
Rys. 7.31 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% nano-Ag	215
Rys. 7.32 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Ag) dla włókniny igłowanej z PLA+ 4,5% nano-Ag	215
Rys. 7.33 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% nano-Ag	216
Rys. 7.34 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% nano-Ag	216
Rys. 7.35 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym srebrem (Ag) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% nano-Ag	216
Rys. 7.36 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% TiO ₂	217
Rys. 7.37 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Ti) dla włókniny igłowanej z PLA+ 4,5% TiO ₂	217
Rys. 7.38 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% TiO ₂	217
Rys. 7.39 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% TiO ₂	217
Rys. 7.40 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym srebrem (Ti) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% TiO ₂	218

Rys. 7.41 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PBS + 4,5% ZnS.....	218
Rys. 7.42 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Zn) dla włókniny igłowanej z PBS + 4,5% ZnS	218
Rys. 7.43 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PBS + 4,5% ZnS.....	219
Rys. 7.44 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PBS + 4,5% ZnS.....	219
Rys. 7.45 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym cynkiem (Zn) dla włókniny igłowanej z PBS + 4,5% ZnS.....	219
Rys. 7.46 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% nano-Ag	220
Rys. 7.47 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Ag) dla włókniny igłowanej z PLA+ 4,5% nano-Ag	220
Rys. 7.48 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% nano-Ag	220
Rys. 7.49 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% nano-Ag	220
Rys. 7.50 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym srebrem (Ag) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% nano-Ag	221
Rys. 7.51 Zdjęcie SEM-EDS dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% TiO ₂	221
Rys. 7.52 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonymi pierwiastkami (C, O, Ti) dla włókniny igłowanej z PLA+ 4,5% TiO ₂	221
Rys. 7.53 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym węglem (C) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% TiO ₂	222
Rys. 7.54 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym tlenem (O) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% TiO ₂	222
Rys. 7.55 Zdjęcie SEM-EDS z zaznaczonym srebrem (Ti) dla włókniny igłowanej z PLA + 4,5% TiO ₂	222
Rys. 7.56 Widmo Ramana włókniny PLA	224
Rys. 7.57 Widmo Ramana dla zmodyfikowanej włókniny PLA + 4,5% ZnS	225
Rys. 7.58 Porównanie widm włókniny PLA z włókniną PLA + 4,5% ZnS.....	226
Rys. 7.59 Widmo Ramana dla zmodyfikowanej włókniny PLA + 4,5% Ag	227
Rys. 7.60 Porównanie widm włókniny PLA z włókniną PLA + 4,5% Ag.....	227
Rys. 7.61 Widmo Ramana dla zmodyfikowanej włókniny PLA + 4,5% TiO ₂	228
Rys. 7.62 Porównanie widm włókniny PLA z włókniną PLA + 4,5% TiO ₂	229

Rys. 7.63 Widmo Ramana włókniny PBS.....	230
Rys. 7.64 Widmo Ramana dla zmodyfikowanej włókniny PBS + 4,5% ZnS.....	231
Rys. 7.65 Porównanie widm włókniny PBS z włókniną PBS + 4,5% ZnS (a) porównanie widm włókniny PBS z włókniną PBS + 4,5% ZnS w zakresie 200 - 800 cm ⁻¹ (b).....	232
Rys. 7.66 Widmo Ramana dla zmodyfikowanej włókniny PBS + 4,5% Ag.....	233
Rys. 7.67 Porównanie widm włókniny PBS z włókniną PBS + 4,5% Ag	233
Rys. 7.68 Widmo Ramana dla zmodyfikowanej włókniny PBS + 4,5% TiO ₂	234
Rys. 7.69 Porównanie widm włókniny PBS z włókniną PBS + 4,5% TiO ₂	235

WNIOSKI I PODSUMOWANIE

Rys. 1 Sugerowany schemat rozpieszczenia układów filtracyjnych wg. kolejności oddziaływania z zanieczyszczeniami.....	243
--	-----

VIII SPIS TABEL

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Tabela 1.1 Zestawienie dopuszczalnego stężenia, źródeł pochodzenia oraz objawów dla wybranych metali ciężkich	21
Tabela 1.2 Podział bakterii na gram dodatnie oraz gram ujemne z przykładami chorób ...	22
Tabela 4.1 Metody przetwórcze polimerów	36
Tabela 5.1 Porównanie właściwości procesu powlekania – metody PVD oraz CVD	51
Tabela 6.1 Wybrane właściwości struktur krystalicznych TiO_2	61

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Tabela 1.1 Wskaźnik szybkości płynięcia zastosowanych polimerów	67
Tabela 1.2 Zestawienie charakterystycznych temperatur dla PLA i PBS	70
Tabela 2.1 Parametry procesu przędzenia włókien metodą ze stopu	74
Tabela 2.2 Parametry procesu rozciągania włókien ciągłych z PLA i PBS	75
Tabela 2.3 Parametry procesu karbikowania ciągłych włókien	76
Tabela 2.4 Zestawienie charakterystycznych temperatur dla włókien igłowanych z PLA i PBS	77
Tabela 2.5 Zestawienie charakterystycznych temperatur dla włókien igłowanych z PLA i PBS – skaningowa kalorymetria różnicowa	81
Tabela 2.6 Właściwości fizyko-mechaniczne włókien igłowanych	82
Tabela 2.7 Wyniki biodegradacji włókien igłowanych	84
Tabela 2.8 Stosunek wartości współczynników R_1 oraz R_2 dla badanych włókien z PLA	87
Tabela 2.9 Stosunek wartości współczynników R_1 oraz R_2 dla badanych włókien z PBS	91
Tabela 2.10 Zestawienie charakterystycznych temperatur dla włókien igłowanych z PLA poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni – skaningowa kalorymetria różnicowa	93
Tabela 2.11 Zestawienie charakterystycznych temperatur dla włókien igłowanych z PBS poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni – skaningowa kalorymetria różnicowa	94
Tabela 2.12 Zestawienie charakterystycznych temperatur dla włókien typu spunbond z PLA i PBS	105
Tabela 2.13 Zestawienie charakterystycznych temperatur dla włókien igłowanych z PLA i PBS – skaningowa kalorymetria różnicowa	108

Tabela 2.14 Właściwości fizyko-mechaniczne włóknin spunbond	109
Tabela 2.15 Analiza porowatości włóknin typu spunbond z PLA oraz PBS	112
Tabela 2.16 Wyniki biodegradacji włóknin igłowanych.....	114
Tabela 2.17 Stosunek wartości współczynników R_1 oraz R_2 dla badanych włóknin spunbond z PLA.....	117
Tabela 2.18 Stosunek wartości współczynników R_1 oraz R_2 dla badanych włóknin spunbond z PBS.....	120
Tabela 2.19 Zestawienie charakterystycznych temperatur dla włóknin spunbond z PLA poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni – skaningowa kalorymetria różnicowa	122
Tabela 2.20 Zestawienie charakterystycznych temperatur dla włóknin spunbond z PBS poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni – skaningowa kalorymetria różnicowa	124
Tabela 2.21 Właściwości wytrzymałościowe dla włóknin spunbond poddanych degradacji hydrolitycznej w odstępach czasowych: 7, 21, 45, 60, 90 oraz 120 dni.....	125
Tabela 3.1 Proces polimeryzacji kwasu akrylowego na włókninie igłowanej z PLA	137
Tabela 3.2 <i>Proces polimeryzacji kwasu akrylowego na włókninie igłowanej z PLA.....</i>	139
Tabela 3.3 Pomiar kąta zwilżania	142
Tabela 3.4 Wyniki wartości retencji wody.....	143
Tabela 4.1 Ubytek masowy włóknin igłowanych z PLA i PBS modyfikowanych CaCO_3 oraz Polonite® po 24 godz. zanurzenia w wodzie	170
Tabela 5.1 Ubytek masowy włóknin igłowanych z PLA i PBS modyfikowanych Al_2O_3 oraz Cloisite – 116 po 24 godz. zanurzenia w wodzie	191
Tabela 6.1 Zawartość jonów ołowiu w adsorbentach i włókninach igłowanych z PLA i PBS	195
Tabela 6.2 Zawartość jonów ołowiu w wodnym roztworze po 1 i 24 godz. oddziaływania układów filtracyjnych z PLA.....	198
Tabela 6.3 Zawartość jonów ołowiu w wodnym roztworze po 1 i 24 godz. oddziaływania układów filtracyjnych z PBS	200
Tabela 7.1 Właściwości antybakteryjne zmodyfikowanych filtrów	206
Tabela 7.2 Ubytek masowy włóknin igłowanych z PLA i PBS modyfikowanych ZnS, nano-AG oraz TiO_2 po 24 godz. zanurzenia w wodzie	236