

Politechnika
Łódzka

Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów

Małgorzata Zalewska

„Analiza zmian struktury cząsteczkowej
i nadcząsteczkowej włókien PLA w wyniku procesu
degradacji hydrolitycznej”

Rozprawa doktorska
w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa
wykonana pod kierunkiem

promotora:

dra hab. Michała Puchalskiego, prof. uczelni

ŁÓDŹ 2024

Podziękowania

Pragnę podziękować promotorowi dr hab. Michałowi Puchalskiemu, prof. uczelni za okazane wsparcie i życzliwość, oraz pomoc w trakcie pisania niniejszej rozprawy doktorskiej.

Dziękuję również wszystkim pracownikom, kolegom i koleżankom z Instytutu Włókiennictwa Politechniki Łódzkiej za miłą atmosferę pracy oraz pomoc podczas prac badawczych.

Pragnę również podziękować moim Rodzicom i Mężowi Jakubowi, za nieocenione wsparcie i bezgraniczną wiarę w moją osobę.

SPIS TREŚCI

SPIS TREŚCI	3
SPIS UŻYWANYCH SKRÓTÓW	5
STRESZCZENIE	7
ABSTRACT	8
WSTĘP	9
CZEŚĆ TEORETYCZNA.....	11
1. Biotworzywa w technologii włókien chemicznych.....	11
1.1. Biodegradowalne polimery syntetyczne.....	13
2. Formowanie włókien z PLA.....	21
2.1. Formowanie włókien ze stopu.....	21
2.2. Elektroprzędzenie	22
2.3. Formowanie włókien z roztworu na mokro.....	24
3. Degradacji tworzyw polimerowych.....	26
3.1. Degradacja w masie (<i>ang. bulk degradation</i>).....	26
3.2. Degradacja powierzchniowa (<i>ang. surface degradation</i>)	27
3.3. Proces degradacji termicznej	27
3.4. Proces degradacji hydrolitycznej.....	29
3.5. Proces fotodegradacji	30
3.6. Proces degradacji chemicznej.....	31
3.7. Proces biodegradacji.....	32
3.8. Proces degradacji mechanicznej.....	34
4. Certyfikacja materiałów biodegradowalnych.....	35
4.1. Certyfikacja kompostowalności przemysłowej.....	36
4.2. Certyfikat kompostowalności domowej	37
4.3. Certyfikacja biodegradacji w środowisku naturalnym	38
4.4. Certyfikat BPI (Biodegradable Products Institute).....	40
4.5. Metody oceny degradacji w warunkach laboratoryjnych.....	41
5. Metody instrumentalne oceny efektów degradacji.....	44
5.1. Ocena ubytku masy	44
5.2. Ocena zmiany masy cząsteczkowej.....	47
5.3. Skaningowa kalorymetria różnicowa DSC.....	49
5.4. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)	52
5.5. Szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska (WAXD)	54

5.6. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).....	56
CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA	59
1. Cel i zakres badań.....	59
2. Hipotezy badawcze.....	59
3. Materiał badawczy i metodyka badań	60
3.1. Materiał badawczy.....	60
3.2. Metodyka badawcza	62
3.3. Degradacja włókien	64
4. Wyniki badań.....	66
4.1. Analiza makroskopowa i mikroskopowa efektów degradacji włókien.....	66
4.2. Kinetyka degradacji w oparciu o ocenę ubytku masy.	78
4.3. Kinetyka degradacji w oparciu o ocenę zmian lepkości właściwej.....	81
4.4. Analiza FTIR budowy chemicznej i nadcząsteczkowej.....	84
4.5. Analiza budowy nadcząsteczkowej metodą WAXD.....	101
4.6. Analiza zmian właściwości termicznych metodą DSC.	112
5. Podsumowanie i wnioski końcowe	122
DOROBEK NAUKOWY	125
1. Publikacje	125
2. Konferencje naukowe	126
3. Projekty badawcze.....	127
4. Nagrody	127
BIBLIOGRAFIA	128
SPIS RYSUNKÓW	146
SPIS TABEL	149

SPIS UŻYWANYCH SKRÓTÓW

Bio-PE – biopochodny polietylen

Bio-PBS – biopochodny poli(bursztynian butylenu)

BPI – *ang. Biodegradable Products Institute*, Instytut Produktów Biodegradowalnych

CO₂ – dwutlenek węgla

DLS - *ang. Dynamic Light Scattering*, Dynamiczne rozpraszanie światła

DSC - *ang. Differential Scanning Calorimetry*, różnicowa kalorymetria skaningowa

FTIR - *ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Spektroskopia w podczerwieni z transformantą Fouriera

FTIR ATR - spektroskopia w podczerwieni z transformantą Fouriera odbicia całkowitego

FTIR DRIFTS - spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera odbicia rozproszonego

FTIR PAS - spektroskopia w podczerwieni z transformantą Fouriera, fotoakurystyczna

FTIR RAS - spektroskopia w podczerwieni z transformantą Fouriera z odbiciem sferycznym

GPC - *ang. Gel Permeation Chromatography*, Chromatografia żelowa

GPa – gigapaskal

hf-DSC – różnicowy kalorymetr skaningowy typu hf-DSC

IUPAC – *ang. International Union of Pure and Applied Chemistry*, Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej

kV – kilowolt

MALDI-TOF - *ang. Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization - Time of Flight*, Spektrometria mas z desorpcją/ionizacją laserową

MPa – megapaskal

OIT dynamiczny – *ang. dynamic OIT (oxidation induction)*, temperatura indukcji utleniania

OIT izotermiczny – *ang. isothermal OIT (oxidation induction time)*, czas indukcji utleniania

pH – *ang. potential of hydrogen*

PA - Poliamid

PA 4 – poliamid 4

PA 10 – poliamid 10

PA 11 – poliamid 11

PAN - poliakrylonitryl

PBAT – poli(adypinian 1,4-butylenu-co-tereftalan 1,4-butylenu)

PBS – poli(bursztynian butylenu)

PC - poliwęglan
PCL - polikaprolakton
PE - polietylen
PET – poli(tereftalan etylenu)
PGA - poliglikolid
PHA - polihydroksyalkaniany
PHB - polihydroksymaślan
PLA - polilaktyd
PMMA – poli(metakrylan metylenu)
PP - polipropylen
PS - polistyren
PU - poliuretan
PVC – poli(chlorek winylu)
R – współczynnik korelacji Pearsona
ROP – *ang. Ring Opening Polymerization*, Polimeryzacja z otwarciem pierścienia
SE – błąd standardowy
SEM - *ang. Scanning Electron Microscopy*, skaningowa mikroskopia elektronowa
SLS - *ang. Static Light Scattering*, Statyczne rozpraszanie światła
Sn(Oct)₂ - Cynowodór
TG – *ang. Thermogravimetry*, Termograwimetria
Ti(IV) - Tytan
UV – *ang. Ultraviolet radiation*, Promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu nadfioletu
UV-Vis – promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu nadfioletu i widzialnego
WAXD - *ang. Wide-Angle X-ray Diffraction*, szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska
Zn(II) - cynk

STRESZCZENIE

Z uwagi na rosnącą stan zanieczyszczenia środowiska naturalnego odpadami z tworzyw sztucznych, coraz większą popularność zdobywają polimery biodegradowalne, które mają przyczynić się do zmniejszenia ilości śmieci. W chwili obecnej, prowadzonych jest wiele badań nad nowymi, ale i istniejącymi już tworzywami polimerowymi, które z powodzeniem mogą zastąpić tworzywa z surowców pochodzących z przetwórstwa ropy naftowej, np. polipropylen (PP). Przykładem takiego tworzywa może być polilaktyd (PLA), który pomimo, iż jest stosowany w przemyśle od wielu lat nie został do końca poznany. W wielu ośrodkach naukowych prowadzone są badania dotyczące degradacji produktów bazujących na tym polimerze, które w zależności od postaci końcowego produktu dają różne wyniki. Dlatego też, w niniejszej rozprawie doktorskiej podjęto się analizy procesu degradacji hydrolitycznej włókien z PLA o różnej zawartości izomerów D-laktydu, zwracając szczególną uwagę na zachodzące zmiany struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej tworzywa włókien.

Włókna poddane zostały procesowi degradacji hydrolitycznej w temperaturze 90 °C, w różnych mediach inkubacyjnych, o pH 3,5, 5 i 10. Degradacja prowadzona była w odpowiednich ramach czasowych umożliwiającą ocenę kinetyki procesu. Otrzymane próbki po degradacji poddano analizie z wykorzystaniem instrumentalnych metod analitycznych. W pierwszym etapie prac dokonano oceny makroskopowej i mikroskopowej zdegradowanych włókien oraz wyznaczono kinetykę szybkości degradacji w oparciu o ocenę ubytku masy oraz ocenę zmiany lepkości właściwej. Dodatkowo przeprowadzono analizę zmian struktury na poziomie cząsteczkowym i nadcząsteczkowym metodami: spektroskopii w podczerwieni z transformantą Fouriera (FTIR), szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska (WAXD) i różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC).

ABSTRACT

Due to the growing state of environmental pollution from plastic waste, biodegradable polymers are gaining popularity to help reduce the amount of trash. At the moment, there is a lot of research into new, but also existing polymeric plastics that can successfully replace plastics made from raw materials derived from petroleum processing, such as polypropylene (PP). An example of such a plastic could be polylactide, which, despite being used in industry for many years, has not been fully understood. Many research centers are conducting studies on the degradation of products based on this polymer, which, depending on the form of the final product, give different results. Therefore, this dissertation undertook to analyze the process of hydrolytic degradation of fibers from PLA contained various amount of D-lactide isomer, with particular attention to the occurring changes in the molecular and supramolecular structure of the fiber material.

The fibers were subjected to hydrolytic degradation at 90 °C, in different incubation media, with pH 3.5, 5 and 10. The degradation was carried out within a specified time frame which allow to estimate of degradation kinetics. The obtained samples after degradation were analyzed using instrumental analytical methods. In the first stage of the work, macroscopic and microscopic evaluation of the degraded fibers was carried out, and the kinetics of the degradation rate was determined based on the evaluation of weight loss and the evaluation of the change in essential viscosity. In addition, the analysis of structure changes at the molecular and supramolecular level was carried out by: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Wide-Angle X-ray Diffraction (WAXD) and Differential Scanning Calorimetry (DSC).

WSTĘP

Biodegradowalne tworzywa polimerowe odgrywają istotną rolę w zrównoważonym rozwoju współczesnego świata, który staje w obliczu globalnego kryzysu związanego z nadprodukcją odpadów, a także wyeksploatowanymi źródłami surowców kopalnianych. W tradycyjnej gospodarce linearnej, opartej na modelu "weź, użyj, wyrzuć", tworzywa sztuczne stały się głównym źródłem zanieczyszczenia środowiska, co doprowadziło do konieczności wprowadzenia innowacyjnych rozwiązań. Na przestrzeni ostatnich lat, widoczny jest intensywny rozwój gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ), która zakłada traktowanie powstających odpadów jako surowców do ponownego wykorzystania, a w idealnej sytuacji brak odpadów poprzez degradację w warunkach naturalnych wyrobów, po czasie użytkowania. Ponadto w tym modelu gospodarki poszukiwane są tworzywa, które mogą być syntezowane ze źródeł odnawialnych, tak by nie eksploatować nadmiernie środowiska. W ideę GOZ bardzo dobrze wpisują się biopochodne polimery biodegradowalne, które dzięki swojej zdolności do biodegradacji, dają szansę na redukcję ilości odpadów. Ich zastosowanie umożliwia ograniczenie negatywnego wpływu na środowisko, poprzez ich syntezę np. z biomasy, oraz możliwość wytwarzania produktów, które po zakończeniu cyklu życia mogą ulec całkowitemu rozpadowi.

Jednym z największych zagrożeń ostatnich lat jest mikroplastik, będący cząstkami tworzyw sztucznych o wielkości poniżej 5 mm, które przedostają się do ekosystemów wodnych i glebowych, skąd mogą dostawać się do układów pokarmowych organizmów żywych [1]. Ich obecność została stwierdzona w organizmach morskich oraz lądowych, co prowadzi do kumulacji toksycznych substancji i potencjalnego zagrożenia dla ludzi i zwierząt. Biodegradowalne polimery oferują alternatywę, która może ograniczyć dalsze uwalnianie mikroplastików do środowiska, zmniejszając ryzyko ich negatywnego wpływu na organizmy żywe. Ze względu na swoje właściwości, biopochodne polimery biodegradowalne znalazły szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w włókiennictwie. Rozwój technologii przetwarzania polimerów otworzył nowe możliwości w zakresie projektowania i produkcji struktur włóknistych o złożonych właściwościach funkcjonalnych. Nowoczesne technologie pozwalają na uzyskanie struktur o ściśle kontrolowanych parametrach, które mogą mieć zastosowanie aplikacyjne jako inteligentne tekstylia, nośniki leków, struktury biomedyczne czy filtry o wysokich wydajnościach. Rozwój polimerowych materiałów włóknistych jest istotnym krokiem w kierunku

innowacyjnych i zrównoważonych technologii, co sprawia, że badania w tym zakresie mają nie tylko znaczenie naukowe, ale także praktyczne.

Przykładem biopochodnego i włóknotwórczego polimeru biodegradowalnego, który znajduje coraz to szersze zastosowanie w różnych sektorach przemysłu jest polilaktyd. Włókna wytwarzane z tego polimeru mogą być wykorzystywane zarówno w rozwiązaniach technicznych, jak i medycznych. Jego właściwości, a tym samym właściwości finalnego produktu mogą być kształtowane między innymi poprzez zastosowanie różnych technik przetwarzania, a tym samym w wyniku uzyskania różnej struktury na poziomie cząsteczkowym czy nadcząsteczkowym. Biorąc pod uwagę degradację tego polimeru, istotne jest poznanie zjawisk i współzależności zachodzących podczas kontrolowanej degradacji. Umożliwi to bowiem, zarówno projektowanie procesu wytwarzania materiałów, ich użytkowania oraz utylizacji.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Biotworzywa w technologii włókien chemicznych

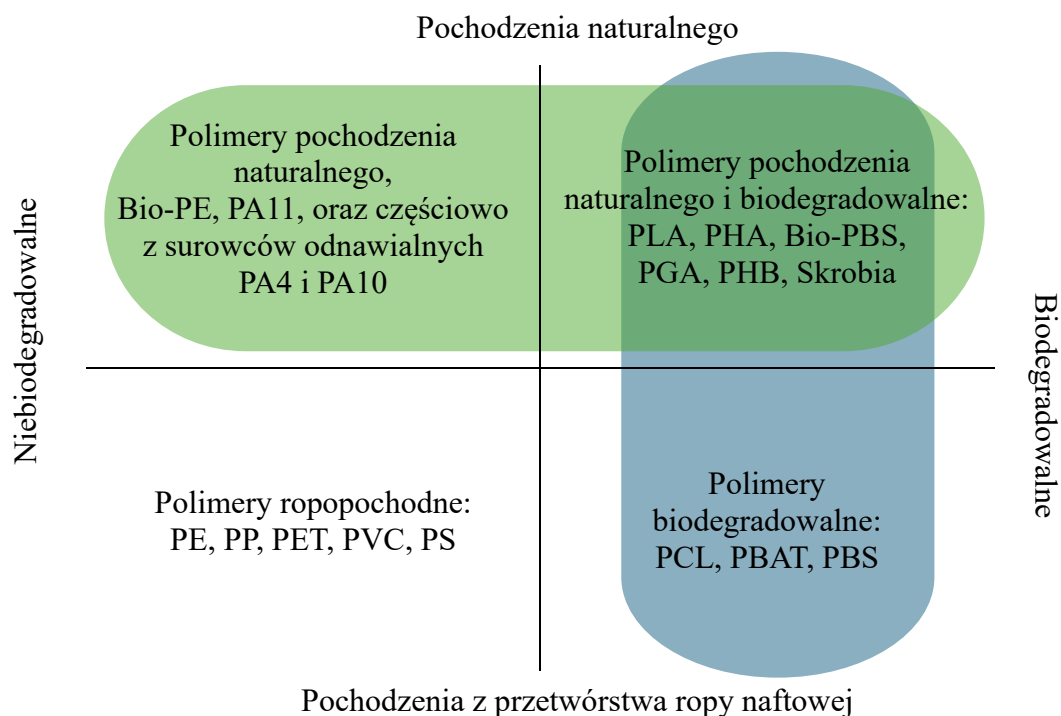
Konsumpcjonizm ostatnich dziesięcioleci, którego efektem jest wzrost zapotrzebowania na wszelkiego rodzaju wyroby, a także rozwój inżynierii materiałowej doprowadziły do stanu obecnego, gdzie materiały z tworzyw sztucznych są powszechnie stosowane praktycznie w wszystkich aspektach życia człowieka od wyrobów medycznych po technologie kosmiczne. Trend ten doprowadził do zagrożeń środowiskowych takich jak nieograniczone wydobycie surowców kopalnianych oraz niepohamowane generowanie odpadów. Aktualnie gospodarka światowa mierzy się z powszechną nadprodukcją tworzyw sztucznych, gdzie zgodnie z raportem *Plastics Europe* [2], tylko w 2022 roku wyprodukowano około 400,3 miliona ton wyrobów z tworzyw sztucznych, z czego aż 90,6% stanowiły materiały wykonane z tworzyw pochodzących z przetwórstwa ropy naftowej. Około 36% produkowanych tworzyw sztucznych wykorzystywane są do produkcji opakowań jednorazowych, z czego aż 85% gromadzona jest na wysypiskach śmieci bądź jako nieuregulowane odpady [3]. Ekologiczny trend, w zakresie materiałów biodegradowalnych, który miał zredukować generowanie odpadów zalegających w środowisku, stanowi jedynie 2% współczesnych opakowań jednorazowych.

Oprócz opakowań jednorazowych, ropopochodne tworzywa sztuczne, wykorzystywane są też w przemyśle włókienniczym. Około dwóch trzecich produkowanych obecnie włókien jest syntetyczna, a ponad połowa z nich otrzymywana jest z poliestrów pochodzących z przetwórstwa ropy naftowej [4]. Duża popularność włókien syntetycznych przyczyniła się do problemów środowiskowych, głównie poprzez uwalnianie mikroplastiku podczas całego cyklu życia tekstyliów, w tym podczas produkcji, prania i utylizacji [5].

Zgodnie z ekologicznym trendem i założeniami gospodarki cyrkularnej (Gospodarki o Obiegu Zamkniętym) poszukiwane są nowe rozwiązania materiałowe, które pozwolą zmniejszyć negatywny wpływ przemysłu tworzyw sztucznych na środowisko naturalne, ale jednocześnie pozwolą na zachowanie dotychczasowej jakości życia ludzi. Od wielu lat trwają badania nad nową grupą tworzyw tzw. "biotworzyw" [6-8], które mogą z powodzeniem zastąpić dotychczas stosowane ropopochodne tworzywa polimerowe. Prowadzone są również dogłębne analizy możliwości wykorzystywania już odkrytych biopochodnych polimerów, które coraz częściej zastępują konwencjonalne tworzywa sztuczne pozyskiwane z ropy naftowej.

W obliczu globalnego problemu zanieczyszczenia środowiska naturalnego tworzywami polimerowymi syntezowanymi, m. in. z ropy naftowej, przemysł włókienniczy coraz częściej poszukuje bardziej przyjaznych dla środowiska materiałów. Oprócz włókien naturalnych, wykorzystuje się polimery uzyskiwane z surowców odnawialnych, takich jak kwas mlekowy, celuloza czy skrobia, które charakteryzują się mniejszym negatywnym wpływem na środowisko naturalne [9]. Ponadto tworzywa te ze względu na swoją strukturę chemiczną, należą do grupy materiałów biodegradowalnych przez co dodatkowo nie generują trudnych do utylizacji odpadów.

Jednakże należy zwrócić uwagę, że popularnie stosowany termin „biotworzywo” można rozumieć w dwojaki sposób. Może on się odnosić do tworzyw na bazie surowców pochodzenia naturalnego, bądź mówić o tym, że tworzywo jest biodegradowalne. Zgodnie z definicją podaną przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), biotworzywo pochodzi z „biomasy lub monomerów pochodzących z biomasy, które na pewnym etapie przetwarzania w gotowy produkt może być kształtowane przez przepływy” [10]. Natomiast termin „polimery biodegradowalne” został zdefiniowany przez IUPAC jako „polimery podatne na degradację w wyniku aktywności biologicznej poprzez obniżenie mas molowych makrocząsteczek tworzących te substancje”. Inne definicje podają również, że materiał biodegradowalny to taki, który jest mineralizowany do dwutlenku węgla, wody i biomasy podczas biodegradacji [11]. Można zatem stwierdzić, że nie wszystkie syntetyczne polimery pochodzenia naturalnego są biodegradowalne i nie wszystkie polimery biodegradowalne są tworzywami pochodzenia naturalnego. Zatem do biotworzyw należą jednocześnie tworzywa nierozkładalne jak i biodegradowalne, co zostało przedstawione na poniższym schemacie (Rysunek 1).



Rysunek 1. Schemat podziału tworzyw polimerowych na tworzywa pochodzenia naturalnego i na tworzywa biodegradowalne[12].

1.1. Biodegradowalne polimery syntetyczne

Biotworzywa syntezowane są ze źródeł głównie odnawialnych i mogą być poddawane recyklingowi w procesach biologicznych [13]. Dzięki temu możliwe będzie ograniczenie wydobycia zasobów kopalnych, jak i zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych. Do najczęściej stosowanych obecnie w przemyśle biotworzyw możemy zaliczyć polihydroksyalkaniany (PHA), poli(bursztynian butylenu) (PBS), poliglikolid (PGA), czy też polilaktyd (PLA). Ze względu na tematykę pracy, szerzej opisany zostanie polilaktyd, pod kątem otrzymywania i właściwości.

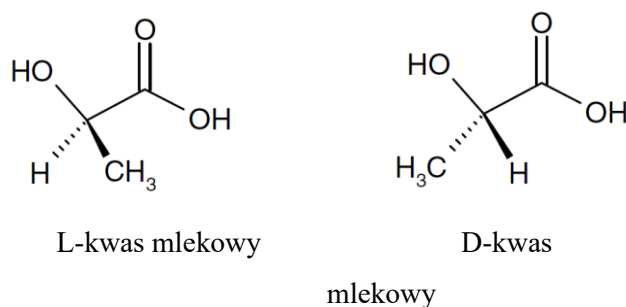
1.1.1. Polilaktyd (PLA)

Polilaktyd w chemii częściej znany pod nazwą poli(kwas mlekowy), to najczęściej stosowany biodegradowalny polimer, syntezowany ze źródeł odnawialnych, takich jak biomasa kukurydziana [14]. Ten termoplastyczny poliester alifatyczny wykazuje podobne właściwości mechaniczne do popularnych polimerów na bazie ropy naftowej, z dodatkowymi cechami, takimi jak kompostowalność oraz biodegradowalność/bioresorbowalność [15, 16]. Ze względu na swoje właściwości fizyczne i chemiczne PLA stał się alternatywnym materiałem dla polimerów na bazie ropy naftowej. PLA można używać do produkcji pianek [17,18], folii [19], włókien [20-23] i włókien [24, 25]. Dodatkowo, coraz częściej

wykorzystuje się go jako filament do druku 3D [26]. W związku z tym PLA ma szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, od medycyny [27, 28] po rolnictwo [29, 30].

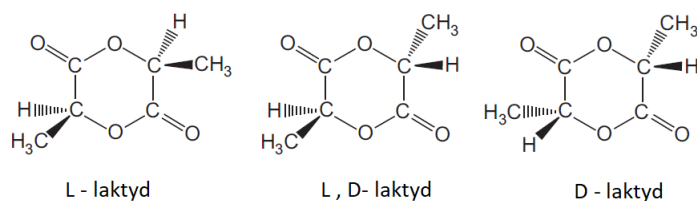
1.1.1.1. Budowa i otrzymywanie PLA

Polilaktyd zbudowany jest z powtarzających się cyklicznie monomerów kwasu mlekowego. W zależności od surowca z jakiego powstaje PLA, wyróżniamy dwie główne metody jego otrzymywania, polimeryzację kondensacyjną kwasu mlekowego [31-35] i polimeryzację z otwarciem pierścienia laktydu (ROP – Ring Opening Polymerization) [36-39]. Kwas mlekowy należy do słabych kwasów hydroksykarboksylowych, charakteryzujący się asymetrycznym atomem węgla, dzięki czemu występuje w postaci dwóch konfiguracjach, D- i L-enancjomerów (Rysunek 2). W wyniku polikondensacji kwasu mlekowego, prócz polilaktydu, powstaje dodatkowy produkt reakcji, jakim jest cykliczny dimer kwasu mlekowego, zwany laktydem.



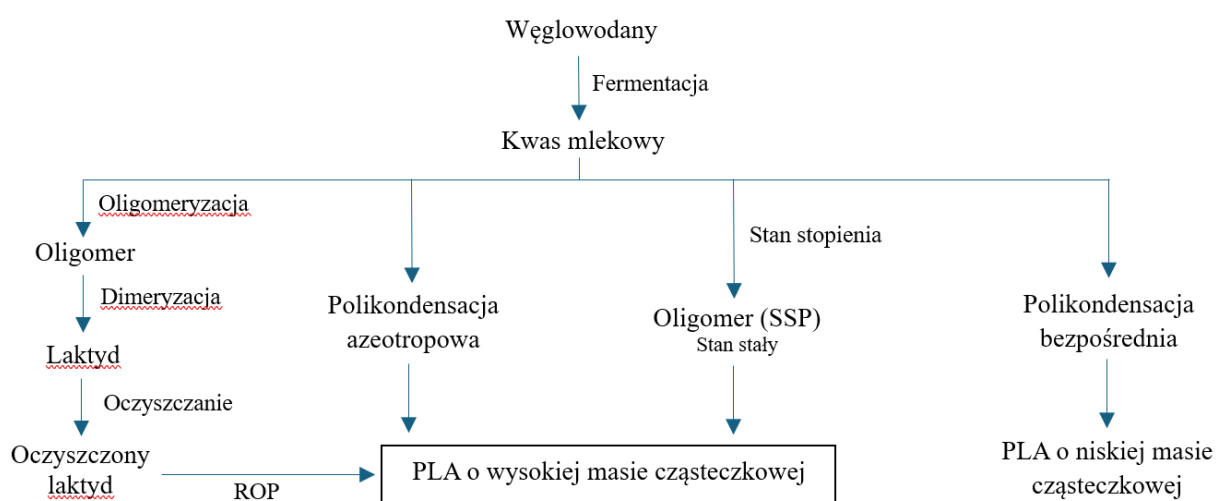
Rysunek 2. Różne formy izomeryczne kwasu mlekowego [40]

Polimeryzacja kondensacyjna wykorzystywana jest do otrzymywania polimeru o niskiej masie cząsteczkowej i ograniczonych właściwościach fizyko-chemicznych [41]. Zatem, polimeryzacja kondensacyjna w kontrolowanych warunkach służy głównie do produkcji laktydu, który w kolejnych etapach produkcji, poddawany jest polimeryzacji z otwarciem pierścienia. Z cyklicznych dimerów kwasu mlekowego uzyskuje się polilaktyd o dużej masie cząsteczkowej, który jest bardziej wytrzymały i podatny na przetwarzanie w różnych warunkach [42]. W przeciwieństwie do kwasu mlekowego, cząsteczka laktydu posiada dwa asymetryczne atomy węgla, co sprawia, że jedna cząsteczka może posiadać trzy diastereoizomery (Rysunek 3).



Rysunek 3. Diastereoizomery laktydu [40].

Prócz wspomnianych metody, istnieją jeszcze dwa sposoby na otrzymywanie polilaktydu. Są nimi azeotropowa polikondensacja [43-48] i polikondensacja w stanie stałym [49-53]. Rysunek 4 przedstawia schemat opisujący metody otrzymywania PLA.



Rysunek 4. Metody otrzymywania PLA.

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: Gupta A. P., Kumar V., *New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique*, *European Polymer Journal* 43 (2007) 4053–4074

Obecnie, najczęściej stosowaną metodą w przemyśle, jest metoda ROP, która pozwala na otrzymanie polimeru o wysokiej masie cząsteczkowej, co jest istotne z punktu widzenia jego właściwości i możliwości przetwórczych. Zgodnie z danymi literaturowymi, pozostałymi metodami, również można otrzymać polimery o wysokiej masie cząsteczkowej, jednak są to dużo bardziej energochłonne procesy, które w skali przemysłowej nie są opłacalne [53, 54].

Polimeryzacja laktydu z otwarciem pierścienia została pierwszy raz przedstawiona przez Carothersa w 1932 roku [55], jednak w jej wyniku otrzymano polimer o niskiej masie cząsteczkowej. Dopiero dalsze prace badawcze nad tą metodą, przyczyniły się do otrzymywania polimeru o wysokiej masie cząsteczkowej przez firmę DuPont w 1954 roku

[56]. Polimeryzacja PLA metodą ROP, najczęściej wspomagana jest poprzez użycie katalizatorów metalicznych, tj., Zn(II), Ti(IV) czy Sn(Oct)₂ [57], i dodatkowo wymaga użycia rozpuszczalników organicznych np. toluenu czy octanu etylenu [58]. W związku z tym, że metoda ROP inicjowana jest przez jony, wyróżniamy cztery mechanizmy tego procesu: anionowy, kationowy, koordynacyjny i rodnikowy [58]. Polilaktyd otrzymywany metodą ROP może mieć różne właściwości, które uzyskuje się poprzez zastosowanie jednego z przytoczonych mechanizmów [40].

Właściwości fizyczne i chemiczne produktów z PLA zależą od różnych chiralności i uporządkowania łańcuchów polimerowych. Wysoka chiralność łańcuchów PLA zmniejsza jego zdolność do tworzenia fazy krystalicznej, co silnie wpływa na użyteczne właściwości produktów końcowych [59, 60]. Homopolimer poli(L-laktyd) może krystalizować w różnych polimorficznych formach uporządkowanych:

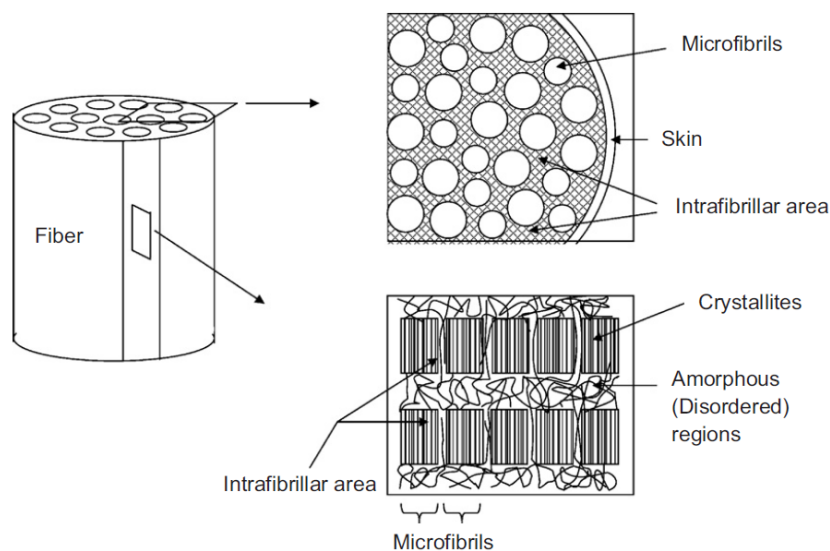
- pseudo-rombowa forma α ($a = 1,06$ nm, $b = 0,61$ nm, $c = 2,88$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) [61],
- rombowa forma β ($a = 1,031$ nm, $b = 1,821$ nm, $c = 0,90$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) [62],
- rombowa forma γ ($a = 0,995$ nm, $b = 0,625$ nm, $c = 0,88$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) [63],
- oraz jedną nieuporządkowaną i metastabilną pseudo-rombową formę α' ($a = 1,072$ nm, $b = 0,61$ nm, $c = 2,88$ i $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), charakteryzującą się różnymi właściwościami [64].

Zwykle w przemyśle stosuje się poli(L-laktyd) o niskiej zawartości (<10%) izomerów D-laktydu [65], a dla tego polimeru główną obserwowaną formą struktury krystalicznej jest α' , co zapewnia optymalne właściwości użytkowe materiałów końcowych [62]. Krystalizacja i przejście fazowe od nieuporządkowanej do uporządkowanej (α' do α) zależą głównie od procesu termomechanicznego, takiego jak rozciąganie w przypadku włókien lub kalandrowanie w przypadku technologii włóknin [66, 67].

1.1.1.2. Właściwości i zastosowanie polilaktydu

Polilaktyd, o średnich i wysokich masach molowych, wykazuje dobre właściwości mechaniczne, zbliżone do powszechnie stosowanych tworzyw polimerowych, takich jak poli(tereftalan etylenu) czy polistyren. Charakteryzuje się wysoką wytrzymałością na rozciąganie, od 50 do 70 MPa, oraz wysokim modułem sprężystości, około 3 GPa. Jednakże, polimer ten posiada dość niskie właściwości udarowościowe. W celu poprawienia właściwości mechanicznych, polilaktyd modyfikuje się poprzez łączenie go z innymi materiałami polimerowymi bądź stosuje się różnego rodzaju wzmocnienia, np. z włókien naturalnych

czy nanododatków [68-77]. W porównaniu z konwencjonalnymi polimerami, polilaktyd charakteryzuje się niską odpornością termiczną, co uniemożliwia stosowanie go w środowiskach o podwyższonej temperaturze. Temperatura topnienia PLA mieści się w zakresie od 150 °C do 180 °C, a temperatura zeszklenia wynosi od 55 °C do 65 °C [78]. Takie zakresy temperatur mają wpływ na to, iż PLA nie jest odporny na działanie wysokich temperatur, w których dochodzi również do jego odkształcania. W zależności od budowy PLA, może on posiadać różny stopień uporządkowania struktury nadcząsteczkowej, postać amorficzną lub semikrystaliczną.



Rysunek 5. Model morfologiczny włókna PLA z strukturą nadcząsteczkową [79].

Rysunek 5 obrazuje model morfologiczny włókna PLA z uwzględnieniem struktury nadcząsteczkowej, gdzie w przekroju poprzecznym (górna wstawka) pokazano morfologię skórki i rdzenia, w której skórka ma grubość około 10-100 nm. Wzdłużny przekrój poprzeczny (dolna wstawka) pokazuje ułożenie mikrofibryl z obszarami krystalicznymi i amorficznymi.

Amorficzny PLA charakteryzuje się większą podatnością na odkształcenia, ze względu na niski stopień uporządkowania struktury, natomiast krystaliczny PLA posiada lepsze właściwości mechaniczne i jest odporniejszy na podwyższoną temperaturę. Polilaktyd zaliczany jest do polimerów hydrofobowych, dzięki czemu w niewielkim stopniu absorbuje wilgoć z otoczenia. Jednakże, ze względu na obecność wiązań estrowych w makrocząsteczce, ulega on hydrolizie w środowisku wodnym. PLA jest polimerem odpornym na działanie wielu związków chemicznych, takich jak oleje, tłuszcze czy

alkohole, jednak pod wpływem działania silnych kwasów i zasad, może dojść do jego rozkładu. Polilaktyd otrzymywany jest z surowców odnawialnych, w procesie fermentacji cukrów, co wpływa na jego biogodność i biodegradowalność. Dzięki temu, że PLA ulega biodegradacji do dwutlenku węgla, wody i biomasy, jest szeroko badany pod kątem wykorzystania go do produkcji wyrobów jednorazowego użytku. Głównym przemysłowym procesem degradacji PLA jest kompostowanie przemysłowe [80, 81].

Ze względu na swoje właściwości fizyczne i chemiczne oraz zdolność do biodegradacji, polilaktyd może być stosowany w wielu gałęziach przemysłu. PLA stosowany jest do produkcji opakowań biodegradowalnych, np. folii spożywczych, kubków czy talerzy, co związane jest z faktem, iż jest to polimer biogodny i nietoksyczny przy kontakcie z żywnością. Ze względu na dość niską temperaturę topnienia oraz brak wydzielania szkodliwych substancji podczas ogrzewania, PLA jest jednym z najczęściej stosowanych polimerów w druku 3D. Polilaktyd jest również polimerem, chętnie stosowanym w medycynie, dzięki swojej biogodności i bioresorbowalności. Wykorzystywany jest do produkcji implantów, nici chirurgicznych czy też systemów kontrolowanego uwalniania leków. Dodatkowo polilaktyd znajduje szerokie zastosowanie w rolnictwie i ogrodnictwie, do produkcji biodegradowalnych folii, doniczek i agrowłóknin, które po zakończeniu sezonu wegetacyjnego, ulegają biodegradacji w środowisku, co eliminuje potrzebę ich zbierania i utylizacji.

1.1.1.3. Przetwórstwo polilaktydu

Polilaktyd jako biodegradowalny polimer termoplastyczny, znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle. Ze względu na swoje właściwości, może być przetwarzany podobnie jak inne tworzywa sztuczne, np. polipropylen czy polietylen. Jednakże ze względu na swoje właściwości termiczne i mechaniczne, metody te wymagają odpowiednich modyfikacji technologicznych. Do najczęstszych metod należą:

- a. Formowanie wtryskowe [82] - umożliwia produkcję wyrobów charakteryzujących się złożonymi kształtami i precyzyjnymi wymiarami. W wyniku tego procesu, granulaty polimerowe zostają termicznie uplastycznione pod wpływem wysokiej temperatury (temperatura plastyczności), a następnie stopiony polimer jest wtryskiwany do formy, gdzie dochodzi do jego schłodzenia i utwardzania. Metoda ta jest stosowana głównie do produkcji opakowań jednorazowych, elementów zabawek oraz elementów technicznych o skomplikowanych kształtach.

- b. Wytłaczanie [83, 84] – jest to metoda wykorzystywana do produkcji wyrobów liniowych, charakteryzujących się stałym przekrojem, takich jak włókna, folie czy rury. W procesie wytłaczania, stopiony polimer przeciskany jest przez dysze o określonym kształcie, co prowadzi do formowania ostatecznego produktu. Metoda ta wykorzystywana jest do produkcji folii PLA stosowanych w opakowaniach spożywczych, do produkcji włókien oraz monofilamentu do druku 3D.
- c. Termoformowanie [85, 86] – proces polegający na ogrzewaniu płyt lub arkuszy z PLA, do stanu plastycznego, a następnie kształtowaniu w formie, w wyniku działania nacisku bądź podciśnienia. Metoda ta jest stosowana przede wszystkim do produkcji tacek, kubków czy opakowań jednorazowych.
- d. Druk 3D [87, 88] – technologia przetwórstwa PLA, oparta na zasadach działania mechanizmów technologii wytłaczania. Ze względu na brak wydzielania substancji szkodliwych podczas przetwórstwa i łatwość przetwarzania PLA, polimer stał się jednym z najczęściej stosowanych materiałów wykorzystywanych w tej metodzie. Polega ona na topieniu filamentu polimeru, a następnie nakładaniu go warstwa po warstwie, w celu tworzenia trójwymiarowych obiektów. PLA w druku 3D, wykorzystywane jest do szybkiego prototypowania i produkcji niskoseryjnej pojedynczych elementów, druku elementów dekoracyjnych oraz tworzenia modeli medycznych, edukacyjnych czy architektonicznych.
- e. Rozdmuchiwanie [89, 90] – jest to metoda, w której PLA wykorzystywany jest do produkcji cienkościennych wyrobów o dużych objętościach, np. butelek, worków czy pojemników. Proces ten polega na uplastycznianiu polimeru, a następnie formowaniu cylindrycznej preformy, która rozdmuchiwana jest w formie nadającej ostateczny kształt wyrobu. Ze względu na podatność PLA na pękanie, konieczna jest kontrola naprężeń podczas procesu, w celu uniknięcia uszkodzeń mechanicznych gotowego wyrobu.

Przetwórstwo polilaktydu obejmuje również różne metody formowania włókien z tego polimeru, takie jak przędzenie ze stopu, przędzenie z roztworu na mokro, czy elektroprzędzenie. Metody te zostaną przytoczone w dalszej części pracy.

1.1.1.4. Degradacja polilaktydu

W warunkach środowiskowych polilaktyd, i wytworzone z niego produkty, charakteryzuje się dużą wytrzymałością na panujące warunki, a w związku z tym, że jest polimerem biodegradowalnym, po okresie eksploatacji, może być poddany degradacji

hydrolitycznej bądź biologicznej. Końcowymi produktami rozkładu PLA jest woda i dwutlenek węgla.

Degradacja PLA zależy od czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych, mimo iż wiadomo, że głównym mechanizmem degradacji tego polimeru jest hydroliza [91]. Degradacja PLA jest obszarem ciągłych badań prowadzonych przez naukowców na całym świecie. Obecny stan wiedzy wskazuje na istotny wpływ obecności izomeru D-laktydu w strukturze polimeru opartego na L-laktydzie [92] wysokiego uporządkowania struktur nadcząsteczkowej [93], obecności nanododatków jako wypełniaczy funkcjonalnych [94], a także pH i temperatury środowiska degradacji [95], na szybkość degradacji hydrolitycznej. Dotychczasowe badania wskazują, że degradacja hydrolityczna może trwać od kilku nawet do kilkudziesięciu tygodni (20–30 tygodni), na co duży wpływ ma niewątpliwie struktura polimeru zarówno na poziomie cząsteczkowym jak i nadcząsteczkowym, a najlepsze rezultaty degradacji uzyskuje się poprzez prowadzenie procesu w temperaturze zbliżonej do temperatury zeszklenia polimeru [96]. Prowadzonych jest również wiele badań nad innymi metodami degradacji PLA, tj. degradacja termiczna [97], fotodegradacja [98] oraz kompostowanie [99, 100].

Interesującym zagadnieniem w kontekście oceny cyklu życia materiałów PLA jest zrozumienie procesu degradacji poprzez badania w warunkach rzeczywistych. Badania te powinny uwzględniać warunki klimatyczne oraz środowisko, w tym skład gleby lub wody. W zależności od budowy cząsteczkowej materiału wyjściowego, czas degradacji może wynosić nawet kilka lat [101, 102].

Pomimo licznych prac dotyczących degradacji PLA, materiał ten nadal pozostawia szerokie pole do wielu badań naukowych, ze względu na rozwój technik analitycznych oraz globalnych badań nad degradacją różnych poliestrów. Jednym z odkryć ostatnich lat jest powstawanie mikroplastiku jako produktów degradacji konwencjonalnych polimerów, w tym politereftalanu etylenu (PET), który ulega degradacji poprzez hydrolizę [103]. Pominięcie związków o niskiej masie cząsteczkowej, wypełniaczy i barwników wśród mikroplastiku może skutkować powstaniem trudnych do degradacji polimerowych mikrokryształitów, które tworzą się podczas wielokrotnych procesów termomechanicznych [104]. Zagadnienie to można rozszerzyć na wszystkie poliestry, w tym PLA, ponieważ liczne prace potwierdzają jego krystalizację w wyniku degradacji hydrolitycznej [105, 106]. Nie oznacza to jednak, że PLA nie jest biodegradowalny, ale jego pełna degradacja może być

opóźniona przez czas potrzebny na rozkład trudnych do wykrycia, wysoko uporządkowanych krystalitów.

2. Formowanie włókien z PLA

Polilaktyd dzięki swoim właściwościom mechanicznym, biodegradowalności i pozyskiwaniu z surowców odnawialnych, zyskał popularność w wielu gałęziach przemysłu, w tym przy produkcji wyrobów włókienniczych. Z punktu widzenia zrównoważonego rozwoju, PLA jest szczególnie atrakcyjnym polimerem, gdyż końcowym produktem degradacji jest woda i dwutlenek węgla, natomiast w procesie beztlenowym biogaz – metan, co przyczynia się do zmniejszenia ilości odpadów z tworzyw sztucznych.

Przy produkcji włókien z polilaktydu stosowane są różne metody formowania, takie jak przędzenie na mokro z roztworu polimeru, przędzenie ze stopu czy elektroprzędzenie. W celu otrzymania włókien o pożądanym właściwościach mechanicznych, konieczna jest ścisła kontrola parametrów procesu przędzenia. Możliwość modyfikacji polilaktydu poprzez różnego rodzaju modyfikatory, pozwala na wytworzenie materiałów o zróżnicowanych właściwościach [107-111].

2.1. Formowanie włókien ze stopu

Przędzenie ze stopu polimeru jest jedną z najczęściej wykorzystywanych metod produkcji włókien polimerowych, która umożliwia uzyskanie włókien o zdefiniowanych właściwościach mechanicznych. Proces przędzenia, polega na stopieniu granulatu polimerowego w wysokiej temperaturze, a następnie przeciśnięciu go przez dysze przędzalnicze, w celu uformowania włókien o określonej charakterystyce. Proces przędzenia ze stopu składa się z kilku głównych etapów.

Pierwszym etapem przędzenia jest topnienie polimeru. Granulat PLA podgrzewany jest w wyciarkarce polimeru do temperatury w zakresie 160 °C – 220 °C, w zależności od rodzaju PLA oraz zastosowanych dodatków, w celu uplastycznienia tworzywa. Podczas topnienia, polimer przechodzi ze stałego stanu skupienia, w lepki, płynny stop, umożliwiając formowanie włókien. Kolejnym etapem jest ekstruzja, czyli przędzenie, polegające na przeciskaniu stopu PLA przez dysze przędzalnicze, o określonej liczbie, kształcie i średnicy otworów. Proces formowania odbywa się w ściśle określonych warunkach, ciśnienia i przepływu polimeru, co umożliwia formowanie włókien charakteryzujących się równomierną strukturą i jednorodnymi właściwościami fizyko

chemicznymi. Następnie włókna PLA poddawane zostają procesowi chłodzenia. Aby utrwalić ich kształt i właściwości, uformowane włókna zostają szybko schładzane, przy wykorzystaniu schłodzonego powietrza, co powoduje odpowiednią krystalizację ich struktury. Jest to szczególnie ważny etap formowania włókien, ponieważ w zależności od czasu i stabilności procesu, zależy ostateczny poziom uporządkowania cząsteczek polimeru we włóknach, co wpływa na ich końcowe właściwości. W celu nadania włóknom pożądanych parametrów, kolejnym etapem przedzenia jest rozciąganie. Podczas tego etapu, następuje orientowanie łańcuchów polimerowych wzdłuż osi włókna, co wpływa na wzrost wytrzymałości materiału na rozciąganie i poprawia jego elastyczność. W zależności od potrzeb, włókna mogą być rozciągane nawet do sześciokrotności swojej pierwotnej długości. Po nadaniu włóknom odpowiednich parametrów, są one nawijane na szpule i gotowe do dalszej obróbki [112 -114].

Dzięki ściśle kontrolowanym warunkom procesu formowania, takim jak temperatura procesu, szybkość formowania oraz stopień rozciągania, włókna z polilaktody charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami, umożliwiającymi wykorzystanie ich w wielu gałęziach przemysłu. Ich wysoka wytrzymałość na rozciąganie pozwala na wykorzystanie ich do zastosowań tekstylnych, np. do produkcji taśm czy włóknin oraz w materiałach medycznych, np. jako nici chirurgiczne. Mimo mniejszej elastyczności, niż np. włókna poliamidowe, znalazły one również zastosowanie do produkcji różnego rodzaju filtrów, chusteczek czy też pieluch. Dzięki zdolności włókien do biodegradacji, stały się one alternatywą dla włókien z surowców pochodzących z przetwórstwa ropy naftowej i mogą z powodzeniem być stosowane do produkcji tekstyliów jedнокrotnego użytku.

Należy jednak pamiętać, iż w przypadku tej metody formowania istotne jest właściwe przygotowanie polimeru (wysuszenie), gdyż pod wpływem wody i wysokiej temperatury polimer ten będzie ulegał degradacji. Równocześnie źle dobrany rozkład temperatur na poszczególnych etapach procesu przetwarzania może skutkować gwałtownym spadkiem masy molowej polimeru (degradacja termiczna).

2.2. Elektroprzedzenie

Elektroprzedzenie jest jedną z nowocześniejszych metod przedzenia włókien polimerowych, która wykorzystuje działanie pola elektrostatycznego podczas procesu. Pozwala ona na produkcję włókien o średnicy do kilkudziesięciu nanometrów. Materiały uzyskiwane w procesie elektroprzedzenia mogą znaleźć zastosowanie w wielu

specjalistycznych zastosowaniach takich jak medycyna czy układy filtracyjne. Niemniej jednak ze względu na dużą energochłonność procesu i niskie wydajności, metoda ta jest rzadko wykorzystywana w przemyśle.

Do przędzenia włókien z PLA, metodą elektroprzędzenia, wykorzystuje się roztwór polimeru o odpowiednim stężeniu. Jako rozpuszczalnik PLA, stosuje się chloroform, chlorek metylenu bądź dimetyloformamid, a stężenie roztworu powinno mieścić się w przedziale 5 % - 20 %, w stosunku do masy polimeru. Stężenie roztworu przędzalniczego jest istotne i wpływa przede wszystkim na lepkość roztworu i możliwości tworzenia się jednolitej strugi polimeru. Włókna polimerowe przędzone są w polu elektrostatycznym, które tworzy się pomiędzy dyszą przędzalniczą, którą jest metalowa igła podłączona pod wysokie napięcie, a uziemionym kolektorem, będącym polem odbiorczym włókien. Podczas przędzenia wykorzystuje się napięcie elektrostatyczne rzędu 10 kV – 30 kV. Pod wpływem wytworzonego pola elektrostatycznego, wypływający polimer z dyszy tworzy charakterystyczny stożek Taylora, przez który wydostaje się cienki strumień polimeru. Napięcie elektrostatyczne podczas przędzenia zwiększane jest stopniowo, do momentu przekroczenia przez roztwór polimeru, wartości siły napięcia powierzchniowego [115-119]. Formowanie ultracienkich włókien odbywa się poprzez szybkie rozciągnięcie i rozproszenie strugi polimeru w polu elektrostatycznym, dzięki czemu dochodzi do odparowania rozpuszczalnika. Gotowe włókna odbierane są na kolektorze, który może mieć kształt płaskiej metalowej płytki, bądź obracającego się walca, w zależności od oczekiwanej struktury i układu włókien w końcowym produkcie. Elektroprzędzenie pozwala na uzyskanie cienkich włókien polimerowych, które mogą być poddawane dalszym procesom przetwórczym bądź mogą być wykorzystywane bezpośrednio. Kluczowymi aspektami procesu elektroprzędzenia, mającymi wpływ na końcowe parametry, strukturę i właściwości, są:

- napięcie – wyższa wartość zastosowanego napięcia, prowadzi do większego stopnia rozciągnięcia strumienia roztworu polimerowego, dzięki czemu uzyskujemy włókna o mniejszych średnicach;
- odległość pomiędzy dyszą przędzalniczą a kolektorem – dla polilaktydu, optymalna odległość między dyszą a kolektorem wynosi od 10 cm do 20 cm. Zbyt duża odległość może skutkować brakiem ciągłości strugi polimeru, a zbyt mała odległość może przyczynić się do powstawania kropli zamiast włókien;

- prędkość podawania roztworu – im wolniej podawany jest roztwór przędzalniczy, tym cieńsze włókna można uzyskać podczas procesu. Z kolei zbyt duża prędkość podawania, skutkuje niestabilnością procesu i nieuzyskania jednorodnej struktury włókien;
- lepkość roztworu przędzalniczego – zbyt niska lepkość roztworu przędzalniczego może prowadzić do tworzenia się kropeł zamiast włókien, a zbyt wysoka lepkość skutkuje niestabilnością przepływu roztworu polimeru [116, 117].

Elektroprzędzenie jest metodą pozwalającą formować włókna o bardzo małych średnicach, dzięki czemu uzyskane włókniny charakteryzują się bardzo dużą powierzchnią właściwą. Dodatkowo struktura włókien charakteryzuje się wysoką porowatością. Dzięki tym właściwościom oraz zdolności PLA do biodegradacji, włókniny otrzymywane metodą elektroprzędzenia znajdują zastosowanie jako materiały opatrunkowe, rusztowania do hodowli komórek czy jako materiały filtracyjne [118].

2.3. Formowanie włókien z roztworu na mokro

Przędzenie włókien z roztworu na mokro jest metodą stosowaną w przypadku przędzenia włókien z polimerów, dla których proces przędzenia ze stopu jest utrudniony lub niemożliwy. Dzięki tej metodzie, możliwe jest uzyskanie włókien o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych oraz o wysokiej porowatości.

Istotą przędzenia włókien z roztworu na mokro jest odpowiednie przygotowanie jednorodnego roztworu przędzalniczego, charakteryzującego się odpowiednią lepkością, co wpływa na stabilność procesu oraz formowanie włókien. W przypadku polilaktydu jako rozpuszczalnik, stosuje się chlorek metylenu, chloroform bądź dimetyloformamid. Przygotowany roztwór polimeru wytłaczany jest przez dyszę przędzalniczą o różnej ilości otworków, pod kontrolowanym ciśnieniem i z odpowiednią prędkością podawania roztworu (V_1). Dysza przędzalnicza zanurzona jest w kąpeli koagulacyjnej, mieszanina rozpuszczalnika i nie rozpuszczalnika, dzięki czemu struga polimeru bezpośrednio po wyjściu z dyszy ulega zestalaniu, co umożliwia utworzenie włókien ciągłych. W przypadku polilaktydu, kąpielą koagulacyjną może być 10% roztwór etanolu w wodzie, a proces prowadzony jest w temperaturze około 10 °C. Wstępnie uformowane włókna odbierane są przez system galet odbierająco-rozciągających (V_2), poruszających się z odpowiednią prędkością, dzięki czemu w zależności od prędkości V_1 i V_2 nadawana jest im odpowiednia wartość wyciągu filierowego (W). Prędkość galet odbierająco-rozciągających ustawiana jest

w zależności od założonej wcześniej wartości wyciągu filierowego, czyli w zależności od tego, jaki stopień uporządkowania cząsteczek chcemy uzyskać, w pierwszym etapie formowania. Prędkość galet wyznaczana jest po przekształceniu poniższego wzoru:

$$W = \left(\frac{V_2}{V_1} - 1 \right) \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: W to wyciąg filierowy (%); V_1 to prędkość wypływu roztworu przędzalniczego z dyszy (m/min); V_2 to prędkość zestawu galet odbierająco-rozciągających (m/min).

Podczas zestalania wiązki włókien w kąpeli, zachodzą takie procesy jak częściowa desolwatacja polimeru, rozdział faz i wymiana masy. Dodatkowo, podczas procesu koagulacji, może dojść do zjawiska jakim jest efekt cebulkowy.

Po wstępnym uformowaniu włókien w kąpeli koagulacyjnej i po przejściu przez system galet odbierająco-rozciągających, włókna trafiają do kąpeli plastyfikującej gdzie następuje proces rozciągania włókien, w celu nadania im pożądanych właściwości. W przypadku polilaktydu, kąpielą plastyfikującą jest woda destylowana, a proces prowadzony jest w temperaturze poniżej temperatury zeszklenia polimeru. Wartość rozciągu ustawiana jest za pomocą kolejnego systemu galet odbierająco-rozciągających, obracających się z zadaną prędkością. Proces rozciągania wpływa na polepszenie właściwości mechanicznych oraz strukturalnych włókien. Istotą tego procesu jest dalsza orientacja makrocząsteczek wzdłuż osi włókna. Dzięki odpowiedniemu zorientowaniu makrocząsteczek, siły działające na włókno rozłożone są równomiernie, za czym idzie zwiększenie ich wytrzymałości na rozciąganie. PLA jest polimerem semikrystalicznym, dzięki czemu w odpowiednich warunkach może dojść do formowania się struktur krystalicznych. Istotnym aspektem rozciągania włókien jest również prędkość z jaką ten proces zachodzi. Zbyt wolne prowadzenie procesu może wpłynąć na niewystarczające uprządkowanie łańcuchów polimerowych, natomiast zbyt duża prędkość, może doprowadzić do destabilizacji procesu, w wyniku czego łańcuchy polimerowe mogą ulec uszkodzeniu, za czym idzie pogorszenie właściwości wytrzymałościowych włókien lub zerwanie włókien elementarnych we wiązce. Podczas rozciągania w kąpeli plastyfikującej dochodzi również do wypłukania resztek rozpuszczalnika z otrzymanych. Włókna następnie są suszone, w celu usunięcia wilgoci [120].

3. Degradacji tworzyw polimerowych

Degradacja polimerów to proces polegający na obniżeniu ich właściwości, takich jak wytrzymałość i masa cząsteczkowa. Jednocześnie proces ten może wpłynąć na kształt i kolor, pod wpływem różnych czynników środowiskowych, np. światła, ciepła czy mikroorganizmów. Zmiany zachodzące podczas degradacji zwykle są niekorzystne, ze względu na zmiany cech użytkowych, ale również pożądane, np. podczas celowego obniżenia masy cząsteczkowej polimeru czy też podczas biodegradacji [121].

Mimo iż wyróżniamy różne rodzaje degradacji polimerów, charakteryzujące się określonymi mechanizmami procesu ze względu na specyfikę budowy materiałów polimerowych, w procesie degradacji jednego materiału można zaobserwować różne rodzaje mechanizmów jednocześnie. Na proces degradacji polimerów istotny wpływ ma wiele czynników, związanych z jego budową i właściwościami, takimi jak masa cząsteczkowa polimeru, stopień krystaliczności, właściwości fizyczne i chemiczne, budowa makrocząsteczki oraz stopień uporządkowania struktury polimeru.

W zależności od rodzaju polimeru oraz warunków procesu degradacji, możemy wyróżnić dwa główne mechanizmy, degradację w masie (zachodzącą w całej objętości materiału) oraz degradację powierzchniową (zachodzącą jedynie na powierzchni materiału). Każda z nich ma inny wpływ na strukturę polimeru i tempo rozkładu. Niezależnie od rodzaju degradacji, każdy z procesów prowadzi do widocznych zmian barwy oraz fizycznych deformacji, które często widoczne są już przy ocenie organoleptycznej degradowanych materiałów.

3.1. Degradacja w masie (*ang. bulk degradation*)

Podczas degradacji masowej, proces rozpadu polimeru następuje jednocześnie w całej jego objętości. Czynniki degradacyjne, takie jak woda czy związki chemiczne, wnikają do wnętrza polimeru, powodując równomierne rozrywanie wiązań chemicznych. Podczas procesu, zewnętrzna warstwa wyrobu może pozostać prawie nienaruszona, a w wewnętrznych warstwach może dochodzić do rozrywania wiązań. Degradowany materiał może ulec nagłemu rozpadowi, co związane jest ze spadkiem masy cząsteczkowej polimeru, która osiągnęła punkt krytyczny. Proces degradacji masowej jest typowy dla materiałów absorbujących cząsteczki wody bądź inne czynniki powodujące degradację. Polimerami, które ulegają degradacji masowej są np. polilaktyd i poliglikolid, stosowane przy produkcji biomateriałów i opakowań biodegradowalnych. Jest to cecha materiałów

polimerowych pożądana w przypadku resorbowalnych implantów biomedycznych, których degradacja w organizmie musi zachodzić równomiernie, uwalniając leki bądź stopniowo zanikając [122].

3.2. Degradacja powierzchniowa (*ang. surface degradation*)

Proces degradacji powierzchniowej zachodzi jedynie na powierzchni materiału polimerowego, a wewnątrz polimeru pozostaje nienaruszone. Proces ten jest charakterystyczny dla polimerów o niskiej przepuszczalności, gdyż czynniki inicjujące degradację, takie jak enzymy, woda bądź związki chemiczne, nie są w stanie wnikać w strukturę materiału. W wyniku tego procesu, materiały polimerowe zmniejszają swoją grubość, poprzez utratę masy, poprzez degradację warstwy wierzchniej, ale zachowują integralność struktury w głębszych warstwach. Degradacja powierzchniowa jest znacznie wolniejsza, ponieważ inicjatory degradacji mają ograniczony dostęp do wewnętrznych warstw polimeru, w związku z czym materiał nie ulega nagłemu rozpadowi, lecz traci stopniowo swoje właściwości [123]. Polimerami ulegającymi tego typu degradacji są np. poliwęglan (PC). Zjawisko degradacji powierzchniowej jest szczególnie istotne w zastosowaniach medycznych, np. do produkcji systemów dostarczania leków, które uwalniają substancje lecznicze w sposób kontrolowany z powierzchni materiału, przez dłuższy czas.

3.3. Proces degradacji termicznej

Degradacja termiczna polimerów prowadzi do rozpadu wiązań chemicznych i zmniejszenia masy cząsteczkowej materiału, pod wpływem działania energii cieplnej. Proces ten może zachodzić podczas przetwórstwa polimerów bądź też podczas użytkowania materiałów polimerowych w podwyższonej temperaturze. Na proces degradacji termicznej wyrobów polimerowych istotny wpływ mają również wszelkiego rodzaju modyfikatory i wypełniacze, które często nie są odporne na działanie wysokiej temperatury. Degradacja termiczna jest szczególnie istotna w przypadku polimerów stosowanych do produkcji tworzyw konstrukcyjnych oraz materiałów wykorzystywanych w przemyśle kosmicznym i lotniczym.

Głównym mechanizmem działania degradacji termicznej jest rozpad wiązań chemicznych pod wpływem energii dostarczanej w formie ciepła, co prowadzi do powstawania wolnych rodników. Stosunkowo stabilne wiązania C-C występujące w polimerach, w warunkach podwyższonych temperatur, z reguły powyżej 200 °C, ulegają

rozpadowi, co rozpoczyna proces degradacji [124]. Powstające podczas degradacji termicznej wolne rodniki są wysoce reaktywne, co prowadzi do reakcji łańcuchowych, rozpoczynających dalszy proces degradacji polimeru, poprzez reakcję z innymi fragmentami łańcucha polimeru. W trakcie tych reakcji powstają nowe grupy funkcyjne, takie jak kwasy karboksylowe, węglowodory nienasycone oraz aldehydy [125].

Kolejnym mechanizmem degradacji termicznej jest depolimeryzacja, która jest procesem odwrotnym do procesu polimeryzacji i polega na stopniowym odczepianiu monomerów od łańcucha polimeru. Depolimeryzacja jest mechanizmem zachodzącym najczęściej w polimerach, które rozpadają się w sposób uporządkowany. Jednym z polimerów ulegających depolimeryzacji jest poli(metakrylan metylenu) (PMMA), który rozpada się do metakrylanu metylenu [126].

Gdy polimer jest narażony na oddziaływania termiczne w obecności tlenu, prócz degradacji termicznej zachodzi również degradacja oksydacyjna. Współistnienie tych dwóch procesów jednocześnie zostało określone jako degradacja termooksydacyjna. W procesie tym, w obecności tlenu atmosferycznego, dochodzi do utleniania polimeru, co znacznie przyspiesza degradację termiczną. W wyniku degradacji termooksydacyjnej dochodzi do wydzielenia licznych związków chemicznych, takich jak alkohole, kwasy, hydroperoksydy czy ketony oraz dochodzi do pęknięcia łańcuchów cząsteczkowych polimeru. Podatnym na tego typu degradację jest polistyren, który w wyniku utleniania w wysokiej temperaturze rozpada się na mniejsze cząsteczki z wydzieleniem karbonylowych grup funkcyjnych [127].

Podczas degradacji termicznej niektórych polimerów, dochodzi do wydzielenia lotnych produktów, takich jak dwutlenek węgla, woda, węglowodory czy tlenki siarki. Jest to charakterystyczne zjawisko dla polimerów posiadających w swojej budowie heteroatomy np. azotu, tlenu bądź siarki. Związki te mogą przyczyniać się do przyspieszenia procesu degradacji, prowadząc do szybszej utraty masy i zmiany właściwości fizycznych polimeru [128]. Jednym z polimerów, który podczas degradacji uwalnia lotne związki, chlorowodorów, jest polichlorek winylu (PVC).

Istotne z punktu widzenia degradacji termicznej polimerów, jest stosowanie stabilizatorów, które często mogą spowalniać proces degradacji. Mogą one działać jako neutralizatory kwasów, antyoksydanty czy też pochłaniać promieniowanie z zakresu nadfioletu. Stabilizatory te mają za zadanie opóźnić rozkład polimeru poprzez neutralizowanie kwaśnych produktów procesu degradacji, czy też wychwytywać wolne

rodniki. W przemyśle często stosuje się stabilizatory UV i antyoksydanty podczas produkcji wyrobów z poli(tereftalanu etylenu), w celu wydłużenia ich cyklu życia [129].

3.4. Proces degradacji hydrolitycznej

Degradacja hydrolityczna polega na rozrywaniu wiązań estrowych, amidowych i innych grup wrażliwych na hydrolizę, pod wpływem działania wody lub pary wodnej. Jest to popularna metoda degradacji polimerów należących do poliestrów i poliamidów. Degradacja hydrolityczna ma zastosowanie w przypadku degradacji prowadzonej w środowisku naturalnym, np. w glebie czy wodzie morskiej, a także w środowisku żywego organizmu.

W pierwszym etapie degradacji hydrolitycznej następuje adsorpcja cząsteczek wody przez strukturę polimeru. Woda może być pochłaniana przez polimery na powierzchni bądź wewnątrz struktury, przede wszystkim, gdy polimer jest częściowo amorficzny bądź charakteryzuje się porowatą strukturą. Cząsteczki wody przenikając do materiału, umożliwiają zachodzenie reakcji chemicznych z wiązaniami polimeru podatnymi na hydrolizę.

Kolejnym etapem jest oddziaływanie nukleofilowe polegające na rozpadzie wiązań wrażliwych na hydrolizę, takich jak wiązania estrowe, amidowe lub węglanowe, pod wpływem działania cząsteczek wody. W wyniku rozerwania wiązań łańcucha polimeru powstają dodatkowe produkty reakcji takie jak kwasy, aminy i alkohole. Jednym z polimerów podatnych na hydrolizę jest polilaktyd, w którym woda rozrywa wiązania estrowe, co prowadzi do powstania oligomerów i monomerów kwasu mlekowego [122].

Ostatnim etapem degradacji hydrolitycznej jest fragmentacja łańcucha. W wyniku hydrolizy, łańcuch polimeru dzieli się na mniejsze fragmenty o niższej masie cząsteczkowej, w stosunku do masy polimeru wyjściowego. Ze względu na rozpad łańcucha, produkty reakcji są coraz mniejsze i mogą szybciej rozpadać się w środowisku wodnym do coraz prostszych produktów reakcji. W odpowiednich warunkach, fragmentacja materiału może prowadzić do całkowitego rozpadu polimeru [130].

Degradacja hydrolityczna ściśle zależy od warunków panującego środowiska, takich jak temperatura czy pH. Ze względu na wyższą zawartość jonów H^+ bądź OH^- , proces hydrolizy przebiega znacznie szybciej w warunkach kwasowych bądź zasadowych, niż w warunkach obojętnych. Innymi czynnikami wpływającymi na szybkość degradacji

hydrolitycznej są rodzaj polimeru i występujące w makrocząsteczce wiązania, temperatura prowadzenia procesu (im wyższa tym proces zachodzi szybciej, ze względu na wyższą energię kinetyczną cząsteczek wody) oraz struktura nadcząsteczkowa polimeru (stopień uporządkowania polimeru; zawartość fazy krystalicznej i amorficznej) [131].

3.5. Proces fotodegradacji

Fotodegradacja polega na degradacji polimerów pod wpływem działania promieniowania głównie z zakresu nadfioletu (UV, *ang. ultraviolet*) 10 – 400 nm. Podczas degradacji promieniowanie pochłaniane jest przez materiał, co prowadzi do zerwania wiązań łańcucha polimeru. Proces ten ma wpływ na właściwości mechaniczne i optyczne materiałów polimerowych, takich jak kruchość czy żółknięcie.

Procesowi fotodegradacji ulegają jedynie polimery, które w swej budowie posiadają grupy chromoforowe, które absorbują światło. Do chromoforów zaliczamy grupy karbonylowe czy podwójne wiązania C=C, które absorbują energię fotonów, co wpływa na destabilizację wiązań chemicznych i wzbudzenie elektronów [132]. Zerwanie wiązań chemicznych w polimerze, pod wpływem działania promieni słonecznych (zawierają zakres UV), powoduje powstawanie wolnych rodników, które ze względu na swoją wysoką reaktywność, aktywują inne części łańcucha polimeru i prowadzą do dalszego jego rozkładu [133]. Proces fotodegradacji w obecności tlenu, prowadzi do utleniania polimeru, przyspieszając tym samym proces degradacji. Dochodzi wówczas do reakcji cząsteczek tlenu z wolnymi rodnikami, których produktami są nadtlenki rozpadające się na nowe rodniki, sprzyjające procesowi fotodegradacji. Utlenianie ma duży wpływ na właściwości chemiczne i fizyczne polimeru, gdyż w trakcie procesu powstają nowe grupy funkcyjne, takie jak aldehydy, alkohole, kwasy karboksylowe czy ketony [134]. Jednym z głównych efektów fotodegradacji jest pękanie łańcuchów cząsteczkowych polimeru, co prowadzi do zmniejszenia masy cząsteczkowej i zmiany jego właściwości. Materiały polimerowe w trakcie ekspozycji na promieniowanie UV stają się kruche i łamliwe, tracą swoją wytrzymałość czy też zmieniają kolor i tracą swoją przejrzystość [135].

Na szybkość fotodegradacji mogą mieć wpływ różne zanieczyszczenia i dodatki, które działają jak katalizatory, przyspieszając proces degradacji. Jednymi z inicjatorów fotodegradacji mogą być metale ciężkie i pigmenty, które w wyniku absorpcji promieniowania UV generują wolne rodniki, przyspieszające proces. W związku z tym, do polimerów stosowanych do produkcji wyrobów, które będą poddawane promieniowaniu UV,

należy stosować odpowiednie dodatki tzw. inhibitory UV, aby zapobiec przyspieszeniu procesu fotodegradacji [136].

Zjawisko fotodegradacji materiałów polimerowych ma istotny wpływ na zmianę właściwości mechanicznych, strukturalnych i optycznych. W wyniku promieniowania UV polimer traci swoją elastyczność i jest bardziej podatny na pękanie. Dodatkowo, materiały poddane procesowi fotodegradacji, bardzo często tracą swoje właściwości chemiczne i barierowe, co może ograniczyć ich dalsze wykorzystanie [137].

3.6. Proces degradacji chemicznej

Proces degradacji chemicznej zachodzi pod wpływem działania na materiały polimerowe różnego rodzaju związków chemicznych, takich jak kwasy, zasady czy rozpuszczalniki. Istotny wpływ na proces degradacji chemicznej ma również dodatkowe oddziaływanie termiczne, a więc podczas degradacji chemicznej można zaobserwować zjawiska pochodzące od degradacji termicznej. Ze względu na różny charakter związków chemicznych, wyróżniamy kilka rodzajów degradacji chemicznej.

Degradacja kwasowa materiałów polimerowych polega na degradacji materiału pod wpływem działających na nie kwasów. Wiązania estrowe i amidowe, które są wrażliwe na działanie kwasów, ulegają hydrolizie, co prowadzi do uszkodzenia i zerwania wiązań w łańcuchach polimeru [138]. Jednym z polimerów, podatnych na działanie silnych kwasów, jest politereftalan etylenu. Z kolei degradacja alkaliczna, przebiega pod wpływem działających na polimery związków zasadowych, co podobnie jak w przypadku degradacji kwasowej, prowadzi do reakcji hydrolizy wiązań amidowych i estrowych [139]. Podatne na działanie związków alkalicznych są np. poliuretany (PU), które podczas degradacji rozpadają się do amin i alkoholi. Mechanizmy degradacji kwasowej i zasadowej są do siebie bardzo podobne. Niezależnie od charakteru, podczas degradacji obecne jest również zjawisko hydrolizy, w związku z obecnością jonów H^+ i OH^- w środowisku, w zależności od charakteru związków, które działają na wiązania polimerów podatnych na hydrolizę.

Innymi związkami chemicznymi, które prowadzą do degradacji polimerów są rozpuszczalniki. Podczas tego typu degradacji dochodzi do rozpuszczania polimeru, pęcznienia materiału, bądź też rozpuszczalnik wchodzi w reakcję chemiczną z polimerem. Wyroby z polimerów podatnych na ten typ degradacji ulegają osłabieniu pod kątem właściwości mechanicznych i chemicznych oraz zmniejsza się ich masa cząsteczkowa.

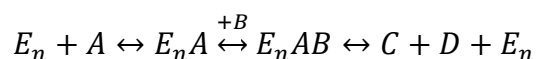
Szczególnie podatne na ten typ degradacji są polimery charakteryzujące się niską odpornością chemiczną, jak polistyren czy polietylen o niskiej gęstości [137].

Polimery mogą również ulegać procesowi degradacji oksydacyjnej, która zachodzi pod wpływem działania tlenu lub ozonu, a produktami zachodzących reakcji są ketony, alkohole nadtlene i kwasy karboksylowe. Dodatkowymi czynnikami katalizującymi proces utleniania polimerów mogą być promieniowanie UV i wysoka temperatura [140]. Materiały polimerowe są również podatne na działanie promieniowania jonizującego, czyli promieniowania rentgenowskiego, elektronowego, czy też gamma. Jest to jeden z procesów, który nie wymaga obecności grup fotochromowych, ponieważ każda cząsteczka zdolna jest do reakcji pod wpływem promieniowania jonizującego np. rentgenowskiego. Działanie promieniowania jonizującego na strukturę materiałów polimerowych inicjuje różnego rodzaju reakcje chemiczne, prowadzące do powstawania wolnych rodników, które mogą przyspieszać proces degradacji wyrobu. Jednakże w zależności od budowy polimeru i intensywności działania promieniowania, ten rodzaj reakcji można stosować w dwojaki sposób. Stosowanie małej mocy promieniowania i długiego czasu naświetlania, prowadzić może do zmian w strukturze polimeru, poprzez obecny w otoczeniu tlen, który może dyfundować do łańcucha polimeru. Jednakże, zastosowanie dużej mocy promieniowania i krótkiego czasu naświetlania, nie wpływa niekorzystnie na strukturę polimeru, a wręcz jest powszechnie wykorzystywane do sterylizacji materiałów medycznych [141].

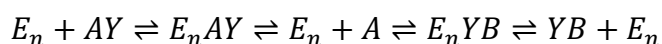
3.7. Proces biodegradacji

Biodegradacja materiałów polimerowych, to proces biochemiczny wywołany działaniem mikroorganizmów występujących w środowisku naturalnym, takich jak grzyby i bakterie, które dzięki wydzielanym enzymom, przyczyniają się do rozpadu łańcuchów polimerowych do dwutlenku węgla, wody i biomasy [142-145]. Wydzielane przez mikroorganizmy enzymy to białka o wysokiej masie cząsteczkowej i skomplikowanej budowie chemicznej, charakteryzujące się obecnością grup $-COOH$, $-OH$ i NH_2 [146]. Możemy je podzielić na dwie grupy, endoenzymy i egzoenzymy, które są zdolne do rozszczepiania łańcuchów cząsteczkowych na mniejsze elementy [147, 148]. W zależności od dostępności enzymów, miejsc w polimerach, które mogą być poddane działaniu enzymów i dopasowaniu enzymu do danego polimeru, materiały polimerowe są w różnym stopniu podatne na ich działanie. Podczas działania enzymów na polimer dochodzi do wielu specyficznych reakcji, a jedną z nich jest reakcja bimolekularna, która polega na reakcji polimeru z niskocząsteczkowym reagentem w obecności katalizatora jakim są enzymy.

Reakcja ta może odbywać się poprzez mechanizm pojedynczego bądź podwójnego przemieszczenia. Mechanizm pojedynczego przemieszczania polega na wiązaniu się obu substratów (A i B) z wolnym enzymem (En) podczas kolejnych odwracalnych reakcji, a następnie dochodzi do rozpadu kompleksu EnAB na produkty C i D oraz wolny enzym En (Rysunek 6). Z kolei mechanizm podwójnego przemieszczania polega na wiązaniu się tylko jednego z substratów z enzymem w danym momencie. Powstający kompleks EnAY pierwszego związanego substratu ulega reakcji dysocjacji unimolekularnej w odpowiedniej grupie funkcyjnej, dzięki czemu tworzy się nowy kompleks EnY, pomiędzy enzymem a fragmentem Y substratu AY. Powstały kompleks EnY łączy się z drugim substratem, dzięki czemu fragment Y przenoszony jest na drugi substrat, tworząc kompleks EnBY [149] (Rysunek 7).



Rysunek 6. Schemat mechanizmu pojedynczego przemieszczania.



Rysunek 7. Schemat mechanizmu podwójnego przemieszczania.

Enzymy wydzielane przez mikroorganizmy mają istotny wpływ na proces biodegradacji polimerów, lecz jest to tylko jeden z etapów biodegradacji materiałów w środowisku naturalnym. Biodegradację możemy podzielić na cztery ogólne etapy:

- 1) Hydroliza i degradacja enzymatyczna,
- 2) Fragmentacja polimeru,
- 3) Metabolizm fragmentów polimeru,
- 4) Całkowita mineralizacja.

Hydroliza jest uważana za pierwszy etap biodegradacji i polega na oddziaływaniu cząsteczek wody ze strukturą cząsteczkową polimeru, w wyniku czego dochodzi do rozpadu wiązań chemicznych łańcuchów polimeru. Może być ona spontaniczna bądź katalizowana przez enzymy, takie jak lipazy, estrazy czy proteazy, które są odpowiedzialne za rozbijanie wiązań wrażliwych na hydrolizę. Proces ten prowadzi do fragmentacji łańcucha polimeru na mniejsze części [150].

Pod wpływem hydrolizy bądź mikroorganizmów, dochodzi do fragmentacji łańcuchów polimeru na mniejsze elementy. Proces ten polega na fizycznym rozpadzie łańcuchów polimeru na fragmenty o niższej masie cząsteczkowej, na którego wpływ mogą mieć również temperatura, obecność tlenu czy promieniowanie UV [151].

Po procesie fragmentacji, następuje proces metabolizowania fragmentów polimeru, monomerów i oligomerów, przez mikroorganizmy. W procesie tym, pozostałości polimerów przekształcane są w energię i biomasę. Na produkty otrzymane podczas metabolizowania cząsteczek polimeru, istotny wpływ mają warunki otoczenia. W warunkach tlenowych, otrzymujemy wodę i dwutlenek węgla, natomiast w warunkach beztlenowych produktem przemian metabolicznych jest również metan [152].

Procesem kończącym biodegradację polimeru, który oznacza pełne rozłożenie materiału w środowisku jest jego całkowita mineralizacja. Dochodzi do niego wówczas, gdy wszystkie fragmenty łańcuchów polimerowych ulegną przekształceniu do prostych związków chemicznych, takich jak woda, dwutlenek węgla, metan i minerały [153].

Biodegradacja jest istotnym procesem w badaniach nad bardziej ekologicznymi polimerami, jednak trzeba pamiętać, że istotny wpływ na jej przebieg i czas trwania mają struktura chemiczna i uporządkowanie polimeru oraz panujące warunki środowiskowe, takie jak wilgotność, obecność tlenu i mikroorganizmów, czy też temperatura.

3.8. Proces degradacji mechanicznej

Degradacja mechaniczna zachodzi pod wpływem działania sił mechanicznych, takich jak rozciąganie, skręcanie czy zginanie i ma charakter makroskopowy. Proces degradacji mechanicznej rozpoczyna się w miejscach o słabszych właściwościach wytrzymałościowych, co związane jest z niejednorodnością materiału i defektami struktury makroskopowej i nadcząsteczkowej. Miejsca osłabione to takie, w których występują zakończenia łańcuchów polimerowych, czy też resztki monomerów lub rozpuszczalnika, a także miejsca na granicy fazy amorficznej i krystalicznej. Pojedyncze uszkodzenia, z punktu widzenia wytrzymałościowego nie są istotne, jednak wiele mikrouszkodzeń może prowadzić do znacznego uszkodzenia materiału pod wpływem działania różnych sił.

W wyniku działania sił rozciągających, łańcuchy polimerowe narażone są na wysokie wartości naprężeń, które mogą doprowadzić do zerwania wiązań w strukturze cząsteczkowej polimeru. Narażone są na to głównie materiały wykonane z polimerów o niskiej

elastyczności, np. polistyren czy poliakrylonitryl (PAN). Związane jest to z tym, iż niektóre polimery charakteryzują się sztywną strukturą makrocząsteczki, która nie jest w stanie w odpowiedni sposób rozproszyć energii naprężenia [154].

Inną metodą degradacji mechanicznej jest ścinanie. Jest to rodzaj deformacji, polegający na przesuwaniu się warstw materiału względem siebie. Proces ten zachodzi głównie podczas przetwarzania polimerów, co może doprowadzić do ich degradacji mechanicznej. W trakcie ścinania łańcuchy polimerowe ulegają rozciąganiu i zrywaniu, co wpływa na lokalną erozję powierzchni i powoduje zmniejszenie masy cząsteczkowej polimeru [155].

W wyniku cyklicznego i wielokrotnego obciążania polimeru, może dojść do procesu zwanego zmęczeniem materiału. Stopniowe osłabienie struktury polimeru pojawia się w wyniku występowania powtarzających się naprężeń mechanicznych, co prowadzi do powstawania mikropęknięć i uszkodzenia materiału. Z punktu widzenia przemysłowego, zmęczenie materiału jest bardzo istotne w przypadku wyrobów polimerowych, które będą narażone na ciągłe obciążenia np. przy produkcji części samochodowych czy opakowań [156].

Polimery o niskiej udarności, jak np. polimetakrylan metylu czy polistyren, mogą ulegać degradacji pod wpływem uderzeń. Objawia się to pęknięciami i fragmentacją materiału. W wyniku tego procesu dochodzi do zmniejszenia wytrzymałości wyrobu oraz zmniejszenia masy cząsteczkowej polimeru [157].

Degradacja mechaniczna materiału może zachodzić również w wyniku tarcia powierzchni. Tarcie jest procesem egzotermicznym, czyli generującym ciepło, które może przyczynić się do przyspieszenia degradacji na skutek występowania degradacji termicznej i chemicznej oraz powodować mechaniczne zużycie materiału. W zależności od zastosowania wyrobów z materiałów polimerowych, tarcie może przyczyniać się do powstawania rys, zmniejszać grubość materiału czy powodować jego erozję [158].

4. Certyfikacja materiałów biodegradowalnych

Rosnąca świadomość konsumenta oraz dążenie do ograniczenia ilości odpadów w środowisku naturalnym przyczyniły się do coraz częstszego wykorzystywania surowców biodegradowalnych do produkcji wielu wyrobów codziennego użytku. Materiały biodegradowalne stanowią doskonałą alternatywę dla powszechnie stosowanych tworzyw

szucznych, które w coraz większym stopniu zanieczyszczają środowisko naturalne. Jednakże, aby zapewnić, że dany wyrób jest biodegradowalny, konieczne jest przeprowadzenie szeregu badań, potwierdzających te zdolności. Każdy wyrób, który spełnia niezbędne wymagania biodegradowalności otrzymuje certyfikat, będący potwierdzeniem zgodności z międzynarodowymi normami oceny jego zdolności do biodegradacji.

Certyfikacja wyrobów biodegradowalnych polega na przeprowadzeniu badań degradacji wyrobu w różnych warunkach, takich jak biodegradacja w glebie i wodzie, kompostowanie przemysłowe i domowe oraz degradacja w warunkach beztlenowych [159]. Na podstawie otrzymanych wyników, oceniana jest zdolność materiału do całkowitego rozkładu w środowisku, czy proces biodegradacji przebiegał w odpowiednich ramach czasowych oraz czy pozostałości po procesie nie są toksyczne dla środowiska naturalnego i mikroorganizmów.

4.1. Certyfikacja kompostowalności przemysłowej

Certyfikat kompostowalności przemysłowej przyznawany jest tym wyrobom, które ulegają procesowi biodegradacji w ściśle kontrolowanych warunkach przemysłowych, czyli w kompostowniach. Kompostowanie przemysłowe prowadzone jest w wyższych temperaturach (zwykle 50-60 °C) niż kompostowanie domowe (<30 °C), co znacznie przyspiesza proces degradacji. Zgodnie z założeniami procesu, materiał powinien rozkładać się w czasie około 6 miesięcy, a pozostałości po degradacji nie powinny być toksyczne dla środowiska. Kluczowymi normami, obowiązującymi w ocenie procesu kompostowania materiałów, w warunkach przemysłowych są:

- a. PN-EN 13432:2002 - Opakowania -- Wymagania dotyczące opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie i biodegradację -- Program badań i kryteria oceny do ostatecznej akceptacji opakowań).

Jest to polska i europejska norma określająca wymagania stawiane materiałom polimerowym, które mogą być uznane jako wyroby kompostowalne w warunkach przemysłowych. W normie tej opisano procedury badawcze oraz ostateczne kryteria oceny odbioru opakowań polimerowych. Zakłada ona, że, aby materiał mógł być uznany za kompostowalny w warunkach przemysłowych, musi ulec degradacji co najmniej w 90% przez okres 6 miesięcy, w określonym środowisku. Dodatkowo rozkładany materiał nie może mieć negatywnego wpływu na jakość kompostu, a poziom zawartości metali ciężkich musi spełniać określone normy.

b. ASTM 6400 – Compostable Product Test – Composting

Norma amerykańska prezentująca metody badań wyrobów polimerowych pod kątem ich kompostowalności, na podstawie których możliwa jest ocena biodegradacji wyrobów gotowych, ale również surowców i składników. Przedstawia ona określone warunki kompostowania, sprzyjające mikroorganizmom rozwijającym się w temperaturze powyżej 50 °C. Norma ASTM 6400 zakłada, że wyrób poddany procesowi kompostowania powinien ulec degradacji co najmniej w 60%, w ciągu 180 dni.

c. ISO 17088:2021 - Plastics — Organic recycling — Specifications for compostable plastics

Jest to norma międzynarodowa określająca procedury i wymagania stawiane tworzywom sztucznym oraz wyrobom z nich wykonanych, które będą nadawały się do odzysku na drodze recyklingu organicznego. Norma ISO 17088:2021 zakłada, że tworzywa polimerowe ulegają rozpadowi i biodegradacji, tworząc kompost, nie pozostawiając przy tym żadnych trwałych bądź niebezpiecznych dla środowiska pozostałości.

Certyfikatem określającym zdolność wyrobu do kompostowania w warunkach przemysłowych jest OK Compost INDUSTRIAL (Rysunek 8). Certyfikat ten nadawany jest przez niezależną, akredytowaną jednostkę certyfikującą TÜV Austria. Jest on potwierdzeniem, że badany wyrób spełnia wymagania normy europejskiej EN 13432:2000.



Rysunek 8. Znak informujący, że materiał posiada Certyfikat OK Compost INDUSTRIAL

4.2. Certyfikat kompostowalności domowej

Certyfikat kompostowalności domowej przyznawany jest wyrobom polimerowym, które są zdolne do degradacji w warunkach panujących w kompostownikach domowych. Certyfikacja tego typu kompostowalności jest znacznie bardziej rygorystyczna, gdyż zachodzi ona w temperaturze niższej niż kompostowanie przemysłowe, zazwyczaj poniżej 30 °C, a czas trwania rozkładu tworzyw jest znacznie dłuższy. Zakłada się, że aby materiał był uznany za kompostowalny w warunkach przydomowych, powinien ulec rozpadowi co

najmniej w 90 %, w okresie do 12 miesięcy. Podobnie jak w przypadku kompostowalności przemysłowej, produkty rozpadu powinny być nietoksyczne.

Certyfikatem określającym zdolność wyrobu do kompostowania w warunkach przydomowych jest OK Compost HOME (Rysunek 9), wydawany przez jednostkę certyfikującą TÜV Austria. Wydawany jest on na podstawie Programu OK Compost HOME, opracowanego przez TÜV Austria, którego założenia opierają się na normie europejskiej EN 13432:2000 [160].



Rysunek 9. Znak informujący, że materiał posiada Certyfikat OK Compost HOME

4.3. Certyfikacja biodegradacji w środowisku naturalnym

Biodegradowalność wyrobów w środowisku naturalnym związana jest ze zdolnością polimerów do rozkładu w wodzie (również morskiej), glebie lub w warunkach naturalnych. Tego typu certyfikacja jest istotna dla wyrobów, które są stosowane w warunkach środowiskowych, np. w rolnictwie, bądź mogą zostać nieumyślnie wprowadzone do środowiska naturalnego. Kluczowymi normami, obowiązującymi przy certyfikacji tego typu wyrobów są:

a. ASTM D6691 - Aerobic Biodegradability of Plastics in Seawater - CO₂ Evolution

Jest to norma amerykańska dotycząca biodegradacji w wodzie morskiej. Opisuje ona zasady testu biodegradowalności tlenowej, który mówi o szybkości biodegradacji tlenowej materiałów polimerowych w wodzie morskiej, wykorzystując do tego pomiar wydzielania CO₂. Metoda ta, prowadzona jest w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych, pod wpływem działania wyhodowanej populacji znanych mikroorganizmów bądź populacji mikroorganizmów istniejących w naturalnej wodzie morskiej. Metoda biodegradacji tlenowej prowadzona jest dla materiałów polimerowych, które zawierają co najmniej 20% węgla, niehamujących działania mikroorganizmów w wodzie morskiej. Czas trwania tego badania wynosi zazwyczaj od 10 do 90 dni, jednak w zależności od zawartości skumulowanej CO₂, czas ten może być skracany bądź wydłużany. Celem tego testu jest

oszacowanie potencjalnej trwałości badanego materiału w aktywnym biologicznie środowisku morskim.

- b. PN-EN ISO 14855 -1:2013-06 i PN-EN ISO 14855-2:2018-10 - Oznaczenie całkowitej biodegradacji tlenowej materiałów polimerowych w kontrolowanych warunkach kompostowania -- Metoda oznaczania wytworzonego ditlenku węgla – Część 1 i Część 2.

Polska norma, znana w Świecie jako ISO 14855-1:2012 i ISO 14855 - 2:2018 służąca do określania całkowitej biodegradacji materiałów organicznych w kontrolowanych warunkach kompostowania, poprzez pomiar ilości wytworzonego CO₂. Badania prowadzone według normy prowadzone są w warunkach laboratoryjnych i powinny trwać co najmniej 90 dni.

- c. PN-EN 14995:2009- Tworzywa sztuczne - Ocena zdolności do kompostowania - Program badania i specyfikacja

Norma polska i europejska określająca wymagania i procedury jakim poddawane są materiały polimerowe, w celu określenia ich kompostowalności. Norma odnosi się do czterech testów, którym poddawane są materiały polimerowe, takie jak biodegradowalność, rozpad materiału podczas obróbki biologicznej, wpływ tworzyw na proces obróbki biologicznej oraz wpływ materiału na jakość otrzymanego kompostu.

Materiały ulegające biodegradacji biologicznej, mogą otrzymać dwa certyfikaty wydawane przez TÜV Austria, takie jak OK Biodegradable SOIL (Rysunek 10), potwierdzający zdolność materiałów do biodegradacji w glebie oraz OK Biodegradable MARINE (Rysunek 11), potwierdzający zdolność materiałów do ulegania biodegradacji w środowisku morskim.



Rysunek 10. Znak informujący, że materiał posiada Certyfikat OK Compost SOIL.



Rysunek 11. Znak informujący, że materiał posiada Certyfikat OK Compost MARINE.

4.4. Certyfikat BPI (Biodegradable Products Institute)

Instytut produktów biodegradowalnych (BPI, ang. Biodegradable Products Institute) jest to jedna z wiodących organizacji w Ameryce Północnej, która zajmuje się certyfikacją wyrobów kompostowalnych i biodegradowalnych. Promuje ona wykorzystanie materiałów, ulegających biodegradacji i kompostowaniu w warunkach przemysłowych, które dodatkowo spełniają normy bezpieczeństwa środowiskowego. BPI zajmuje się certyfikacją wyrobów, które spełniają normy kompostowości, na podstawie norm ASTM 6400 oraz EN 13432:2000. W procesie certyfikacji BPI, wyroby polimerowe przechodzą szczegółowe testy laboratoryjne, potwierdzające ich zdolność do degradacji podczas kompostowania przemysłowego. Zgodnie z założeniami, materiały te muszą ulegać rozkładowi co najmniej w 90 %, w ciągu 180 dni, materiał musi ulegać fragmentacji na elementy, które nie będą widoczne po procesie kompostowania, oraz pozostałości po kompostowaniu nie mogą być toksyczne i niebezpieczne dla środowiska.

Produkty które spełniają wszystkie niezbędne wymagania, otrzymują znak certyfikacji BPI Compostable (Rysunek 12), który jest potwierdzeniem zdolności produktu do degradacji podczas kompostowania przemysłowego.



Rysunek 12. Znak informujący, że materiał posiada Certyfikat BPI Compostable.

4.5. Metody oceny degradacji w warunkach laboratoryjnych

Degradacja w warunkach laboratoryjnych prowadzona jest w celu symulacji procesów degradacji zachodzących w warunkach środowiskowych, w znacznie bardziej kontrolowanych warunkach i przyspieszonym tempie procesu. Prowadzenie procesów degradacji w warunkach laboratoryjnych umożliwia dokładne zrozumienie mechanizmów prowadzących do rozkładu materiałów, ich trwałości oraz wpływu na środowisko naturalne. Badania laboratoryjne degradacji pozwalają między innymi na:

- a. Ocenę właściwości biodegradowalnych materiałów – proces biodegradacji w warunkach laboratoryjnych pozwala ocenić, czy dany wyrób rzeczywiście ulega rozpadowi do wody, dwutlenku węgla i biomasy, w określonych warunkach i ramach czasowych.
- b. Zrozumienie mechanizmów degradacji – podczas badań laboratoryjnych możliwa jest identyfikacja konkretnych mechanizmów degradacji i określenia momentów, w których do nich dochodzi, np. hydrolizy, utleniania czy degradacji mechanicznej.
- c. Przeprowadzenie badań przyspieszonego starzenia środowiskowego – badania prowadzone są w celu poznania, jak będzie zachowywał się dany materiał w długim okresie użytkowania, co pozwala na ocenę przewidywanego czasu życia wyrobu oraz jego trwałości. Dzięki zastosowaniu podwyższonych parametrów procesu, w porównaniu do parametrów środowiskowych w których materiał będzie funkcjonował, badanie jest prowadzone w dużo krótszym czasie, niż rzeczywista degradacja materiału.
- d. Ocenę wpływu procesu na środowisko – podczas badań laboratoryjnych możliwa jest ocena produktów procesu degradacji pod kątem identyfikacji chemicznej oraz ich szkodliwości dla środowiska naturalnego.

Poniżej przedstawione zostały główne metody służące do oceny degradacji polimerów w warunkach laboratoryjnych, zgodnie z obowiązującymi normami.

- I. Metody starzeniowe w podwyższonej temperaturze
 - a. Starzenie termiczne – metoda polegająca na działaniu, na materiał polimerowy, podwyższonej temperatury przez długi czas. Badanie pozwala na ocenę stabilności termicznej wyrobu oraz umożliwia przewidzieć jego żywotność w środowisku o podwyższonej temperaturze. Procedurę badawczą procesu określa norma PN-EN ISO 9142:2003 - Tworzywa sztuczne —

Oznaczanie zmian właściwości mechanicznych pod wpływem przyspieszonego starzenia cieplnego oraz norma PN-EN ISO 2578:1996 - Tworzywa sztuczne — Oznaczanie odporności na długotrwałe starzenie termiczne.

- b. Termograwimetria (TG, ang. thermogravimetry) – metoda polegająca na pomiarze zmiany masy próbki badanego polimeru w funkcji czasu. W trakcie badania dochodzi do podgrzewania próbki w kontrolowany sposób, podczas czego rejestrowane są zmiany masy, świadczące o rozkładzie materiału bądź ubytku. Normą opisującą tę metodę jest PN-EN ISO 11358:2004 - Tworzywa sztuczne – Termograwimetria (TG) polimerów – zasady ogólne.
- c. Metody fotodegradacji (degradacja UV) - Ekspozycja na promieniowanie UV – metoda polega na działaniu na próbkę promieniowania z zakresu nadfioletu. Wykorzystywane są do tego lampy ksenonowe (symulacja pełnego zakresu światła słonecznego) lub fluorescencyjne (symulacja tylko zakresu nadfioletu). Badanie pomaga ocenić fotodegradację polimeru, czyli jego rozpad pod wpływem działania promieniowania z zakresu UV-Vis (światło z zakresu nadfioletu i widzialnego). Procedurę badawczą procesu określają normy PN-EN ISO 4892-2:2013 - Tworzywa sztuczne — Metody ekspozycji laboratoryjnej na promieniowanie źródeł światła — Część 2: Lampy ksenonowe łukowe oraz PN-EN ISO 4892-3:2016 - Tworzywa sztuczne — Metody ekspozycji laboratoryjnej na promieniowanie źródeł światła — Część 3: Lampy fluorescencyjne UV.

II. Metody badania hydrolizy (degradacji wodnej)

- a. Degradacja hydrolityczna – metoda badania polega na działaniu na materiał polimerowy wody lub roztworów wodnych, o określonym pH, w wyniku czego dochodzi do hydrolizy wiązań w łańcuchach polimeru, głównie estrowych i amidowych. Badania mają za zadanie symulować długotrwałe narażenie polimeru na wilgoć i zanurzenie w wodzie. Normą stosowaną do tego typu analiz jest PN-EN ISO 62:2000 – Tworzywa sztuczne - Oznaczanie chłonności wody (Norma międzynarodowa ISO 62:2008) Opisuje ona również procedurę określania właściwości absorpcyjnych i adsorpcyjnych materiałów polimerowych.
- b. Biodegradacja w wodzie – metoda służąca do oceny biodegradacji materiału polimerowego w środowisku wodnym, poprzez monitorowanie ilości

wydzielanego dwutlenku węgla. Ilość wydzielonego CO₂ świadczy o aktywności mikroorganizmów obecnych podczas procesu. Badanie prowadzone jest na podstawie normy PN-EN ISO 14852:2021-12 - Oznaczanie całkowitej biodegradacji tlenowej materiałów polimerowych w środowisku wodnym -- Metoda analizy wydzielanego ditlenku węgla. Zgodnie z normą, badany materiał, w warunkach laboratoryjnych, poddany jest działaniu mikroorganizmów z czynnego osadu w warunkach tlenowych. Opisana w normie metoda badawcza ma na celu określenie zdolności materiałów do biodegradacji i oszacowanie ich potencjalnej podatności na biodegradację.

III. Badania biodegradacji w glebie i kompostowniach

- a. Biodegradacja w glebie – metoda polega na pomiarze całkowitej biodegradacji tlenowej materiałów polimerowych w glebie, poprzez pomiar zapotrzebowania tlenu w respiratorze bądź ilości wydzielonego dwutlenku węgla. Stosowana jest do określenia stopnia biodegradacji materiału poprzez regulowanie wilgotności stosowanej gleby. W zależności od poziomu przystosowania gleby, możliwe jest symulowanie degradacji w warunkach naturalnych (gleba nieprzystosowana), bądź badanie potencjalnej zdolności materiałów polimerowych do biodegradacji (gleba przystosowana). Badania prowadzone są na podstawie normy PN-EN ISO 17556:2019-07 - Tworzywa sztuczne - Oznaczanie całkowitej biodegradacji tlenowej materiałów polimerowych w glebie za pomocą pomiaru zapotrzebowania tlenu w respirometrze lub ilości wydzielonego ditlenku węgla.
- b. Kompostowanie przemysłowe – metoda opiera się na symulacji warunków kompostowania przemysłowego, podczas którego materiał polimerowy poddawany jest działaniu mikroorganizmów w kontrolowanych warunkach temperatury i wilgotności. Pomiaru stopnia degradacji tlenowej dokonuje się na podstawie analizy ilości wydzielonego dwutlenku węgla, który jest wskaźnikiem tempa rozkładu materiału polimerowego, i fizycznego rozpadu badanego materiału. Badanie prowadzone jest zgodnie z normą PN-EN 13432:2002 - Opakowania - Wymagania dotyczące opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie i biodegradację - Program badań i kryteria oceny do ostatecznej akceptacji opakowań. Powyższa norma służy nie tylko do określania czy materiał jest biodegradowalny, czy nie, ale również do:

badania stopnia rozpadu materiału do dwutlenku węgla, wody i biomasy; sprawdzenia czy materiał ulega rozpadowi w kontrolowanych warunkach kompostowania i nie pozostawia dużych fragmentów (w ciągu 12 tygodni, materiał biodegradowalny, powinien rozpaść się na fragmenty nie większe niż 2 mm); oceny toksyczności powstających produktów na środowisko naturalne; wpływu materiału kompostowanego na jakość kompostu.

- IV. Badanie utleniania – Oksydacyjna stabilność termiczna – metoda polegająca na ocenie wpływu tlenu na materiały polimerowe w podwyższonej temperaturze, co prowadzi do ich utleniania i rozpadu wiązań chemicznych łańcucha polimeru. Na podstawie wyników badań określana jest odporność polimeru na działanie tlenu oraz prowadzona jest identyfikacja produktów utleniania. Badanie prowadzone jest zgodnie z normą PN-EN ISO 11357-6:2013-06 - Tworzywa sztuczne -- Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) -- Część 6: Oznaczanie czasu indukcji utleniania (OIT izotermiczny) oraz temperatury indukcji utleniania (OIT dynamiczny). Powyższa norma zakłada wykorzystanie różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) do określenia czasu indukcji (isothermal OIT, ang. oxidation induction time) i temperatury indukcji utleniania (dynamic OIT, ang. oxidation induction temperature). Czas indukcji utleniania, to czas jaki jest potrzebny do rozpoczęcia procesu utleniania polimeru, w stałej temperaturze. Natomiast temperatura indukcji utleniania określa wartości temperatury, przy jakiej polimer ulega procesowi utleniania, w wyniku stopniowego ogrzewania.

5. Metody instrumentalne oceny efektów degradacji

5.1. Ocena ubytku masy

Ubytek masy podczas degradacji polega na zmniejszeniu masy tworzywa polimerowego w wyniku działania różnych procesów degradacji. Jest to kluczowy wskaźnik oceny degradacji, który umożliwia monitorowanie procesu w czasie, w celu zrozumienia w jaki sposób następuje proces degradacji oraz jak szybko on zachodzi. Materiały polimerowe wykazują dwa typy degradacji, erozję masową i powierzchniową. Dodatkowo, dzięki stosowanym modelom matematycznym, możliwe jest wyznaczenie kinetyki procesu, w zależności od rodzaju degradacji. Kinetyka procesu pozwala przewidzieć zachowanie materiału w różnych warunkach oraz określić tempo i ostateczny rozpad tworzywa.

5.1.1. Erozja powierzchniowa

Proces degradacji zachodzi głównie na powierzchni materiału polimerowego, a jego masa nie zmienia się równocześnie. Przebiega w sposób stopniowy, rozpoczyna się od zewnętrznych warstw i w miarę postępu procesu, degradacji zaczynają ulegać wewnętrzne warstwy materiału. Zakładając, że erozja powierzchniowa charakteryzuje się liniowym ubytkiem masy w czasie, jej szybkość może zostać wyznaczona zgodnie z poniższym modelem matematycznym:

$$\frac{dM(t)}{dt} = -kA(t) \quad (2)$$

gdzie: M – masa materiału w czasie t ; t – czas; k – stała szybkości reakcji erozji; A – powierzchnia materiału w danym momencie.

Wraz z postępem degradacji powierzchnia degradowanego materiału ulega zmniejszeniu. Zakładając, że powierzchnia maleje w sposób liniowy w czasie, można ją wyrazić wzorem:

$$A(t) = A_0 - \alpha t \quad (3)$$

gdzie: A_0 – początkowa powierzchnia materiału; α – szybkość zmiany powierzchni materiału w jednostce czasu.

Dodatkowo ubytek masy można przedstawić również w funkcji czasu, zgodnie ze wzorem:

$$M(t) = M_0 - \frac{k}{\alpha} t \quad (4)$$

gdzie: M_0 to początkowa masa badanego materiału.

5.1.2. Erozja masowa

Podczas degradacji masowej, dochodzi do równomiernego procesu w całej objętości materiału. Czynniki degradujące wnikają w strukturę tworzywa, rozpoczynając degradację na powierzchni, jak i jego wnętrzu. W początkowym etapie zmiany masy mogą nie być widoczne, jednakże, gdy struktura polimeru zostanie dostatecznie osłabiona, masa polimeru zaczyna gwałtownie spadać. Kluczową rolę podczas erozji masowej, odgrywa transport czynników powodujących degradację. Zatem, modele matematyczne prócz szybkości ubytku masy, zmiany objętości próbki w funkcji czasu oraz ubytku masy w funkcji czasu, powinny zakładać prędkość dyfuzji czynnika degradacyjnego. W wyniku erozji masowej, degradacji ulega materiał w całej swojej objętości, więc w obliczeniach powinna zostać

uwzględniona objętość degradowanego materiału, w przeciwieństwie do erozji powierzchniowej, gdzie do analizy wykorzystuje się powierzchnię materiału. Zakładając, że proces degradacji jest liniowy, powyższe parametry można przedstawić za pomocą następujących modeli matematycznych.

Szybkość ubytku masy

$$\frac{dM(t)}{dt} = -kV(t) \quad (5)$$

gdzie: $M(t)$ – masa materiału w czasie t ; k – stała szybkości reakcji; $V(t)$ – objętość próbki w czasie.

Objętość próbki w funkcji czasu

$$V(t) = V_0 - \alpha t \quad (6)$$

gdzie: V_0 – początkowa objętość próbki; β – szybkość zmiany objętości w czasie.

Ubytek masy w funkcji czasu

$$M(t) = M_0 - \frac{k}{\beta} t \quad (7)$$

gdzie: M_0 – początkowa masa próbki.

Dyfuzja czynnika degradacyjnego

$$\frac{dC}{dt} = D \cdot \frac{d^2C}{dx^2} \quad (8)$$

gdzie: C – stężenie czynnika degradacyjnego; D – współczynnik dyfuzji; x – odległość od powierzchni próbki.

Degradacja polimerów, zarówno w przypadku erozji masowej, jak i powierzchniowej, opisywana jest jako funkcja pierwszego rzędu, szybkość procesu jest proporcjonalna do pozostałej masy, i obliczana zgodnie ze wzorem:

$$\frac{dM(t)}{dt} = -kM(t) \quad (9)$$

gdzie: $M(t)$ – masa próbki w czasie; t – czas; k – stała szybkości degradacji.

Wykorzystując powyższy model, można wyznaczyć stopień ubytku masy polimeru:

$$M(t) = M_0 \cdot e^{-kt} \quad (10)$$

gdzie: M_0 – początkowa masa próbki.

5.2. Ocena zmiany masy cząsteczkowej

Wyznaczanie masy cząsteczkowej polimerów jest istotne z punktu widzenia ich właściwości mechanicznych i termicznych, a także możliwości ich przetwarzania. Polimery charakteryzują się rozkładem masy cząsteczkowej, co oznacza, że zbudowane są z cząsteczek o różnych długościach łańcuchów. W związku z tym, z punktu widzenia badawczego i przemysłowego, istotne jest wyznaczenie ich średniej masy cząsteczkowej, ale i rozkładu mas cząsteczkowych tzw. dyspersji [161].

Do badania masy cząsteczkowej polimerów, wykorzystuje się kilka analitycznych technik instrumentalnych, takich jak chromatografia żelowa [162], osmometria [163], metody opierające się na rozpraszaniu światła (statyczne i dynamiczne rozpraszanie światła) [164, 165], spektrometria mas [166], oraz wiskozymetria [167].

5.2.1. Chromatografia żelowa (GPC)

Jedną z najczęściej stosowanych metod do wyznaczenia rozkładu masy cząsteczkowej jest chromatografia żelowa (GPC, ang. Gel Permeation Chromatography), zwana również chromatografią wykluczenia wielkościowego. Polega ona na rozpuszczeniu próbki polimeru w odpowiednim rozpuszczalniku, a następnie wprowadzeniu jej do kolumny chromatograficznej wypełnionej porowatym żelem. W kolumnie następuje rozdzielenie cząsteczek polimeru według rozmiaru. Pomiar mas dokonywany jest poprzez pomiar czasu w jakim cząsteczki przechodzą przez kolumnę chromatograficzną. Większe cząsteczki będą szybciej przechodziły przez kolumnę, w przeciwieństwie do mniejszych, które mogą penetrować pory żelu w kolumnie. Wyniki badania przedstawiane są w formie chromatogramu, na podstawie którego wyznaczana jest średnia masa cząsteczkowa polimeru oraz rozkład jego masy. Analiza GPC umożliwia wyznaczenie pełnego rozkładu masy cząsteczkowej polimeru i umożliwia dokładną analizę próbek o dużej różnorodności wielkości cząsteczek. Jest to jednak metoda wymagająca zastosowania odpowiedniego rozpuszczalnika, w zależności od rodzaju polimeru, a kalibracja wykonywana jest przy pomocy polimerów wzorcowych o dużej masie cząsteczkowej.

5.2.2. Osmometria

Osmometria jest metodą stosowaną do wyznaczenia liczbowej średniej masy cząsteczkowej. Polega ona na pomiarze ciśnienia osmotycznego roztworu badanego

polimeru, na które wpływ mają stężenie i liczba cząsteczek w roztworze. Wraz ze wzrostem liczby cząsteczek w roztworze, rośnie wartość ciśnienia osmotycznego. Na podstawie wartości ciśnienia osmotycznego wyznaczana jest liczba cząsteczek polimeru, a następnie ich średnia liczbowa masa cząsteczkowa. Ze względu na niską czułość tej metody na większe cząsteczki, osmometria stosowana jest głównie przy pomiarze mas molowych w niższych zakresach, poniżej 100 000 g/mol.

5.2.3. Metody opierające się na rozpraszaniu światła

5.2.3.1. Statyczne rozpraszanie światła (SLS)

Statyczne rozpraszanie światła (SLS, ang. Static Light Scattering) polega na pomiarze intensywności rozproszonego światła w roztworze polimeru. Metoda ta oparta jest na teorii Rayleigha, która mówi, że masa cząsteczkowa polimeru zależy od intensywności rozproszonego światła i kąta obserwacji. Na podstawie pomiarów możliwe jest wyznaczenie średniej wagowej masy cząsteczkowej oraz współczynnika rozproszenia światła. Statyczne rozpraszanie światła jest dość szybką i prostą metodą, wykorzystywaną głównie do badania polimerów o dużych makrocząsteczkach.

5.2.3.2. Dynamiczne rozpraszanie światła (DLS)

Metoda dynamicznego rozpraszania światła (DLS, ang. Dynamic Light Scattering) polega na pomiarze fluktuacji intensywności rozproszonego światła w czasie. Za pomocą tej metody wyznaczana jest hydrodynamiczna wielkość cząsteczek polimeru, co jest częściowo powiązane z masą cząsteczkową. Stosuje się ją głównie przy polimerach rozpuszczalnych w wodzie i układów koloidalnych.

5.2.3.3. Spektrometria mas (MALDI-TOF)

Spektrometria mas z desorpcją/ionizacją laserową (MALDI-TOF, ang. Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization - Time of Flight) wspomaganą matrycą w „czasie przelotu” (*ang. time of flight*) jest jedną z bardziej zaawansowanych technik do pomiaru masy cząsteczkowej polimerów. Metoda ta polega na wymieszaniu polimeru z odpowiednią matrycą, a następnie poddaniu próbki działaniu lasera, w wyniku czego dochodzi do jonizacji cząstek polimeru. Jony polimeru przyspieszane są w polu elektrycznym, a następnie, na podstawie czasu ich przelotu, wyznaczana jest masa cząsteczkowa polimeru.

5.2.3.4. Wiskozymetria

Jedną z najprostszych i często stosowanych metod wyznaczania średniej liczbowej masy cząsteczkowej jest metoda wiskozymetryczna. Polega ona na wyznaczeniu lepkości

roztworu polimeru w rozpuszczalniku, a następnie średniej liczbowej masy cząsteczkowej przy wykorzystaniu równania Mark-Houwinka-Sakurady (MSH) [168, 169].

$$[\eta] = K \cdot M_w^a \quad (11)$$

gdzie: $[\eta]$ to lepkość; M_w to średni ciężar cząsteczkowy; K i a są to stałe charakterystyczne dla danego polimeru i rozpuszczalnika.

Metoda wiskozymetryczna polega na pomiarze lepkości roztworu polimeru o znanym stężeniu. Pomiar lepkości wykonywany jest poprzez pomiar czasu przepływu roztworu polimeru przez kapilarę wiskozymetru. W celu wyznaczenia średniej liczbowej masy cząsteczkowej, na podstawie metody wiskozymetrycznej, konieczne jest wyznaczenie dodatkowo lepkości względnej, specyficznej oraz istotnej, która jest najbardziej istotna do wyznaczenia masy cząsteczkowej.

Lepkość względna (η_r) wyznaczana jest jako stosunek czasu przepływu polimeru (t) do czasu przepływu czystego rozpuszczalnika (t_0) przez kapilarę wiskozymetru, zgodnie ze wzorem:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (12)$$

Następnie wyznaczana jest lepkość specyficzna opisująca zmianę lepkości roztworu polimeru w porównaniu do czystego rozpuszczalnika. Lepkość specyficzna (η_{sp}), jest różnicą lepkości względnej (η_r) i 1, zgodnie ze wzorem:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (13)$$

Lepkość istotna $[\eta]$ opisuje wpływ masy cząsteczkowej polimeru na lepkość jego roztworu. Wyznaczana jest poprzez ekstrapolację zależności lepkości specyficznej (η_{sp}) do stężenia polimeru (c) do zera, zgodnie z poniższym wzorem:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (14)$$

Dzięki powyższym obliczeniom, możliwe jest wyznaczenie średniej liczbowej masy cząsteczkowej polimeru, poprzez odpowiednie przekształcenie wzoru Mark-Houwinka-Sakuraby.

5.3. Skaningowa kalorymetria różnicowa DSC

Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC, *ang. Differential Scanning Calorimetry*) jest techniką wykorzystywaną do analizy właściwości termicznych polimerów, głównie

temperatur przejść fazowych. Metoda DSC jest wykorzystywana do badania przemian fizycznych zachodzących w polimerach termoplastycznych, tj. przemiany szkliste, topnienie i krystalizacja.

Skaningowa kalorymetria różnicowa polega na pomiarze różnicy ciepła dostarczanego do próbki materiału (Φ_S) oraz próbki odniesienia (Φ_R) w funkcji temperatury, podczas kontrolowanego ogrzewania lub chłodzenia [170-172].

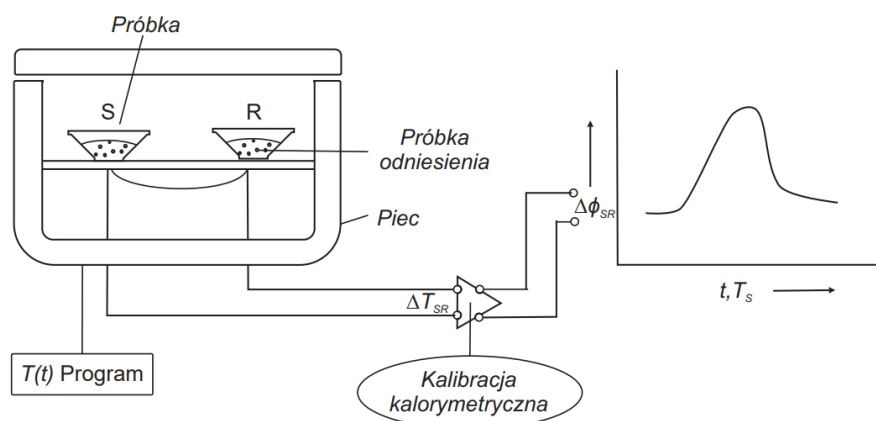
$$\Delta\Phi_{SR} = \Phi_S - \Phi_R \quad (15)$$

gdzie: $\Delta\Phi_{SR}$ – różnica przepływu strumieni cieplnych, Φ_S – wartość strumienia ciepła pomiędzy badaną próbką, a piecem, Φ_R – wartość strumienia ciepła pomiędzy próbką odniesienia, a piecem.

Do pomiaru właściwości termicznych polimerów najczęściej stosowany jest Skaningowy kalorymetr różnicowy typu przepływowego. Wyróżniamy trzy rodzaje kalorymetrów strumienia ciepła, tj. system pomiarowy typu dyskowego, wieżyczkowy system pomiarowy oraz cylindryczny system pomiarowy. Jednakże, zasada działania wszystkich urządzeń jest taka sama (Rysunek 13). Badana próbka i próbka odniesienia umieszczane są w tym samym piecu, do którego doprowadzane jest ciepło w odpowiedniej ilości i odpowiednich ramach czasowych. Do przygotowania próbek, wykorzystuje się jednakowe, pod względem pojemności i materiału z jakiego są zbudowane, naczynka pomiarowe zwane tyglami. W jednym naczynku umieszczana jest próbka, natomiast tygiel referencyjny pozostaje pusty. Temperatura dostarczana do pieca regulowana jest niezależnie od zmian właściwości próbek w trakcie pomiaru. Wartość strumienia ciepła w trakcie pomiaru mierzona jest jako różnica temperatur między badaną próbką, a próbką referencyjną [171, 172].

$$\Delta T_{SR} = T_S - T_R \quad (16)$$

gdzie: ΔT_{SR} to różnica temperatur między próbką badaną, a próbką referencyjną; T_S to temperatura próbki badanej; T_R to temperatura próbki referencyjnej.



Rysunek 13. Schemat metody pomiaru przy wykorzystaniu różnicowego kalorymetru skaningowego typu hf-DSC [172].

W trakcie pomiaru do obu próbek dostarczana jest taka sama ilość ciepła, a różnica temperatur wynosi zero. Ten stan ulega zmianie, gdy w badanym materiale zaczyna dochodzić do przemian termicznych, które zakłócają stan równowagi termodynamicznej układu, co prowadzi do asymetrii cieplnej związanej z różnicą pojemności cieplnej obu próbek. Wówczas, w pomiarze DSC występuje różnica temperatur $\Delta T_{SR} \neq 0$, która jest proporcjonalna do strumieni cieplnych badanej próbki i próbki odniesienia i może być określona zgodnie ze wzorem [171, 172]:

$$\Delta\Phi_{SR} = -k' \cdot \Delta T_{SR} \quad (17)$$

gdzie: $\Delta\Phi_{SR}$ to różnica w przepływie ciepła strumieni cieplnych; k' to stała proporcjonalności w funkcji temperatury o charakterze odwrotności oporu cieplnego; ΔT_{SR} to różnica temperatur między próbkami.

Technika DSC służy do obrazowania zależności mierzonej różnicy strumieni cieplnych od czasu bądź temperatury w postaci krzywej DSC, zwanej termogramem. W zależności od przemian zachodzących w badanych materiałach, na termogramach możemy obserwować zmiany pochodzące od przemian egzo- i endotermicznych [173, 174]. Przemiany egzotermiczne są przemianami, podczas których następuje wydzielenie ciepła do otoczenia przez badany materiał, co skutkuje wzrostem strumienia ciepła w kierunku próbki. Natomiast przemiany endotermiczne wymagają dostarczenia większej ilości ciepła, które jest pochłaniane przez badany materiał i widoczne jako obniżenie strumienia ciepła [170].

Metoda skaningowej kalorymetrii różnicowej może służyć również do wyznaczania stopnia krystaliczności polimerów. Ze względu na to, iż polimer podczas badania ulega

zimnej krystalizacji i topnieniu, wyznaczając wartości ciepła potrzebnego do zajścia tych procesów, możemy obliczyć stopień krystaliczności zgodnie ze wzorem:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{m,100\%}} \cdot 100\% \quad (18)$$

gdzie: ΔH_m to wyznaczona z termogramu zmiana entalpii podczas topnienia próbki, J/g; ΔH_{cc} to wyznaczona z termogramu zmiana entalpii przy zimnej krystalizacji próbki, J/g; $\Delta H_{m,100\%}$ to zmiana entalpii przy topnieniu polimeru całkowicie krystalicznego.

5.4. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR, ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy) jest jedną z technik analitycznych, służącą do badania budowy chemicznej materiałów. Metoda to opiera się na właściwościach absorpcyjnych substancji w zakresie promieniowania podczerwonego i analizie absorpcji tego promieniowania przez różne grupy funkcyjne cząsteczek badanych materiałów. FTIR jest szeroko stosowany w badaniach laboratoryjnych, ze względu na to, że umożliwia uzyskanie informacji o strukturze cząsteczkowej oraz interakcjach międzycząsteczkowych substancji.

Zasada działania FTIR polega na wykrywaniu natężenia zmian promieniowania podczerwonego po przejściu przez próbkę materiału. W zależności od typów wiązań w cząsteczkach, promieniowanie wchodzi w interakcję z drganiami występującymi w cząsteczkach i powoduje ich absorbcję na różnych częstotliwościach. Do badania wykorzystywana jest środkowa część promieniowania podczerwonego w zakresie liczb falowych $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Podczas zachodzącej interakcji próbki z promieniowaniem podczerwonym, grupy chemiczne absorbują jedynie część promieniowania podczerwonego, jakim są fotony, które powinny spełniać poniższą zależność [175]:

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (19)$$

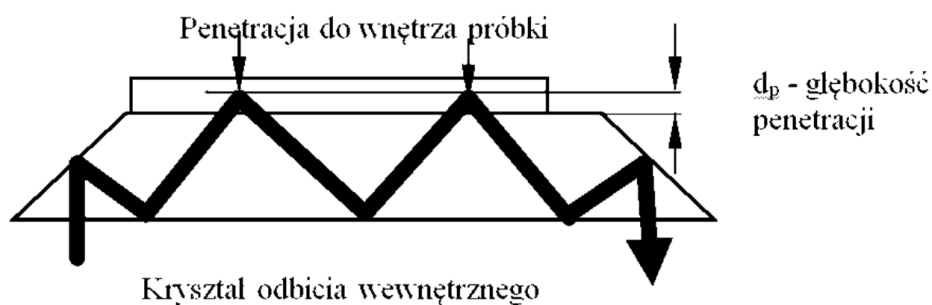
gdzie: ΔE – różnica energii pomiędzy poziomami energetycznymi; h – stała Plancka, ν – częstość drgań; c – prędkość światła.

Istotnym elementem aparatury FTIR jest interferometr Michelsona, którego zadaniem jest przekształcenie odbieranego sygnału w funkcję czasu, a następnie przy użyciu transformacji Fouriera, przekształca te dane w widmo w funkcji ich częstotliwości.

Widma substancji stałych i cieczy nazywane są widmami oscylacyjnymi [176]. Mimo iż podczas absorbcji promieniowania występują również przemiany energii rotacyjnej

cząsteczek, to jednak przez silne oddziaływania międzycząsteczkowe są one ograniczone i prowadzą jedynie do poszerzenia pasm absorpcyjnych. Energia oscylacyjna cząsteczek jest zdecydowanie wyższa niż energia rotacyjna i ma największy wpływ na charakter widm FTIR. Drgania oscylacyjne możemy podzielić na dwa rodzaje, rozciągające i deformacyjne [176]. Drgania rozciągające następują w wyniku zmiany długości wiązań chemicznych cząsteczek i uwidaczniają się przy wyższych wartościach liczb falowych. Z kolei drgania deformacyjne, związane są ze zmianą kąta pomiędzy wiązaniami atomów i pojawiają się przy niższych wartościach liczb falowych. W zależności od budowy chemicznej badanych materiałów uzyskujemy spektrogramy o różnej ilości i lokalizacji pasm absorpcyjnych [177].

W zależności od rodzaju próbki, jej stanu skupienia i oczekiwanych rezultatów, wyróżniamy różne metody analizy próbek, tj. transmisji [178], odbicia całkowitego (ATR) [179], odbicia rozproszonego (DRIFTS) [180], spektroskopia w podczerwieni z odbiciem sferycznym (RAS) [181], spektroskopia fotoakustyczna (PAS) [182]. Do badania substancji polimerowych, najczęściej wykorzystywane są metody transmisyjna i odbicia całkowitego osłabionego. Metoda transmisyjna stosowana jest w przypadku materiałów w formie cienkich warstw np. cienkie folie polimerowe bądź próbek w stanie ciekłym. Polega ona na przejściu promieniowania podczerwonego przez próbkę, a następnie pomiarze różnicy w natężeniu światła po przejściu przez badany materiał. Z kolei metoda FTIR – ATR wykorzystuje do pomiaru kryształy o wysokiej refrakcji. Promieniowanie podczerwone kierowane jest na powierzchnię próbki, umieszczoną na kryształ, a następnie ulega ono całkowitemu odbiciu (Rysunek 14). W metodzie tej dokonywany jest pomiar intensywności odbitego promieniowania, które jest częściowo osłabione w wyniku interakcji z materiałem [175]. Metoda FTIR – ATR wykorzystywana jest do badania materiałów w stanie stałym, ciekłym bądź past, bez konieczności specjalnego przygotowywania próbek. Mimo iż, jest to metoda do badania głównie powierzchni materiałów, to jednak przez odpowiednie sproszkowanie próbki, możliwa jest również analiza ich struktury wewnętrznej.



Rysunek 14. Schemat wielokrotnego całkowitego odbicia promieni w badanym materiale [175].

5.5. Szerokokątowa dyfrakcja rentgenowska (WAXD)

Szerokokątowa dyfrakcja rentgenowska (WAXD, ang. Wide-Angle X-ray Diffraction) jest jedną z technik analitycznych służących do badania struktury materiałów krystalicznych i semikrystalicznych na poziomie atomowym. Podczas badania próbka naświetlana jest przez promieniowanie rentgenowskie, które odbija się od płaszczyzn krystalicznych, następnie zbierane jest przez detektory, a wynik prezentowany jest w formie krzywych dyfrakcyjnych.

Technika WAXD opiera się na działaniu promieniowania X, odkrytego przez Wilhelma Konrada Röntgena w 1895 roku [183]. Dzięki temu odkryciu, Max von Laue, w 1912 roku, sformułował postulat dotyczący tego, iż sieci krystaliczne mogą działać jako siatka dyfrakcyjna dla promieni rentgenowskich. Związane jest to z faktem, iż długość fali elektromagnetycznej jest porównywalna do odległości między węzłami sieci krystalicznej. Stwierdzenie to zostało potwierdzone przez angielskich fizyków Williama H. Bragga i syna, który na początku XX wieku badał zjawisko dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na kryształach chlorku sodu [184]. Na podstawie swoich obserwacji, sformułował on prawo mówiące o tym, że aby nastąpiło zjawisko dyfrakcji i wzmocnienie fali, fala promieniowania elektromagnetycznego powinna padać pod określonym kątem θ (Rysunek 15). Prawo Braggów zostało przedstawione za pomocą równania:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (20)$$

gdzie: n – rząd ugięcia; λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego; θ – kąt odbicia (między wiązką promieni pierwotnych, a płaszczyzną kryształu); d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa, na których zachodzi rozproszenie wiązki.

odpowiadających ugięciu promieniowania rentgenowskiego na obszarach krystalicznych i amorficznych. Podstawą metody Hindeleha-Johnsona są modele matematyczne bazujące na krzywych Gaussa i Lorentza oraz krzywych logarytmiczno-normalnych. Zgodnie z tą metodą, stopień krystaliczności można wyznaczyć za pomocą poniższego wzoru:

$$x_k = \frac{A_k}{A_k + A_a} \quad (21)$$

gdzie: x_k – stopień krystaliczności; A_k – suma pól powierzchni pod krzywymi krystalicznymi; A_a – suma pól powierzchni pod krzywymi amorficznymi.

Poza tym, stosując analizę numeryczną widm, możliwe jest oszacowanie wielkości obszarów krystalicznych w kierunku prostopadłym do płaszczyzny hkl, zgodnie ze wzorem Scherrera [187, 188]:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (22)$$

gdzie: L_{hkl} – średnia wielkość obszarów krystalicznych w kierunku prostopadłym do płaszczyzn hkl; K – stała Scherrera; λ – długość fali promieniowania; B – szerokość połowkowa piku dyfrakcyjnego dla płaszczyzn hkl; θ – kąt odbicia dla płaszczyzn hkl.

Korzystając z prawa Bragga, opisującego zjawisko dyfrakcji promieni rentgenowskich na płaszczyznach atomowych w kryształach, możliwe jest również wyznaczenie odległości międzypłaszczyznowej (odległość Braggowska), zgodnie ze wzorem:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (23)$$

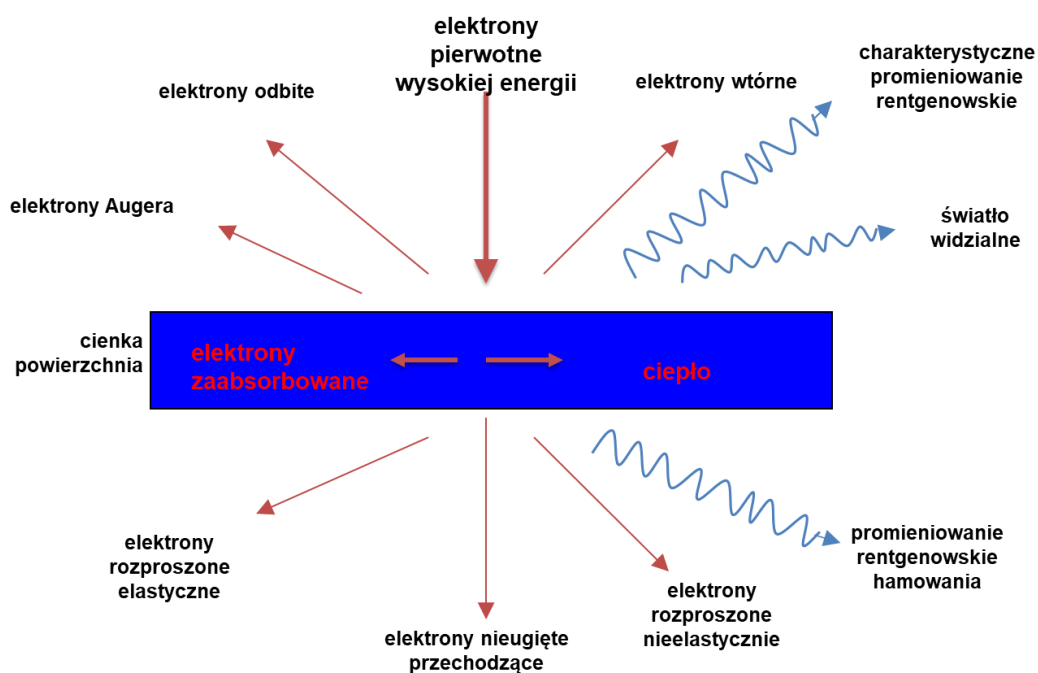
gdzie: n to rząd dyfrakcji; λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego; d – odległość Braggowska (odległość międzypłaszczyznowa); θ – kąt Bragga (kąt dyfrakcji).

5.6. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM, ang. Scanning Electron Microscopy) jest jedną z najpopularniejszych metod obrazowania stosowanych w wielu badaniach naukowych. Technika SEM dzięki zastosowaniu wiązki elektronów, zamiast światła, umożliwia uzyskanie obrazów powierzchni badanych materiałów z bardzo wysoką rozdzielczością oraz znacznie większym powiększeniem i dokładnością, niż przy korzystaniu z tradycyjnych mikroskopów optycznych [189].

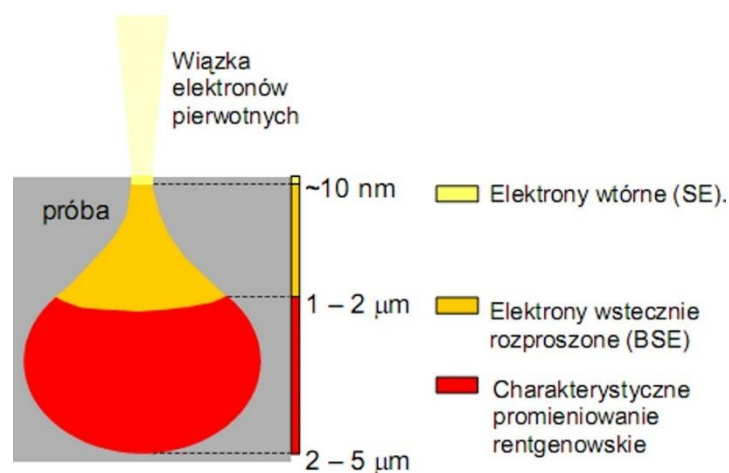
Badanie SEM polega na wygenerowaniu wiązki elektronów w źródle elektronów, a następnie skupienie jej i przyspieszenie przez zestaw soczewek elektromagnetycznych.

Wiązka elektronów skanuje powierzchnię badanego materiału, powodując emisję elektronów o różnych energiach oraz emisję promieniowania elektromagnetycznego (Rysunek 16). Powstające w trakcie badania elektrony, wtórne i wstecznie rozporoszone, oraz promieniowanie elektromagnetyczne, głównie rentgenowskie, odbierane są przez odpowiednie detektory [190, 191]. Odbierany przez detektory sygnał, synchronizowany jest z wiązką elektronów pierwotnych, dzięki czemu możemy uzyskać obraz badanej próbki.



Rysunek 16. Schemat oddziaływania wiązki elektronów z powierzchnią badanego materiału. Opracowanie własne na podstawie [192].

W zależności od rodzaju emitowanego promieniowania dochodzi do penetracji próbki na różnej głębokości (Rysunek 17). Im wyższa wartość napięcia przyspieszającego, tym głębokość i objętość obszarów emisji jest większa. Dodatkowo wraz ze wzrostem napięcia rośnie średnica badanego obszaru, która może być kilkukrotnie większa od średnicy wiązki promieniowania.



Rysunek 17. Schemat rozkładu emisji elektronów w próbce
Opracowanie własne na podstawie [192].

Dzięki swojej dużej dokładności pomiaru, technologia SEM umożliwia obrazowanie powierzchni materiałów z dużą głębią ostrości, co pozwala na dokładną analizę ich topografii i trójwymiarowej struktury. Dodatkowo dzięki zastosowaniu detektorów promieniowania rentgenowskiego, skaningowa mikroskopia elektronowa, pozwala na wykonywanie mikroanalizy chemicznej poprzez analizę punktową i mapowania składu chemicznego próbek.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

1. Cel i zakres badań

Głównym celem rozprawy doktorskiej jest określenie wpływu struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej na kinetykę procesu degradacji hydrolitycznej tworzywa włókien z PLA. Oprócz wyznaczenia parametrów kinetyki na podstawie zmian masy oraz lepkości właściwej przeprowadzono analizę zmian w czasie degradacji parametrów opisujących strukturę nadcząsteczkową PLA

Do realizacji postawionego celu, w eksperymencie wykorzystane zostały modelowe włókna PLA różniące się zarówno pod względem użytego polimeru (masa cząsteczkowa, zawartość izomeru D-laktydu), jak i zastosowanych warunków procesu ich wytwarzania (stopień rozciągu).

Ze względu na tak sprecyzowany cel główny pracy, zakres badań obejmować będzie:

- przeprowadzenie procesu degradacji hydrolitycznej różnych rodzajów włókien z PLA w założonych interwałach czasowych oraz mediach inkubacyjnych;
- analizę zmian struktury makro- i mikroskopowej produktów degradacji włókien z PLA
- ocena kinetyki degradacji w oparciu o pomiar ubytku masy;
- ocena kinetyki degradacji w oparciu o zmiany lepkości właściwej;
- przeprowadzenie badań zmian w budowie chemicznej włókien i struktury nadcząsteczkowej oraz produktów ich rozpadu przy użyciu metody FTIR;
- dokonanie analizy zmian struktury nadcząsteczkowej przy użyciu metody WAXD;
- określenie zmian właściwości termicznych zachodzących na poszczególnych etapach procesu degradacji hydrolitycznej przy użyciu metody DSC.

2. Hipotezy badawcze

W pracy założono dwie hipotezy badawcze:

1. Sposób oraz kinetyka degradacji włókien z PLA uzależnione są od struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej polimeru stanowiącego tworzywo włókien.
2. Proces degradacji hydrolitycznej w dużym stopniu uzależniony jest od warunków formowania włókien, a przede wszystkim struktury nadcząsteczkowej, wytworzonej na etapie zestalania i rozciągu włókien.

3. Materiał badawczy i metodyka badań

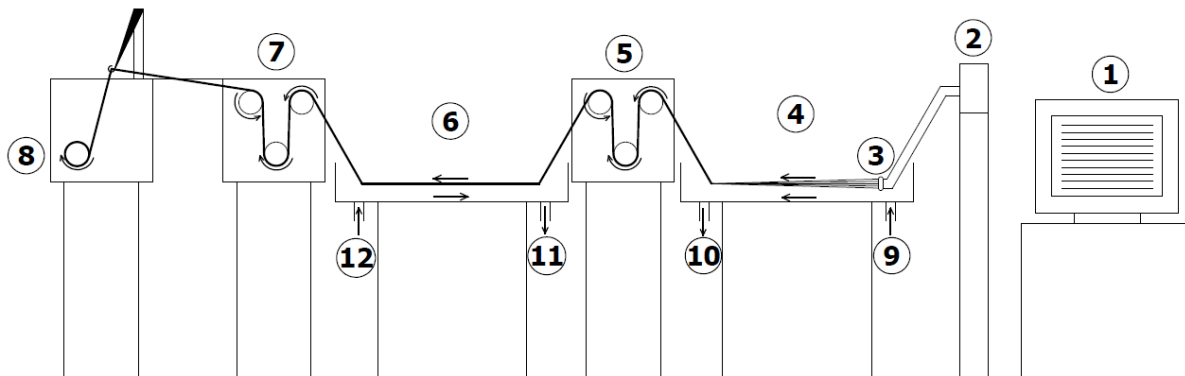
3.1. Materiał badawczy

Badanie wpływu struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej PLA wykorzystywanego do wytwarzania włókien, metodą z roztworu na mokro, na tempo degradacji hydrolytycznej, wspomaganej termicznie oraz zmiany struktury nadcząsteczkowej podczas tego procesu. Przedmiot badań wykonano z komercyjnie dostępnego polimeru, PLA INGEO™ (Nature Works LLC, Minnetonka, MN, USA). Główne parametry zastosowanych tworzyw polimerowych przedstawiono w Tabeli 1. W pracy zdecydowano się używać symboli próbek włókien PLAXX-DRYYY, gdzie XX oznacza zawartość izomeru D-laktydu w użytym poli(L-laktydzie), a YYY wartość całkowitego współczynnika wydłużenia włókien.

Tabela 1. Główne parametry polimerów zastosowanych do badań.

Próbka	Symbol PLA z NatureWorksLLC	Zawartość izomeru D-Laktydu (%)	M_w (kg/mol)	M_w/M_n
PLA12-DR400	INGEO™ 4060D	12	119	1,40
PLA12-DR600	INGEO™ 4060D	12	119	1,40
PLA2.5-DR450	INGEO™ 2002D	2,5	112,6	1,46
PLA2.5-DR550	INGEO™ 2002D	2,5	112,6	1,46
PLA1.4-DR500	INGEO™ 6201D	1,4	59,1	1,29
PLA1.4-DR650	INGEO™ 6201D	1,4	59,1	1,29

Włókna wykorzystane w eksperymencie, formowane były metodą przedzenia z roztworu na mokro, przy wykorzystaniu laboratoryjnego stanowiska technologicznego przedstawionego na rysunku 18. Do wytwarzania włókien użyto roztworów polimerów w chlorku metylenu. Dla PLA INGEO™ 4060D i INGEO™ 2002D przygotowano roztwór o stężeniu 24%, natomiast dla PLA INGEO™ 6201D przygotowano roztwór o stężeniu 29%. Do przedzenia włókien wykorzystano dyszę przędzalniczą o 250 otworach i średnicy otworów 0,8 mm. Prędkość podawania roztworu (V_0) wynosiła 2 m/min, proces koagulacji (zestalenie) prowadzony był w 10% roztworze etanolu w temperaturze 10 °C, natomiast proces plastyfikacji (rozciągu) zachodził w wodzie destylowanej w temperaturze 45 °C. Włókna po uformowaniu były płukane w wodzie destylowanej przez 24 godziny, w celu wypłukania pozostałości rozpuszczalnika ze struktury włókna.



Rysunek 18. Schemat urządzenia laboratoryjnego do formowania włókien z roztworu na mokro. 1) komputer sterujący; 2) zbiornik z roztworem przędzalniczym; 3) dysza przędzalnicza; 4) wanna z kąpielą koagulacyjną; 5) I zestaw galet odbierająco - rozciągających; 6) wanna z kąpielą plastyfikującą; 7) II zestaw galet odbierająco - rozciągających; 8) wałek odbierający; 9) doprowadzenie kąpieli koagulującej; 10) odprowadzenie kąpieli koagulującej; 11) odprowadzenie kąpieli koagulującej; 12) doprowadzenie kąpieli koagulującej.

W celu przeprowadzenia założonej analizy zmian struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej włókien z PLA w wyniku procesu degradacji hydrolitycznej, a także weryfikacji postawionej tezy, wykorzystano dwa rodzaje włókien z każdego polimeru, o minimalnej i maksymalnej do uzyskania wartości rozciągu (zapewnienie stabilności procesu i braku zrywów włókien elementarnych). Wykorzystanie włókien o skrajnych właściwościach fizykochemicznych pozwoliło na przeprowadzenie analizy porównawczej nie tylko dla różnej budowy samego polimeru, ale i również włókien odznaczających się różną strukturą i właściwościami. W Tabeli 2 przedstawiono parametry przędzenia badanych włókien, natomiast w Tabeli 3 przedstawiono ich właściwości fizykochemiczne.

Tabela 2. Parametry przędzenia włókien z różnych rodzajów PLA.

Próbka	V_0 (m/min)	V_1 (m/min)	V_2 (m/min)	Rozciąg	Napężenie wiązki włókien(cN)
PLA12-DR400	2,0	2,0	8,0	4,0	38
PLA12-DR600	2,0	2,0	11,8	6,0	1000
PLA2.5-DR450	2,0	2,0	9,0	4,5	255
PLA2.5-DR550	2,0	2,0	11,0	5,5	745
PLA1.4-DR500	2,0	2,0	10,0	5,0	34
PLA1.4-DR650	2,0	2,0	13,0	6,5	859

Tabela 3. Właściwości fizyko-chemiczne wytworzonych włókien z różnych rodzajów PLA.

Próbka	Rozciąg włókna (%)	Forma krystaliczna *	χ_c ** (%)	Masa liniowa (tex) ***	Wytrzymałość właściwa (cN/tex)	Wydłużenie względne przy zerwaniu (%)
PLA12-DR400	400	-	amorficzny	98,33 (1,85)	6,93 (5,88)	3,10 (30,69)
PLA12-DR600	600	α'	1,2	80,33 (0,90)	18,63 (4,39)	26,34 (2,78)
PLA2.5-DR450	450	α'	16,6	112,67 (1,09)	21,01 (4,73)	32,42 (3,97)
PLA2.5-DR550	550	α'	33,5	72,67 (0,79)	20,11 (4,70)	19,65 (4,32)
PLA1.4-DR500	500	α'	47,6	96,00 (1,04)	26,43 (5,76)	25,97 (4,50)
PLA1.4-DR650	650	α	53,8	68,33 (0,52)	24,84 (4,14)	20,15 (4,08)

*Parametr wyznaczony przy użyciu metody WAXD, **Wartość oszacowana przy użyciu metody DSC, ***W nawiasie przedstawiono współczynnik zmienności.

3.2. Metodyka badawcza

Ocena zmian strukturalnych włókien z PLA, poddanych procesowi degradacji hydrolytycznej w podwyższonej temperaturze, przeprowadzona została z użyciem metod analitycznych przywołanych w części teoretycznej niniejszej pracy doktorskiej. Wybór metod badawczych został tak dobrany, aby jak najdokładniej określić wpływ środowiska na zmiany budowy cząsteczkowej i nadcząsteczkowej badanego materiału. Oceniony został także wpływ struktury samego polimeru, użytego do formowania włókien, na kinetykę degradacji zarówno w zakresie budowy makroskopowej, cząsteczkowej i nadcząsteczkowej. Do analizy wykorzystano następujące techniki badawcze:

- skaningową mikroskopię elektronową,
- wiskozymetryczne określenie lepkości właściwej,
- spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera,
- skaningową kalorymetrię różnicową,
- szerokokątową dyfraktometrię rentgenowską.

Dodatkowo, w celu lepszego zobrazowania wpływu założonych warunków degradacji hydrolytycznej, pierwsze efekty degradacji przedstawiono w postaci dokumentacji fotograficznej, a także przeprowadzono ocenę kinetyki ubytku masy badanych obiektów włókienniczych.

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).

Zmianę morfologii włókien z PLA w procesie degradacji badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego PHENOM ProX G6 firmy Thermo Fisher Scientific (USA). Próbki włókien przygotowano mocując ich fragmenty do uchwyty SEM za pomocą przewodzącej, węglowej taśmy klejącej, a następnie napyłono cienką warstwą złota o grubości 20 nm, za pomocą napyłarki próżniowej Q150R S firmy Quorum (Wielka Brytania). Badania przeprowadzono przy napięciu 10 keV oraz przy wykorzystaniu detektora BSD Full, który umożliwia rejestrację elektronów wstecznie rozproszonych na poziomie rozdzielczości 8 nm. Obserwacje prowadzone były w próżni, przy swobodnej odległości roboczej (WD) w zakresie od 8,5 mm do 9,5 mm, przy powiększeniu 2000x.

Metodologia oceny ubytku masy

Pomiar masy próbek po degradacji, przeprowadzono za pomocą precyzyjnej wagi PS. R1 (Radwag, Radom, Polska). Procent masy pozostałej po czasie degradacji (D_t) obliczono według następującego równania:

$$D_t = \left(\frac{m_t}{m_0} \right) \cdot 100\% \quad (24)$$

gdzie m_0 i m_t to odpowiednio masy próbki przed i po czasie degradacji t .

Lepkość właściwa

Zmiany strukturalne na poziomie cząsteczkowym podczas termicznie wspomaganiej degradacji hydrolytycznej oszacowano, określając lepkość właściwą rozcieńczonego polimeru rozpuszczonego w dichlorometanie (0,08 g/dL) za pomocą wiskozymetru Ubbelohde (Typ 2a, Polska) w temperaturze 25 °C. Zależność między wiskozymetrycznie średnią masą cząsteczkową (M_η) a oszacowaną lepkością właściwą ($[\eta]$), można opisać następującym równaniem Mark–Houwinka-Sakuraby [193]:

$$[\eta] = KM_\eta^\alpha \quad (25)$$

gdzie K i α są stałymi, które dla PLLA wynoszą odpowiednio $1,124 \times 10^{-2}$ oraz 0,52, i w sposób zadowalający opisują badane PLA, z NatureWorks LLC, z niewielką zawartością izomeru D-laktydu [194]. Ponieważ dla badanych polimerów dochodziło do zmieniania na poziomie budowy cząsteczkowej podczas degradacji, w pracy przeprowadzono analizę zmian wyznaczonej lepkości właściwej w funkcji czasu degradacji.

Spektroskopia w podczerwieni z transformantą Fouriera

Budowę chemiczną tworzywa scharakteryzowano za pomocą spektrofotometru w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) (Nicolet 6700, Thermo Scientific, USA) w trybie osłabionego całkowitego odbicia (ATR) z użyciem kryształu diamentowego (Thermo Scientific, USA). Widma rejestrowano z rozdzielczością 2 cm^{-1} w zakresie $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$. Próbkę badano metodą FTIR w formie proszku, uzyskanej metodą mielenia, co również pozwoliło na obliczenie objętościowego stopnia krystaliczności w trybie ATR-FTIR.

Skaningowa kalorymetria różnicowa

Charakterystyki termiczne badanych materiałów, takie jak temperatura przejścia szklistego (T_g), temperatura zimnej krystalizacji (T_{cc}) oraz temperatura topnienia (T_m), określone zostały za pomocą skaningowego kalorymetru różnicowego Q2000 (TA Instruments, Wielka Brytania), kalibrowanego indem. Wszystkie pomiary wykonano przy tempie nagrzewania 10 °C/min w zakresie temperatur $0\text{--}200\text{ °C}$ w suchej atmosferze azotu, zgodnie z normą PN-EN ISO 11357:2009. Zmiany pojemności cieplnej (ΔC_p) oraz zmiany entalpii zimnej krystalizacji podczas podgrzewania (ΔH_{cc}) i zmiany entalpii przy topnieniu (ΔH_m) oszacowano za pomocą analizy numerycznej termogramów.

Szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska

Struktura krystaliczna włókien z polilaktydu została scharakteryzowana za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert PRO (PANalytical, Holandia) z źródłem $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,154\text{ nm}$) przy następujących parametrach: napięcie przyspieszające 40 kV i gęstość prądu anodowego 30 mA . Jako detektor użyto licznika półprzewodnikowego X'Celecator. Dyfraktogramy dla próbek proszkowych rejestrowano w zakresie kąta 2θ od 5° do 45° z krokiem $0,015^\circ$. Parametry uporządkowania nadcząsteczkowego, takie jak zawartość faz krystalicznych, mezomorficznych i amorficznych, oszacowano za pomocą oprogramowania WAXSFIT opartego na metodzie Hindeleh i Johnsona [195].

3.3. Degradacja włókien

Proces degradacji hydrolytycznej przeprowadzono w mediach inkubacyjnych o różnych wartościach pH. Jako media inkubacyjne wykorzystano wodne roztwory węgla sodu i kwasu octowego, dzięki czemu uzyskano roztwory o pH 3,5; 5 i 10. Próbkę włókien o masie $0,5\text{ g}$ umieszczono w 50 ml medium inkubacyjnego. Proces degradacji odbywał się

w podwyższonej temperaturze 90 °C w określonych przedziałach czasowych: 1, 3, 5, 7, 10, 14 i 21 dni. Wartość temperatury degradacji wytypowana została na podstawie normy ISO 21701:2019-09 Textiles —Test method for accelerated hydrolysis of textile materials and biodegradation under controlled composting conditions of the resulting hydrolysate.

Podczas prowadzenia procesu degradacji, zauważono, że po upływie 10 dni niektóre próbki zdegradowały na tyle, że nie każdy wariant mógł być poddany dalszej analizie [196]. Po procesie degradacji materiał badawczy był odsączany za pomocą sączka, płukany w wodzie destylowanej oraz suszony w temperaturze 30°C. Część badawcza została przeprowadzona na suchych pozostałościach materiałów po termicznie wspomaganiej degradacji hydrolitycznej w określonych ramach czasowych.











































4. Wyniki badań

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań zmiany struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej włókien z PLA, które zaszły w wyniku degradacji hydrolytycznej w podwyższonej temperaturze. Proces ten uwidoczniał zmiany właściwości fizykochemicznych polimerów, co zostało przedstawione przy użyciu specjalistycznych metod badawczych. Analiza obejmowała zmiany zarówno na poziomie budowy cząsteczkowej, nadcząsteczkowej oraz morfologii i właściwości fizycznych włókien. W szczególności, przeanalizowano rozwój i erozję fazy krystalicznej oraz dynamikę transformacji strukturalnych, kluczowych dla oceny stabilności materiału.

4.1. Analiza makroskopowa i mikroskopowa efektów degradacji włókien

Pierwsza faza badań obejmowała charakterystykę zmian morfologicznych badanych włókien PLA po procesie termicznie wspomaganą degradacji hydrolytycznej. Wszystkie badane próbki były całkowicie zdegradowane po 21 dniach. Rysunki 19 – 21, przedstawiają wybrane fotografie włókien w różnych etapach procesu degradacji, w mediach różniących się pH. Na podstawie przedstawionych zdjęć, można zauważyć, że przebieg procesu termicznie wspomaganą degradacji hydrolytycznej zależy od początkowego uporządkowania i krystaliczności próbki, co widoczne jest jako skurcz włókien już po pierwszym dniu eksperymentu, w przypadku próbek amorficznych, wykonanych z tworzywa o najwyższej zawartości izomeru D-laktydu i niskiej krotności rozciągu przy formowaniu włókien [67]. Skurcz materiałów włóknistych wynika z nieuporządkowanej wcześniejszej struktury nadcząsteczkowej polimeru, która ma tendencję do relaksacji i uporządkowania, głównie podczas obróbki termicznej. Dlatego też możliwe było przewidzenie szybkiego i znaczącego skurczu włókien PLA12-DR400 i PLA12-DR600, wytworzonych z poli(L-laktydu) zawierającego 12% izomeru D-laktydu. Natomiast w przypadku włókien PLA1.4-DR500 i PLA1.4-DR650, z powodu początkowej struktury semikrystalicznej, skurcz był marginalny. Bardzo interesujące zjawisko zaobserwowano dla próbek wykonanych z zawierającego 2,5 % izomeru D-laktydu. Skurcz włókien PLA2.5-DR450, charakteryzujących się mniejszym rozciągiem, był zdecydowanie bardziej zauważalny, podczas gdy w przypadku włókien o wyższym rozciągu (PLA2.5-DR550) zjawisko to było prawie niezauważalne. Wynik ten potwierdził związek między skurczem podczas termicznie wspomaganą degradacji hydrolytycznej, a wcześniejszą strukturą nadcząsteczkową utworzoną w reżimie technologicznym z istotnym wpływem wyjściowej struktury cząsteczkowej.

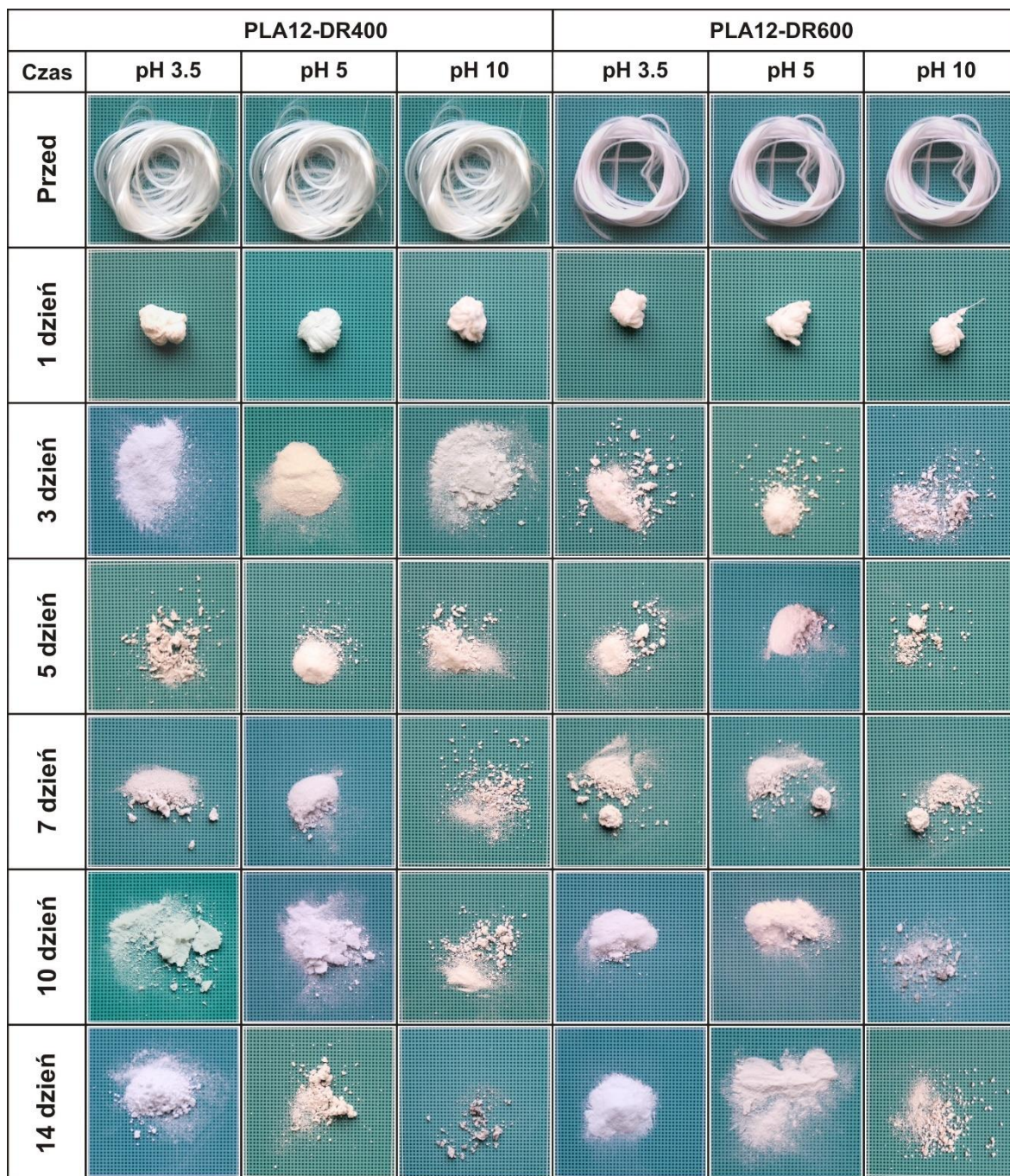
Kolejnym etapem degradacji była fragmentacja, którą zaobserwowano po trzecim i piątym dniu, w zależności od rodzaju zastosowanego polimeru. Pomimo uporządkowania wcześniejszej struktury nadcząsteczkowej, według dokumentacji fotograficznej, najszybciej fragmentacji ulegały włókna z PLA o najwyższej zawartości izomeru D-laktydu i wysokiej masie molowej oraz najniższej wartości fazy uporządkowanej. Po trzecim dniu procesu, próbki uległy fragmentacji do postaci proszku. W trakcie czasu degradacji objętość próbek zmniejszała się, sugerując znaczne straty masy, których kinetyka została przedstawiona w następnym podrozdziale. Najważniejszą informacją uzyskaną z dokumentacji fotograficznej jest brak wyraźnego wpływu pH medium hydrolitycznego na szybkość degradacji.

Czas	PLA1.4-DR500			PLA1.4-DR650		
	pH 3.5	pH 5	pH 10	pH 3.5	pH 5	pH 10
Przed						
1 dzień						
3 dzień						
5 dzień						
7 dzień						
10 dzień						
14 dzień						

Rysunek 19. Fotograficzna dokumentacja zmian postaci włókien PLA 1,4-DR500 oraz PLA 1,4-DR650, poddanych procesowi degradacji hydrolitycznej w podwyższonej temperaturze, prowadzonej w różnych mediach inkubacyjnych i w różnym czasie.

	PLA2.5-DR450			PLA2.5-DR550		
Czas	pH 3.5	pH 5	pH 10	pH 3.5	pH 5	pH 10
Przed						
1 dzień						
3 dzień						
5 dzień						
7 dzień						
10 dzień						
14 dzień						

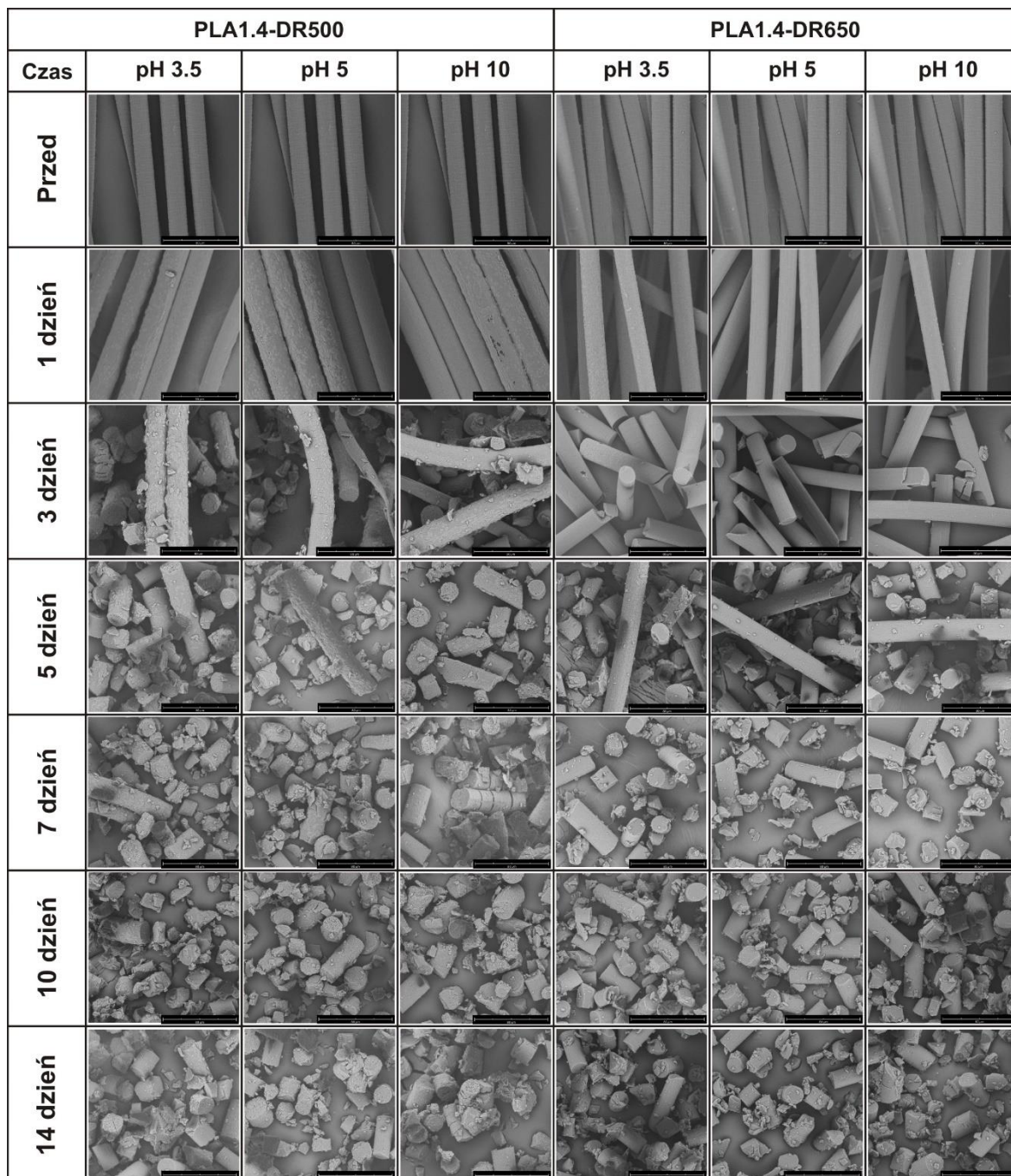
Rysunek 20. Fotograficzna dokumentacja zmian postaci włókien PLA 2,5-DR450 oraz PLA 2,5-DR550, poddanych procesowi degradacji hydrolitycznej w podwyższonej temperaturze, prowadzonej w różnych mediach inkubacyjnych i w różnym czasie.



Rysunek 21. Fotograficzna dokumentacja zmian postaci włókien PLA 12-DR400 oraz PLA 12-DR600, poddanych procesowi degradacji hydrolytycznej w podwyższonej temperaturze, prowadzonej w różnych mediach inkubacyjnych i w różnym czasie.

Bardziej szczegółowa analiza zmian struktury morfologicznej włókien z PLA podczas degradacji, uzyskana została za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM. Rysunki 22 - 24 przedstawiają reprezentatywne obrazy SEM próbek, przed i po termicznie wspomaganą degradacją hydrolytyczną, wykonane przy powiększeniu $\times 2000$. Obrazy SEM

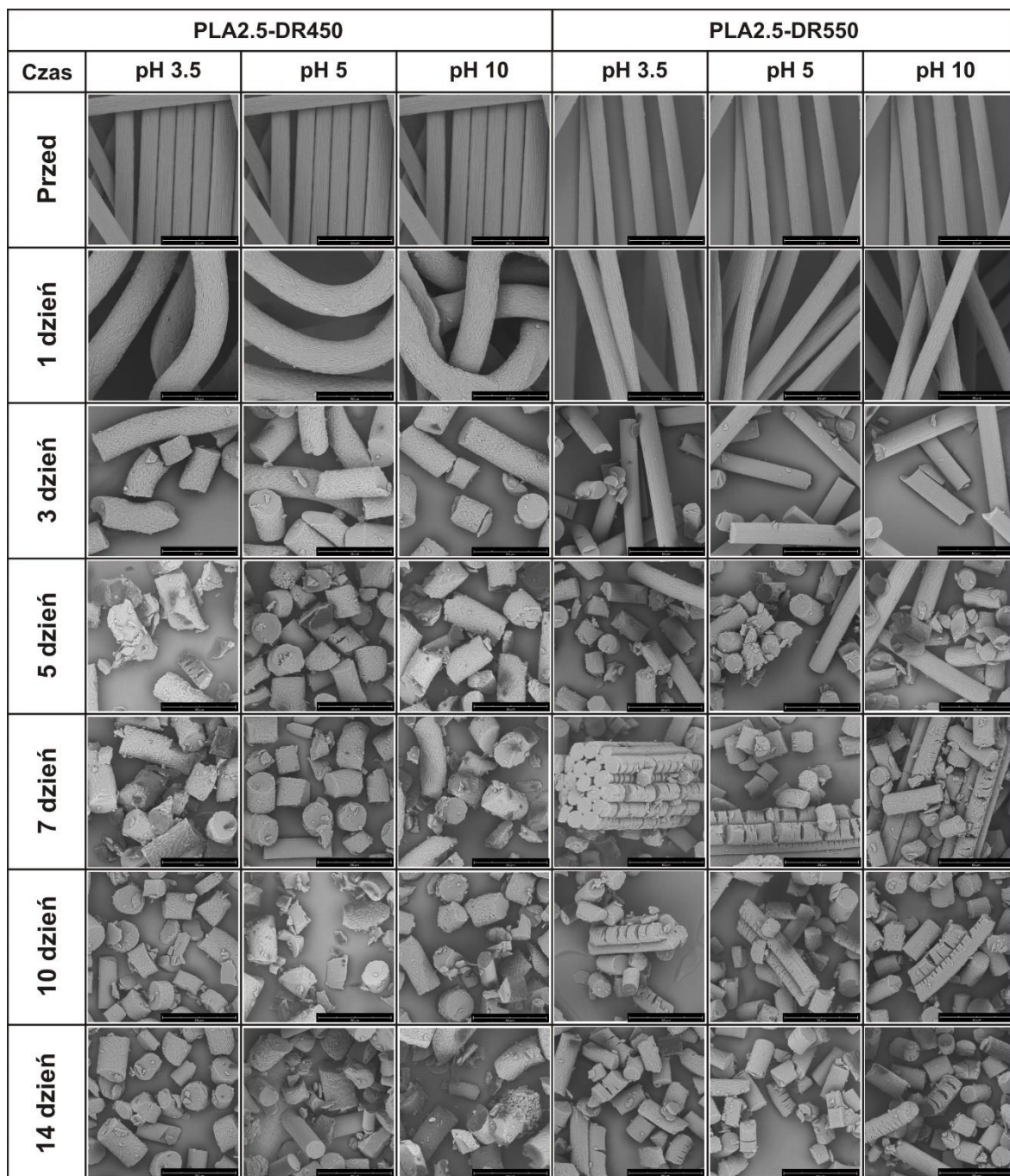
wyraźnie wskazują na zmiany morfologii próbek. Wszystkie badane materiały uległy fragmentacji, co stanowi pierwszy etap degradacji materiałów polimerowych.



Rysunek 22. Zdjęcia SEM badanych próbek włókien PLA 1,4, przed i po procesie termicznie wspomaganey degradacji hydrolytycznej

Obrazy SEM dla PLA 1,4 – DR 500 i PLA 1,4 – DR 650 (Rysunek 22) prezentują sposób degradacji włókien z polilaktudu o zawartości izomeru D-laktydu na poziomie 1,4%.

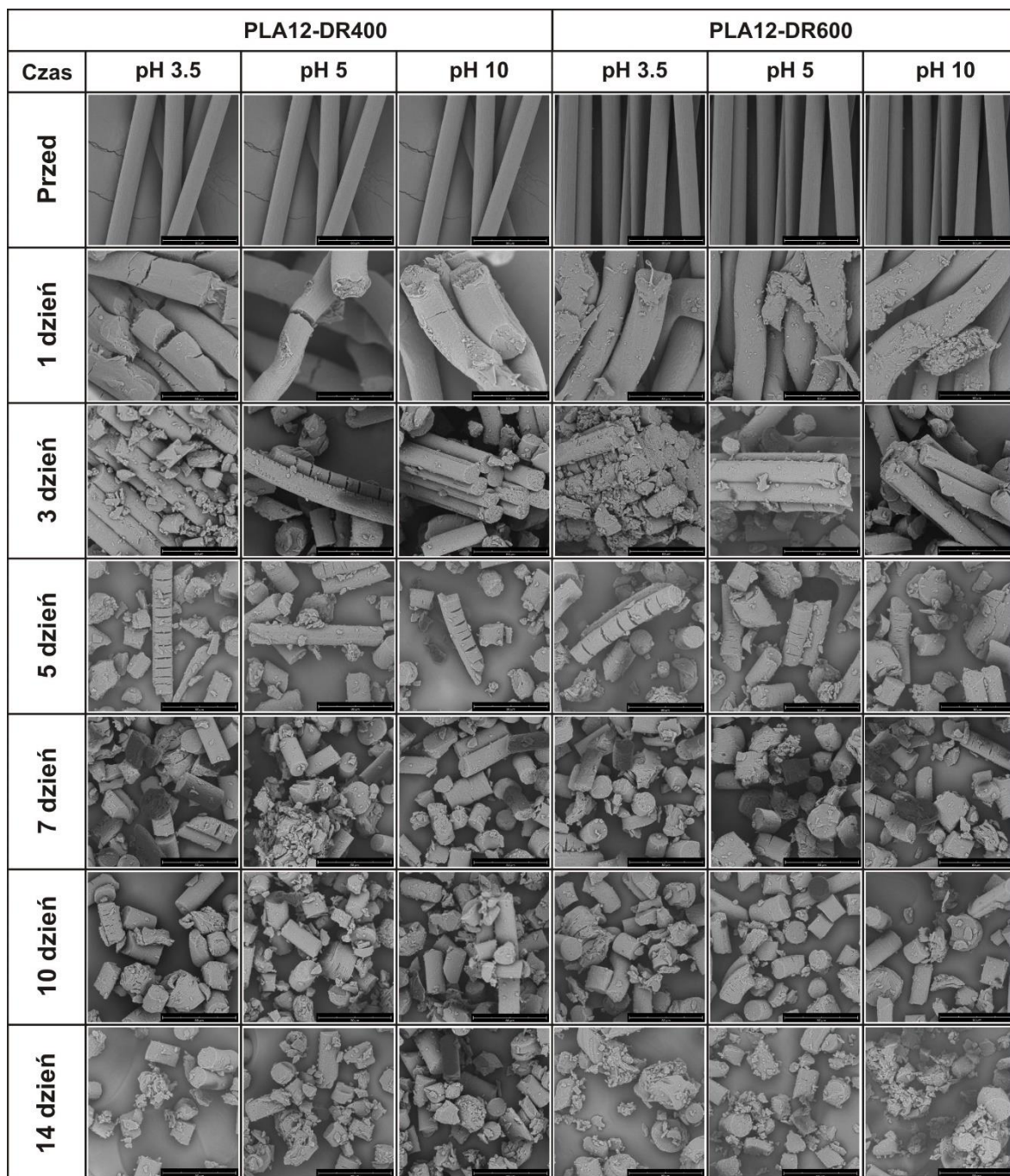
Początkowo włókna charakteryzowały się gładką strukturą z występującymi okresowo rysami, szczelinami (typowymi dla formowania włókien z roztworu na mokro). Po pierwszym dniu, we włóknach o rozciągu DR 500 widoczne są pierwsze oznaki procesu degradacji w postaci zmian obecnych na powierzchni włókna. Jednakże, można zauważyć, że proces ten nie następuje w jednakowym czasie dla wszystkich włókien, gdyż niektóre z nich odznaczają się znacznie mniejszymi uszkodzeniami. We włóknach o wyższym rozciągu, DR 650, po pierwszym dniu degradacji nie zauważono istotnych zmian. Po trzech dniach procesu, zgodnie z analizą makroskopową, włókna uległy znacznemu skurczeniu, co wpłynęło na brak elastyczności, a włókna po wysuszeniu ulegały łatwej fragmentacji na coraz drobniejsze elementy. Zauważalną różnicą pomiędzy tymi próbami jest to, iż dla włókien PLA 1,4 – DR 500 degradacja rozpoczęła się od powierzchni (degradacja powierzchniowa), a dopiero w kolejnych etapach rozpoczął się proces fragmentacji, natomiast dla PLA 1,4 – DR 650, w pierwszym okresie inkubacji nie występuje proces degradacji powierzchniowej, nie uwidaczniają się zmiany na powierzchni włókien. Fragmentacja włókien zachodzi od trzeciego dnia degradacji, niezależnie od zastosowanej wartości pH medium inkubacyjnego.



Rysunek 23. Zdjęcia SEM badanych próbek włókien PLA 2,5, przed i po procesie termicznie wspomaganey degradacji hydrolytycznej

Obrazy SEM dla PLA 2,5 – DR 450 i PLA 2,5 – DR 550 (Rysunek 23) prezentują sposób degradacji włókien z polilaktudu o zawartości izomeru D-laktydu na poziomie 2,5%. Początkowo włókna charakteryzowały się strukturą „falistą”, wzdłuż osi włókna. Po pierwszym dniu degradacji we włóknach o niższym rozciągu, DR 450, wystąpiły zmiany powierzchni badanych materiałów, co świadczy o rozpoczynającym się procesie degradacji powierzchniowej. Po tym samym okresie, we włóknach o wyższym rozciągu, DR 550, nie

zauważono tak intensywne zmiany. Różnice można było także zaobserwować w badaniach makroskopowych, które prezentują, iż po pierwszym dniu degradacji, włókna o niższym rozciągu uległy znacznemu skurczeniu, w porównaniu do włókien o wyższym rozciągu. Po trzech dniach degradacji, obie próbki uległy fragmentacji, bez widocznych dalszych zmian struktury powierzchni. W kolejnych dniach, we włóknach PLA 2,5 – DR 450 dochodziło do znacznych uszkodzeń powierzchni, co widoczne było jako odrywanie się pojedynczych warstw oraz zmniejszenie średnicy włókien, natomiast PLA 2,5 – DR 550 ulegało dalszym procesom fragmentacji. Jak można zauważyć, włókna PLA 2,5 – DR 550 mają tendencję do sklejanie się w większe „skupiska”, które podczas procesu ulegają fragmentacji stopniowo.



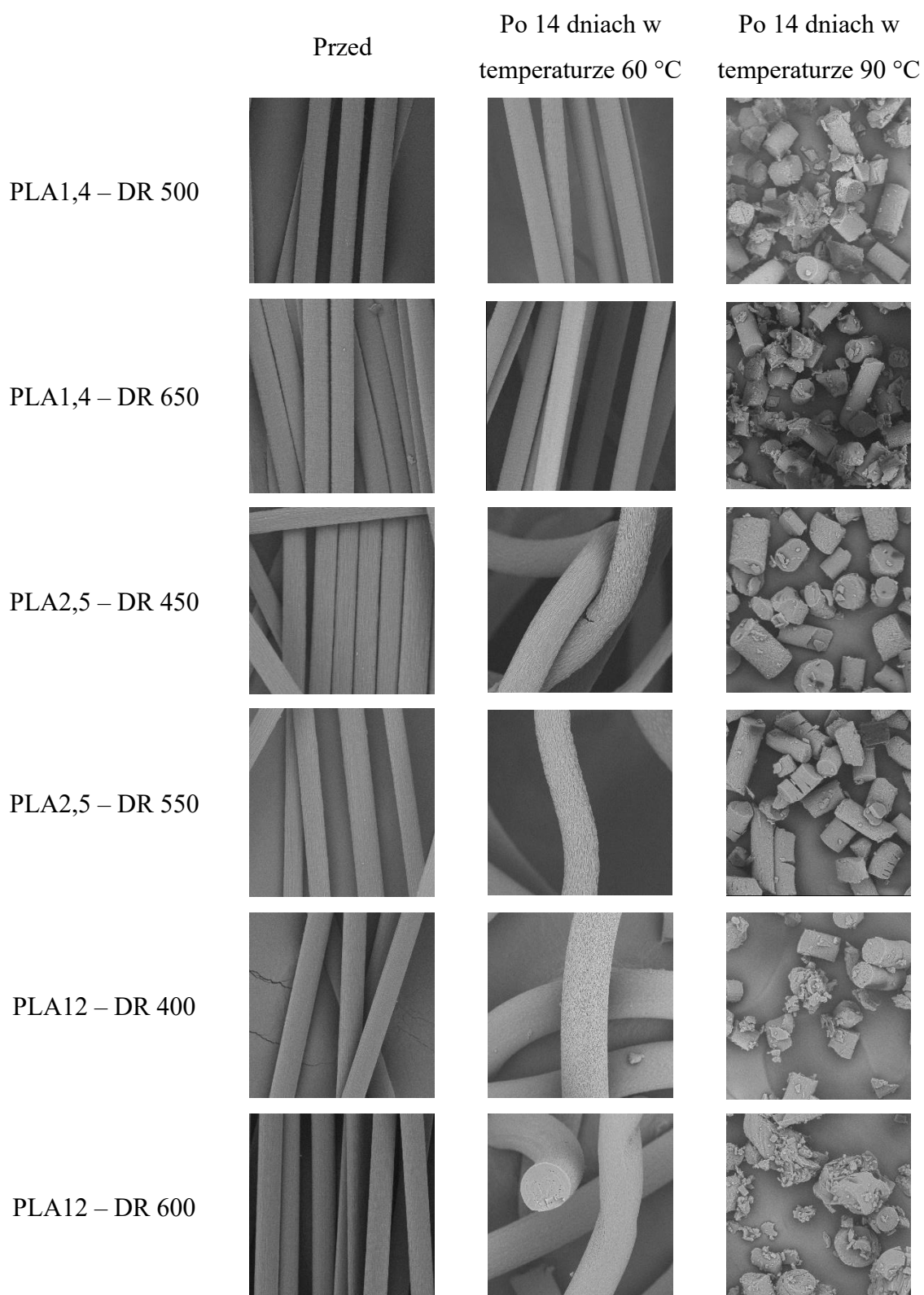
Rysunek 24. Zdjęcia SEM badanych próbek włókien PLA 12, przed i po procesie termicznie wspomaganey degradacji hydrolytycznej

Obrazy SEM dla PLA 12 – DR 400 i PLA 12 – DR 600 (Rysunek 24) prezentują sposób degradacji włókien z polilaktudu o zawartości izomeru D-laktydu na poziomie 12%. Włókna te, charakteryzowały się pierwotnie najmniej zróżnicowaną strukturą powierzchniową. Na zdjęciach SEM po pierwszym dniu degradacji widoczny jest rozpoczynający się proces degradacji powierzchniowej. Jak można zauważyć w kolejnych dniach procesu, włókna o zawartości 12% izomeru D-laktydu, mają tendencję do tworzenia „skupisk” włókien.

Jednakże, w przeciwieństwie do włókien o zawartości 2,5% izomeru D-laktydu, we włóknach tych dochodzi jednocześnie do procesu degradacji powierzchniowej jak i w masie. Degradacja w masie widoczna jest jako pojawiające się większe pory na powierzchni, ale i w przekroju poprzecznym włókien. Włókna ulegają znacznej fragmentacji podczas całego procesu degradacji, a jego intensyfikacja zauważalna jest dużo bardziej od siódmego dnia.

Degradacja badanych materiałów była związana z procesem dezintegracji i fragmentacji PLA, który zachodzi w obszarach erozji amorficznej struktury materiału włóknistego [197]. Potwierdza to obecność pęknięć i rys w próbkach, szczególnie dla PLA12-DR400 i PLA12-DR600. Ostatnim wyraźnie widocznym mechanizmem degradacji była erozja, głównie erozja powierzchniowa, co ilustrują zmiany tekstury powierzchni badanych próbek. Analiza badań za pomocą SEM pokazała różnice w szybkości degradacji badanych próbek, zależne od początkowej struktury polimeru i struktury nadcząsteczkowej włókien. W przypadku próbek PLA12-DR400 i PLA12-DR600, wyniki SEM dowodzą szybkiej fragmentacji przed erozją powierzchniową. W przeciwieństwie do tego, wyniki SEM potwierdzają silną tendencję do erozji powierzchniowej w semikrystalicznych próbkach PLA2.5-DR450 i PLA2.5-DR550, podczas gdy semikrystaliczne próbki PLA1.4-DR500 i PLA1.4-DR650 uległy głównie fragmentacji i erozji fazy amorficznej materiałów.

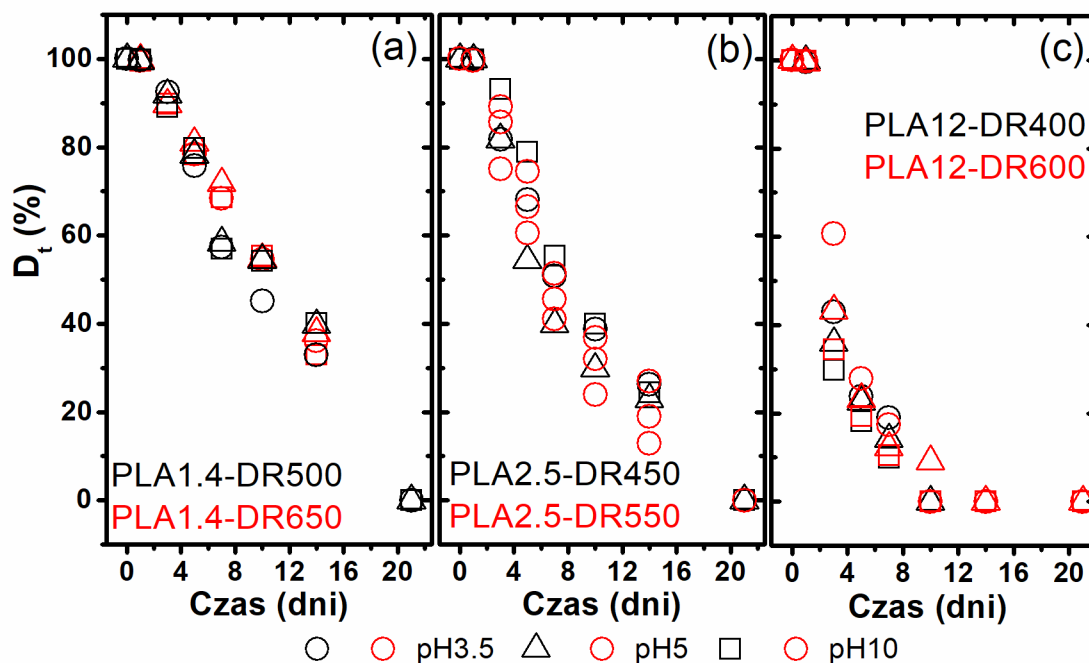
W celu oceny wpływu temperatury procesu degradacji na zmiany zachodzące podczas tego procesu dla włókien PLA, przeprowadzono badania w temperaturze 60 °C. Na rysunku 25 przedstawiono zmiany w strukturze mikroskopowej włókien poddanych degradacji w medium o pH 3,5 i temperaturze 60 °C. Z przeprowadzonej analizy wynika, iż obniżenie temperatury skutkowało spowolnieniem procesu degradacji. Nie obserwowane jest intensywne zjawisko fragmentacji włókien, które wyraźnie występowało w przypadku temperatury 90 °C.



Rysunek 25. Zdjęcia SEM badanych próbek włókien PLA poddanych degradacji w temperaturze 60 °C i 90 °C, w medium o pH 3,5.

4.2. Kinetyka degradacji w oparciu o ocenę ubytku masy.

Dokumentacja fotograficzna i SEM wyraźnie pokazuje zmiany w morfologii próbek podczas degradacji w skali makroskopowej i mikroskopowej. Kolejnym krokiem badania była analiza utraty masy w funkcji czasu degradacji, mierzona jako procent masy pozostałej, zgodnie z równaniem (24). Rysunek 26 przedstawia zmiany procentu masy pozostałej (D_t) badanych próbek podczas termicznie wspomaganą degradacji hydrolytycznej w wybranych roztworach wodnych o różnych poziomach pH. Po drugim dniu zaobserwowano znaczący spadek masy pozostałej dla próbek włókien z PLA zawierającego 2,5% i 12% D-laktydu, podczas gdy dla włókien uzyskanych z PLA z 1,4% D-laktydu spadek ten nastąpił dopiero po piątym dniu.



Rysunek 26. Wykresy przedstawiające procentowy ubytek masy podczas procesu termicznie wspomaganą degradacji hydrolytycznej, w funkcji czasu (a) Włókna z PLA 6201D, (b) PLA 2002D, (c) PLA 4060D.

Tabela 4 przedstawia oszacowania dwóch charakterystycznych parametrów kinetycznych opisujących typowy profil erozji: czas początkowy (t_{on}) oraz obserwowaną stałą szybkości erozji (k_e). Ta ostatnia została określona jako wartość nachylenia, zgodnie z następującym równaniem [198]:

$$\ln(D_t) = A - k_e t \quad (26)$$

gdzie D_t to procent masy pozostałej po czasie degradacji, obliczony zgodnie z równaniem (26), t to czas degradacji, licząc od momentu, gdy erozja była znacząca, a A to wyraz wolny. Obliczona wartość t_{on} jest wyprowadzona z przecięcia linii regresji w Równaniu (26) z początkową wartością masy w następujący sposób:

$$t_{on} = \frac{A - \ln(100)}{k_e} \quad (27)$$

Biorąc pod uwagę ograniczoną liczbę punktów pomiarowych dla każdej analizy, tabela 4 pokazuje dobrą zgodność z Równaniem (26) z wysokim współczynnikiem korelacji Pearsona (R) i stosunkowo małym względnym odchyleniem standardowym (SE) w wartościach k_e i wyrazu wolnego, oszacowanych przy użyciu oprogramowania OriginPro 8.6. Analiza oszacowanych parametrów kinetycznych profili erozji włókien PLA, zdegradowanych podczas termicznie wspomaganą hydrolyzy, wyraźnie ukazuje wpływ początkowej struktury molekularnej PLA na stałą szybkości i wartości czasu początkowego. Zgodnie z oczekiwaniami, wartość k_e wzrastała wraz ze wzrostem zawartości izomeru D-laktydu i zmniejszaniem się średniej masy molowej polimeru. Warto zauważyć, że trudno jest określić wpływ stopnia krystaliczności (będącego zależnym od rozciągu włókien) badanych próbek na wartość stałej szybkości erozji. Natomiast w przypadku t_{on} zarówno struktura cząsteczkowa polimeru, jak i struktura nadcząsteczkowa włókien wpływają na ten parametr. Czas początkowy wzrastał wraz ze wzrostem zawartości izomeru D-laktydu w tworzywie, średniej masy molowej i stopnia krystaliczności próbek. Najwyższą stałą szybkością erozji pseudopierwszego rzędu, około $0,3 \text{ dni}^{-1}$ i najkrótszym czasem początkowym, około 0,35 dnia, charakteryzowały się amorficzne włókna PLA12-DR400 i PLA12-DR600, podczas gdy dla włókien PLA1.4-DR500 i PLA1.4-DR650 maksymalne k_e wynosiły $0,095 \text{ dni}^{-1}$ i $0,087 \text{ dni}^{-1}$, a t_{on} odpowiednio 1,698 dni i 2,116 dni. Eksperyment wykazał również, że wcześniejsze uporządkowanie na poziomie nadcząsteczkowym tworzywa włókien istotnie wpływa na kinetykę degradacji w proponowanych warunkach, a najkrótszy czas początkowy zaobserwowano dla włókien charakteryzujących się strukturą amorficzną (mniej niż 1 dzień). Natomiast najdłuższy czas początkowy obserwowano dla materiałów o strukturze semikrystalicznej uporządkowanej formy α (ponad 2 dni).

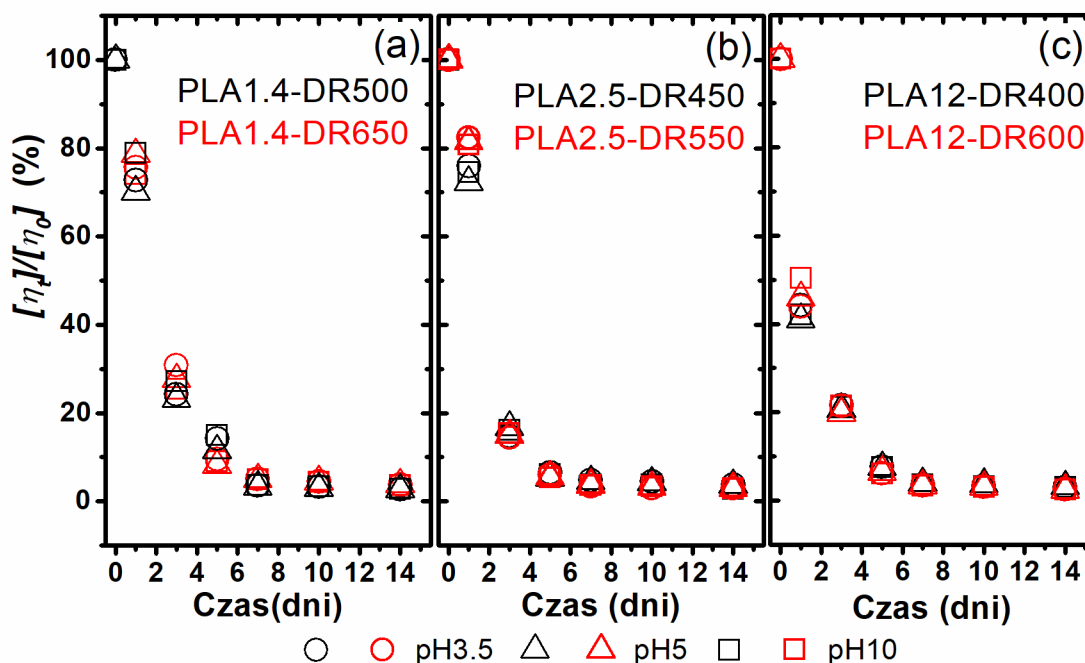
Tabela 4. Kinetyka degradacji na podstawie ubytku masy badanych włókien po procesie termicznie wspomaganą degradacji hydrolitycznej.

SAMPLE	pH of medium	A±SE	k _e ±SE (days ⁻¹)	R	t _{on} (days)
PLA12-DR400	3.5	4.65 ± 0.13	0.29 ± 0.03	0.962	0.33
PLA12-DR400	5	4.71 ± 0.12	0.31 ± 0.03	0.959	0.34
PLA12-DR400	10	4.78 ± 0.14	0.38 ± 0.03	0.980	0.43
PLA12-DR600	3.5	4.86 ± 0.06	0.30 ± 0.01	0.988	0.83
PLA12-DR600	5	4.85 ± 0.05	0.34 ± 0.01	0.993	0.72
PLA12-DR600	10	4.80 ± 0.10	0.36 ± 0.02	0.988	0.69
PLA2.5-DR450	3.5	4.73 ± 0.06	0.11 ± 0.04	0.989	1.12
PLA2.5-DR450	5	4.74 ± 0.09	0.12 ± 0.01	0.974	1.15
PLA2.5-DR450	10	4.76 ± 0.05	0.12 ± 0.01	0.990	1.15
PLA2.5-DR550	3.5	4.78 ± 0.04	0.13 ± 0.03	0.992	1.33
PLA2.5-DR550	5	4.77 ± 0.06	0.11 ± 0.01	0.973	1.39
PLA2.5-DR550	10	4.81 ± 0.04	0.15 ± 0.04	0.997	1.35
PLA1.4-DR500	3.5	4.78 ± 0.03	0.10 ± 0.01	0.988	1.70
PLA1.4-DR500	5	4.73 ± 0.04	0.08 ± 0.01	0.969	1.63
PLA1.4-DR500	10	4.72 ± 0.05	0.08 ± 0.01	0.972	1.64
PLA1.4-DR650	3.5	4.77 ± 0.02	0.08 ± 0.01	0.992	2.01
PLA1.4-DR650	5	4.76 ± 0.02	0.08 ± 0.01	0.988	2.01
PLA1.4-DR650	10	4.79 ± 0.04	0.09 ± 0.01	0.976	2.12

4.3. Kinetyka degradacji w oparciu o ocenę zmian lepkości właściwej

Degradacja polimerów jest głównie badana na poziomie cząsteczkowym za pomocą chromatografii wykluczania (SEC) [210] lub chromatografii żelowej (GPC) [199], za pomocą których można analizować średnioliczbową masę molową (M_n), średniowagową masę molową (M_w) i dyspersyjność (M_w/M_n). W pracy, zgodnie z możliwościami badawczymi, zdecydowano się na analizę, zmian zachodzących we włóknach na poziomie cząsteczkowym, za pomocą wiskozymetru, który zgodnie z równaniem (25) umożliwia przeprowadzenie takiej analizy.

Analiza zmian mierzonej lepkości roztworów próbek z PLA podczas termicznie wspomaganą degradacji hydrolitycznej została prowadzona do czternastu dni, z powodu opisanej powyżej, dużej utraty masy niektórych wariantów, co ostatecznie uniemożliwiło przygotowanie próbek eksperymentalnych. Rysunek 27 przedstawia względne zmiany $[\eta]$ w zależności od medium o różnych wartościach pH. Wszystkie badane próbki wykazały zmiany na poziomie cząsteczkowym po pierwszym dniu, ale najbardziej intensywne były one w materiale utworzonym z tworzywa zawierającego 12% izomeru D-laktydu i charakteryzującym się najwyższą masą molową.



Rysunek 27. Zmiana lepkości właściwej badanych próbek poddanych procesowi termicznie wspomaganą degradacji hydrolitycznej.

W celu przeprowadzenia dokładniej analizy szybkości degradacji hydrolytycznej wspomaganej termicznie, stałą szybkość degradacji (k_d) obliczono na podstawie zmniejszonej względnej lepkości właściwej, w oparciu o kinetyczny model pierwszego rzędu zgodnie z następującym równaniem [200]:

$$\ln\left(\frac{[\eta_t]}{[\eta_0]}\right) = A - \alpha k_d t \quad (28)$$

gdzie $[\eta_t]/[\eta_0]$ to procentowa zmiana lepkości właściwej po czasie degradacji $[\eta_t]$ w stosunku do początkowej lepkości właściwej $[\eta_0]$, α jest stałą zgodnie z równaniem (25), t to czas degradacji, a A to wyraz wolny.

Zgodnie z pozorną szybkością degradacji, czas degradacji do połowy początkowej lepkości właściwej został wyznaczony według następującego równania:

$$t_{50\%} = \frac{A - \ln(50)}{\alpha k_d} \quad (29)$$

Przedstawiony kinetyczny model pierwszego rzędu został użyty do opisanie termicznie wspomaganej degradacji badanych włókien na podstawie oszacowanej lepkości właściwej tabeli 5 przedstawia parametry kinetyczne badanej degradacji.

Tabela 5. Parametry kinetyczne procentu lepkości właściwej badanych próbek podczas degradacji hydrolytycznej wspomaganej termicznie.

SAMPLE	pH of medium	A±SE	k_d ±SE (days ⁻¹)	R	$t_{50\%}$ (days)
PLA12-DR400	3.5	4.60 ± 0.16	0.69 ± 0.04	0.970	1,09
PLA12-DR400	5	4.57 ± 0.18	0.70 ± 0.04	0.962	1,09
PLA12-DR400	10	4.59 ± 0.17	0.70 ± 0.04	0.959	1,19
PLA12-DR600	3.5	4.44 ± 0.09	0.65 ± 0.02	0.985	1,35
PLA12-DR600	5	4.44 ± 0.08	0.65 ± 0.02	0.989	1,29
PLA12-DR600	10	4.50 ± 0.08	0.67 ± 0.02	0.988	1,31
PLA2.5-DR450	3.5	4.57 ± 0.19	0.66 ± 0.04	0.954	1,15
PLA2.5-DR450	5	4.56 ± 0.19	0.68 ± 0.05	0.954	1,06
PLA2.5-DR450	10	4.59 ± 0.14	0.68 ± 0.03	0.969	1,10
PLA2.5-DR550	3.5	4.45 ± 0.08	0.63 ± 0.02	0.989	1,33
PLA2.5-DR550	5	4.39 ± 0.10	0.61 ± 0.02	0.980	1,29
PLA2.5-DR550	10	4.43 ± 0.09	0.63 ± 0.02	0.986	1,34
PLA1.4-DR500	3.5	4.71 ± 0.10	0.64 ± 0.02	0.982	1,53
PLA1.4-DR500	5	4.68 ± 0.09	0.66 ± 0.02	0.987	1,57
PLA1.4-DR500	10	4.77 ± 0.11	0.63 ± 0.03	0.978	1,54
PLA1.4-DR650	3.5	4.66 ± 0.07	0.62 ± 0.02	0.990	1,70
PLA1.4-DR650	5	4.68 ± 0.10	0.61 ± 0.03	0.978	1,67
PLA1.4-DR650	10	4.64 ± 0.08	0.59 ± 0.02	0.985	1,72

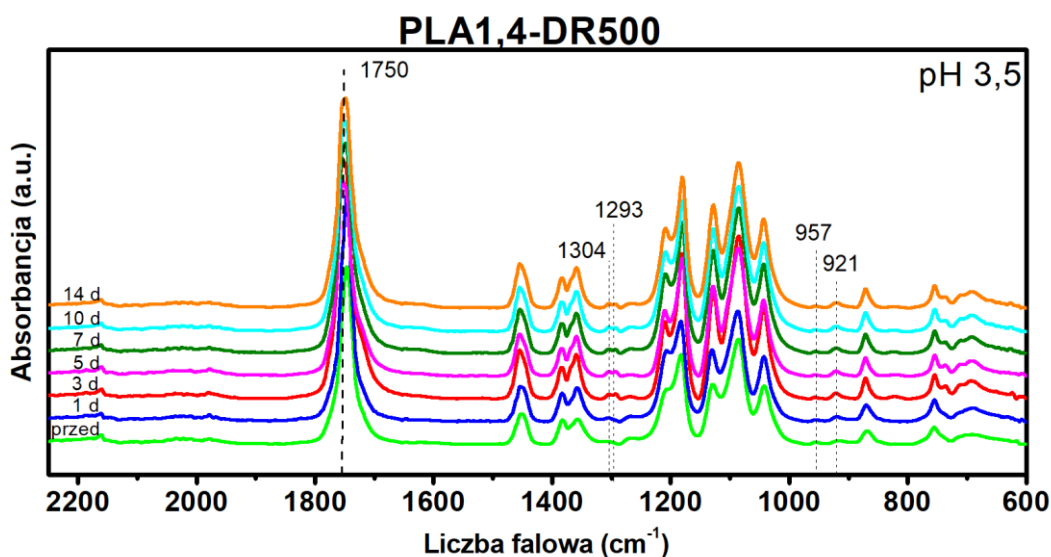
Podobnie jak dla analizy kinetyki zmian masy, wyniki przedstawione w tabeli 5 wykazują dobrą zgodność z równaniem (28), z wysokim współczynnikiem korelacji Pearsona (R) i stosunkowo małym względnym błędem standardowym (SE) w k_d , a także z wartościami punktu przecięcia oszacowanymi przez OriginPro 8.6, w celu oceny kinetyki zmian lepkości właściwej. Jednakże, przeprowadzona analiza wyraźnie wykazała różne cechy degradacji struktury cząsteczkowej PLA bardziej niż makroskopowa erozja masy próbek.

W odniesieniu do degradacji na poziomie cząsteczkowym, trudno jest jednoznacznie stwierdzić wpływ początkowej struktury cząsteczkowej tworzywa na kinetykę degradacji. Oszacowane wartości szybkości degradacji nieznacznie maleją wraz ze spadkiem zawartości izomeru D-laktydu oraz masy molowej średniowagowej (M_w) i wzrostem stopnia krystaliczności. Wpływ początkowej struktury na kinetykę degradacji jest bardziej wyraźny dla czasu połowicznej degradacji ($t_{50\%}$), gdy wzrasta on wraz ze zmniejszeniem zawartości izomeru D-laktydu i średniej wagowej masy molowej, a także wraz ze wzrostem stopnia krystaliczności, który zależy od krotności rozciągu. Warto zauważyć, że czas połowicznej degradacji był krótszy o dwa dni dla wszystkich badanych próbek, a najwyższy był dla próbki PLA1.4-DR650, w której wykryto krystaliczną formę α . Podobnie jak w przypadku kinetyki degradacji w zależności od ubytku masy, tak i lepkość oraz pH medium, ma niewielki wpływ na czynniki kinetyczne termicznie wspomaganą degradację hydrolityczną włókien PLA na poziomie cząsteczkowym. W związku z tym nie jest możliwe przewidzenie, która wartość pH będzie bardziej korzystna do przeprowadzenia procesu. Dla najbardziej amorficznej próbki, niższa wartość $t_{50\%}$ została oszacowana dla pH 5, natomiast dla najbardziej krystalicznej próbki z krystalitami formy α było to pH 3,5.

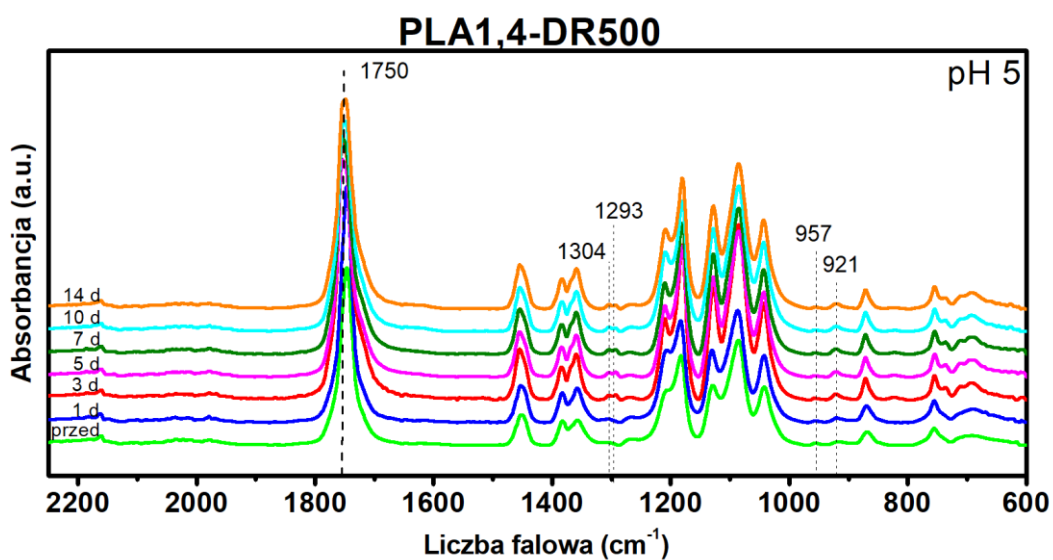
4.4. Analiza FTIR budowy chemicznej i nadcząsteczkowej.

W kolejnych etapach pracy skupiono się na analizie zmian struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej badanych materiałów. W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki uzyskane dzięki zastosowaniu metody spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR).

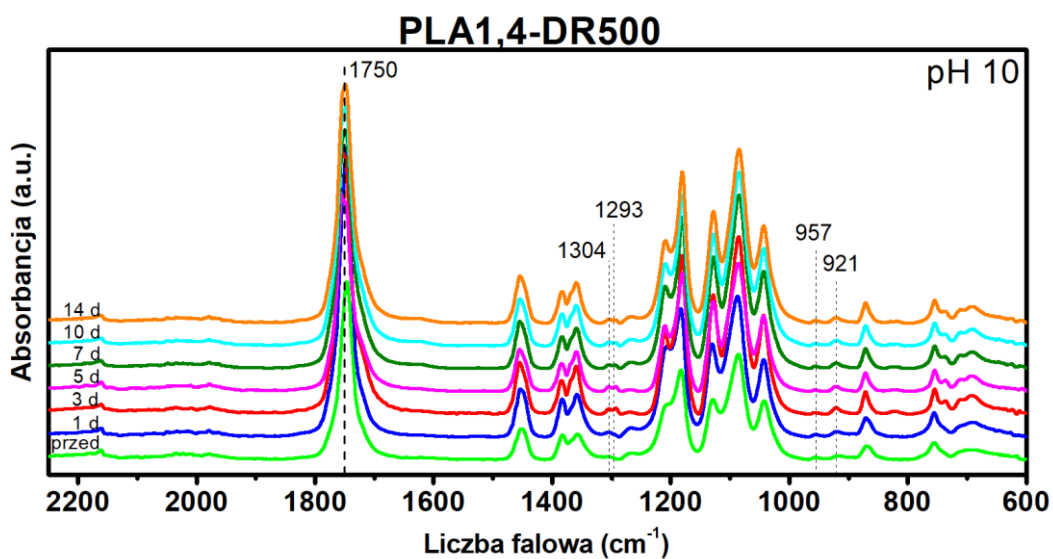
Poniżej przedstawiono widma FTIR włókien z PLA przed i po termicznie wspomaganą degradację hydrolytyczną w zakresie stosownym do interpretacji istotnych zmian struktury. Na podstawie przeglądu literatury, możliwe było określenie pików charakterystycznych dla polilaktydu [201, 202], tj.: silne drgania rozciągające wiązania w grupie C=O i -COO, średnie drgania rozciągające wiązania w grupie -CH przy długości fali 1304 cm^{-1} , wiązania rozciągające i deformacyjne fazy amorficznej -COO-CH przy długości fali 1265 cm^{-1} , pasma fazy amorficznej i fazy krystalicznej przy długości fali 957 cm^{-1} i 921 cm^{-1} .



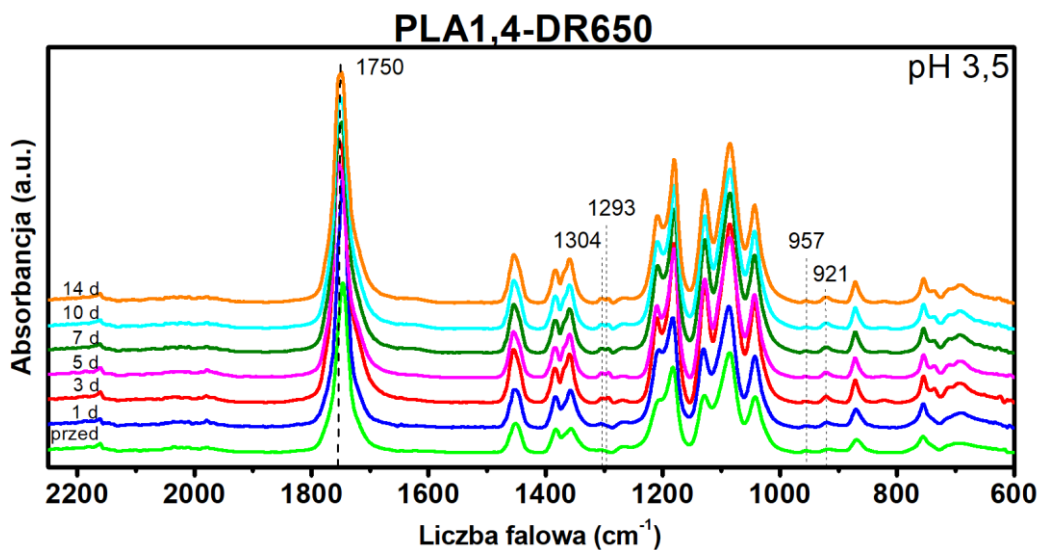
Rysunek 28. Spektrogram dla PLA 1,4 - DR 500 w medium o pH 3,5.



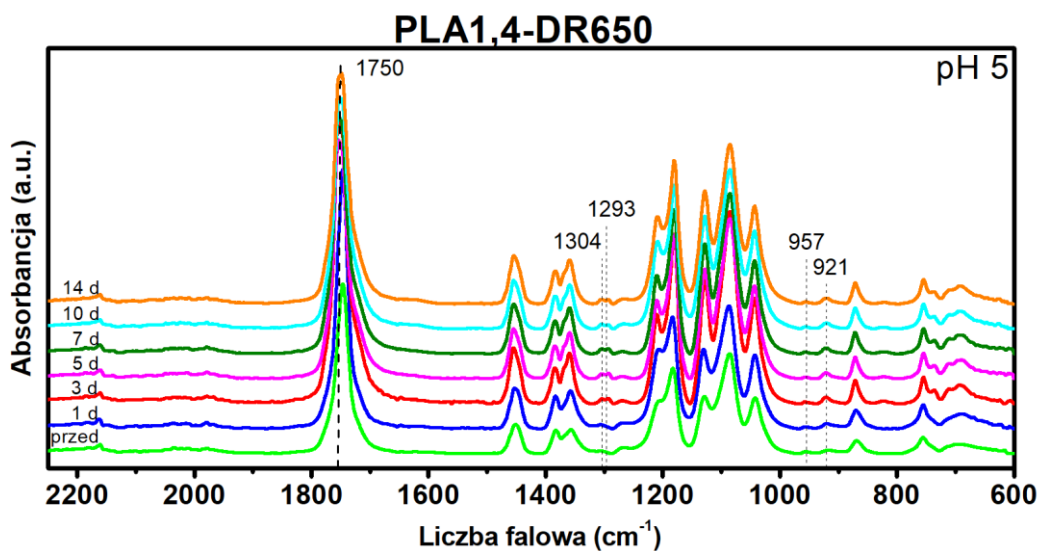
Rysunek 29. Spektrogram dla PLA 1,4 - DR 500 w medium o pH 5.



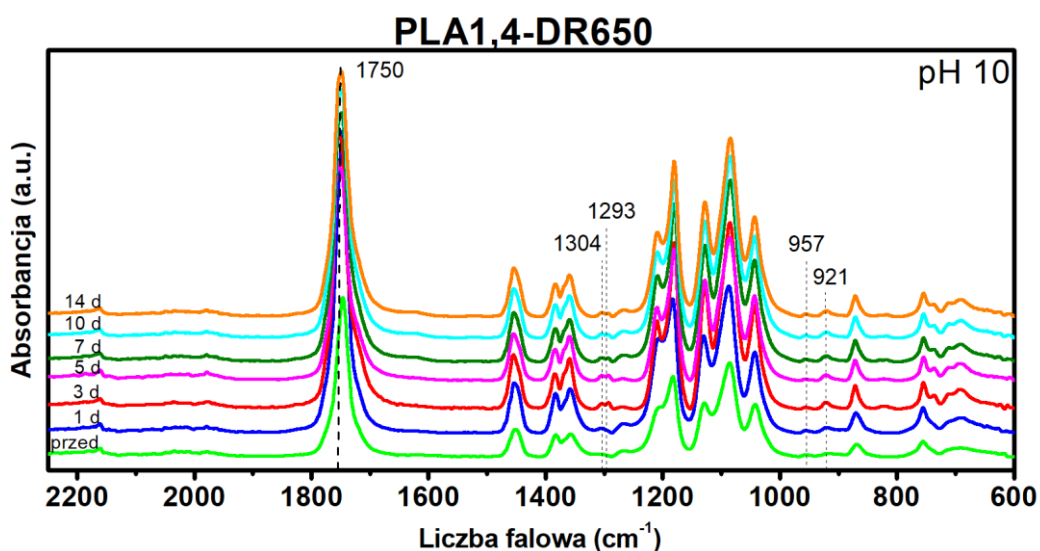
Rysunek 30. Spektrogram dla PLA 1,4 - DR 500 w medium o pH 10.



Rysunek 31. Spektrogram dla PLA 1,4 - DR 650 w medium o pH 3,5.



Rysunek 32. Spektrogram dla PLA 1,4 - DR 650 w medium o pH 5.

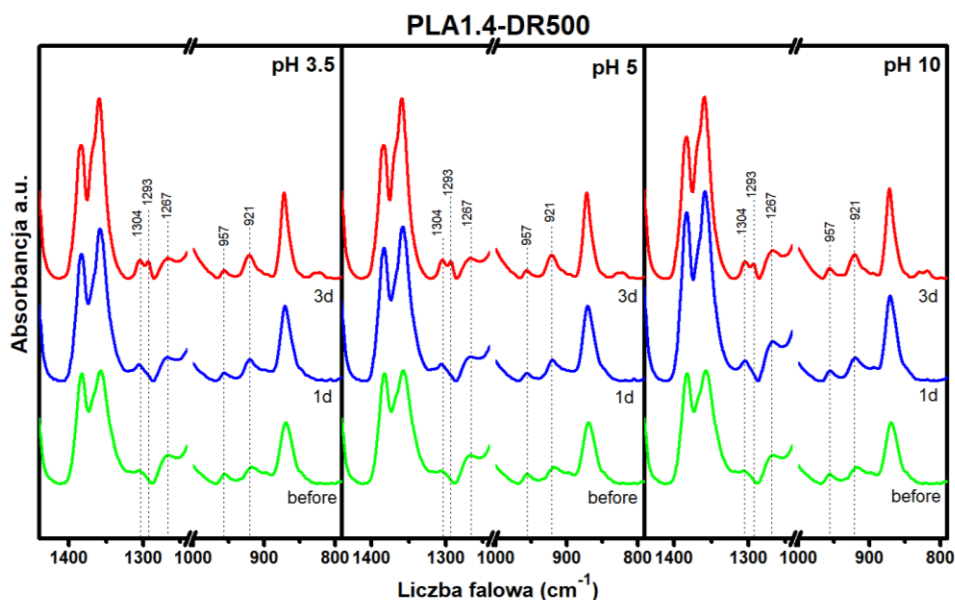


Rysunek 33. Spektrogram dla PLA 1,4 - DR 650 w medium o pH 10.

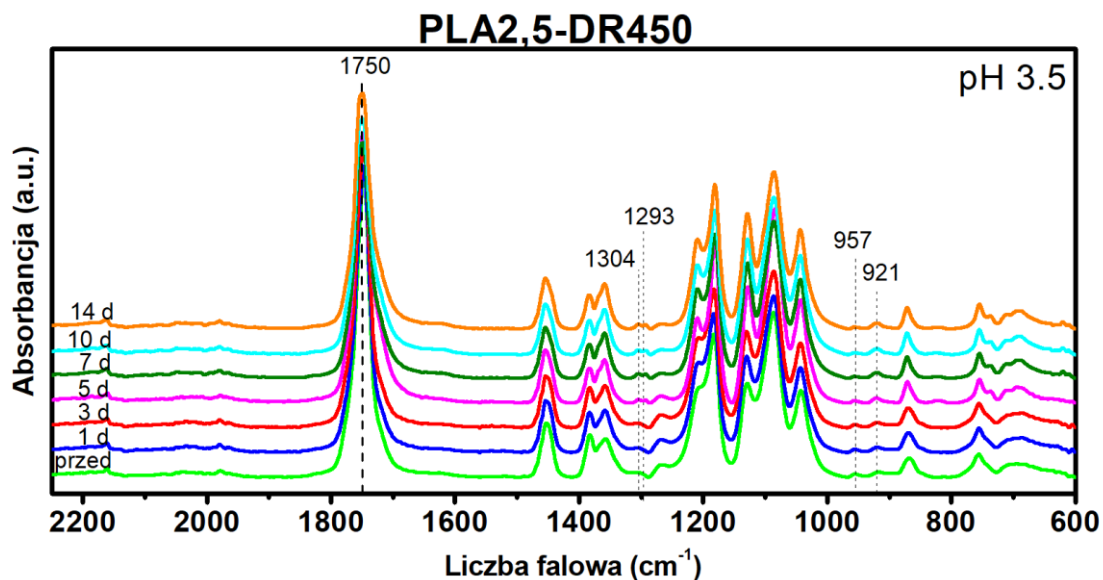
Na rysunkach 28 – 33, przedstawiono spektrogramy FTIR dla PLA 1,4 – DR500 i PLA 1,4 – DR 650, w różnych mediach inkubacyjnych. Analizując zamieszczone widma FTIR można zauważyć, że pH środowiska degradacji, nie miało istotnego wpływu na przebieg procesu, w narzuconym reżimie temperaturowym. Dla wszystkich badanych włókien można zauważyć wzrost intensywności pików charakterystycznych dla PLA po pierwszym dniu degradacji. Dodatkowo widoczne jest wyraźne poszerzenie piku przy 1750 cm^{-1} , który opisuje jakościowe zmiany struktury krystalicznej tworzywa, przy wykorzystaniu drugiej pochodnej, co zostanie pokazane w dalszej części pracy. Zauważono również, że wraz z postępem procesu degradacji, dochodzi do zmniejszenia intensywności piku przy 1267 cm^{-1} , podczas gdy pasmo przy 1293 cm^{-1} , ulega wyraźnemu rozdzieleniu na dwa pasma przy 1293 cm^{-1} i 1304 cm^{-1} . Zmiany te mogą być związane z tworzeniem się grup winylowych w wyniku degradacji (1304 cm^{-1}), które prawdopodobnie pochodzą z grup ketonowych ($-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}_2$) oraz jednoczesnym selektywnym uporządkowaniu struktury PLA, jako wzrost intensywności piku przy 1293 cm^{-1} [203]. Zgodnie z zamieszczonymi spektrogramami, zauważyć można, że zaobserwowane zjawisko nie postępowało w kolejnych dniach degradacji. W związku z tym, iż nie zauważono istotnych różnic w kolejnych dniach procesu, piki przy pasmach 1293 cm^{-1} i 1304 cm^{-1} , przedstawiono w celu zaznaczenia zachodzącego zjawiska (Rysunek 34).

Pik znajdujący się przy 921 cm^{-1} związany jest z uporządkowaniem regionów α i α' , natomiast pik przy 957 cm^{-1} odpowiada amorficznym regionom PLA [98]. Zmiany te, odpowiadają za ilościowe zmiany w strukturze polimeru, co pozwala na wyznaczenie

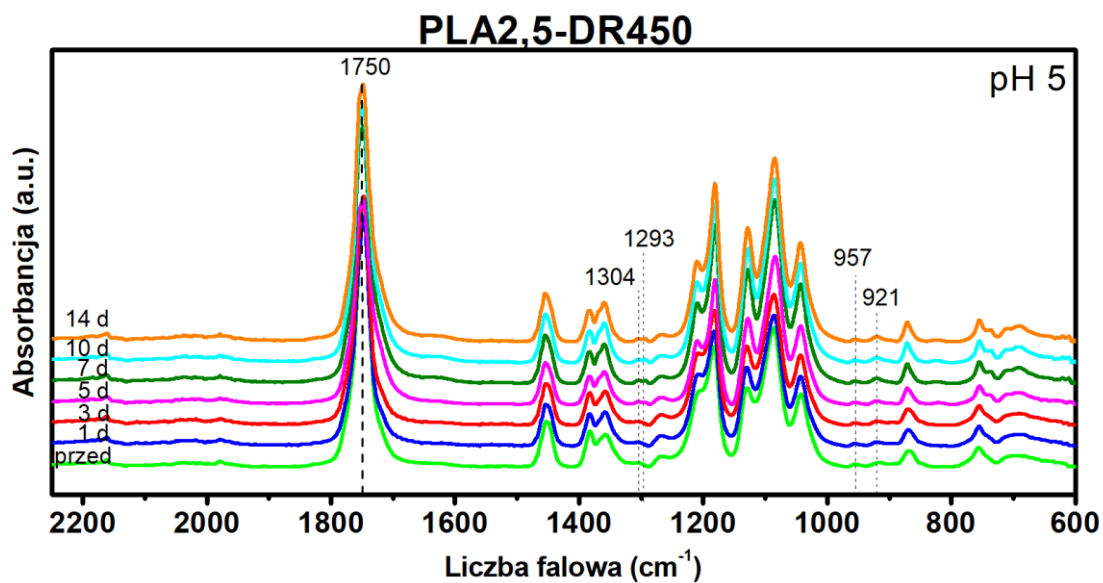
stopnia krystaliczności badanych materiałów. Podczas degradacji, amorficzne regiony degradowane są jako pierwsze, co prowadzi do widocznego spadku intensywności piku przy 957 cm^{-1} . To z kolei prowadzi do wzrostu stopnia krystaliczności, wraz z postępem degradacji, co widoczne jest jako wzrost intensywności piku przy 921 cm^{-1} .



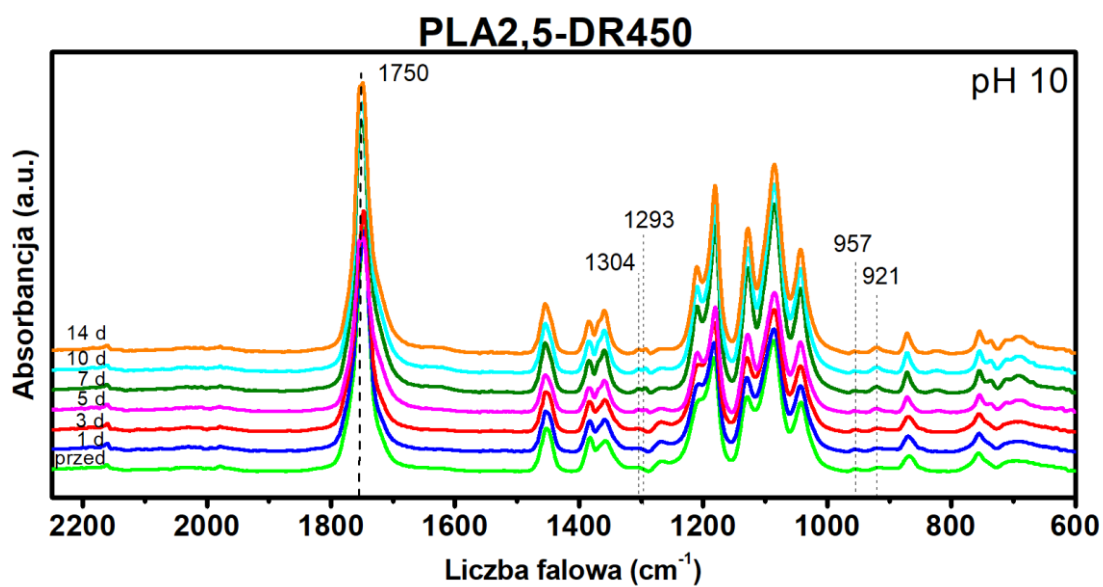
Rysunek 34. Spektrogramy ilustrujące zjawisko rozszczepienia piku 1304 cm^{-1} , na dwa, 1293 cm^{-1} oraz 1267 cm^{-1} dla PLA 1,4 – DR 500



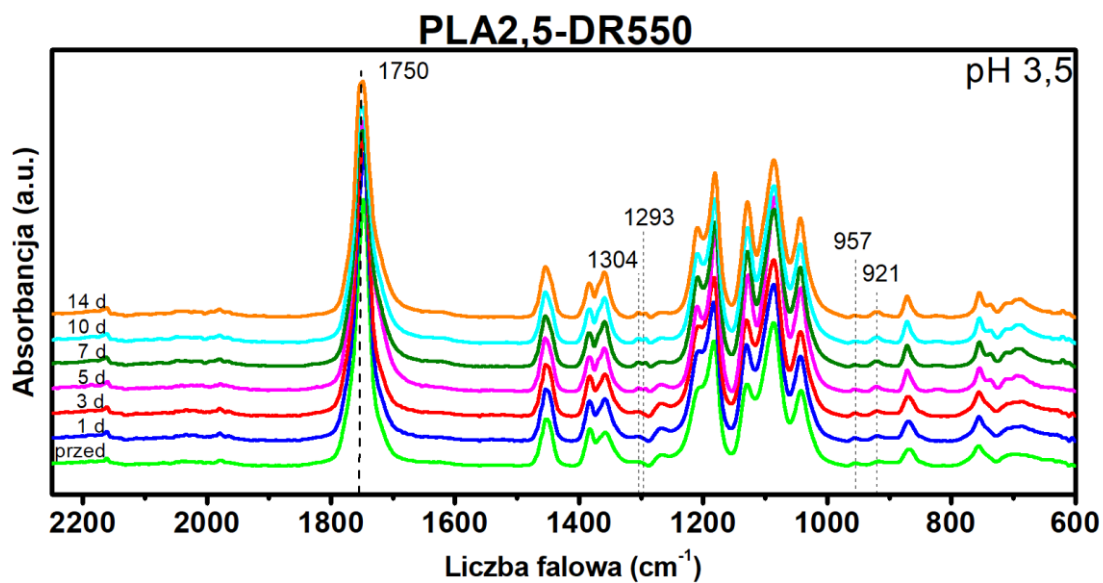
Rysunek 35. Spektrogram dla PLA 2,5 - DR 450 w medium o pH 3,5.



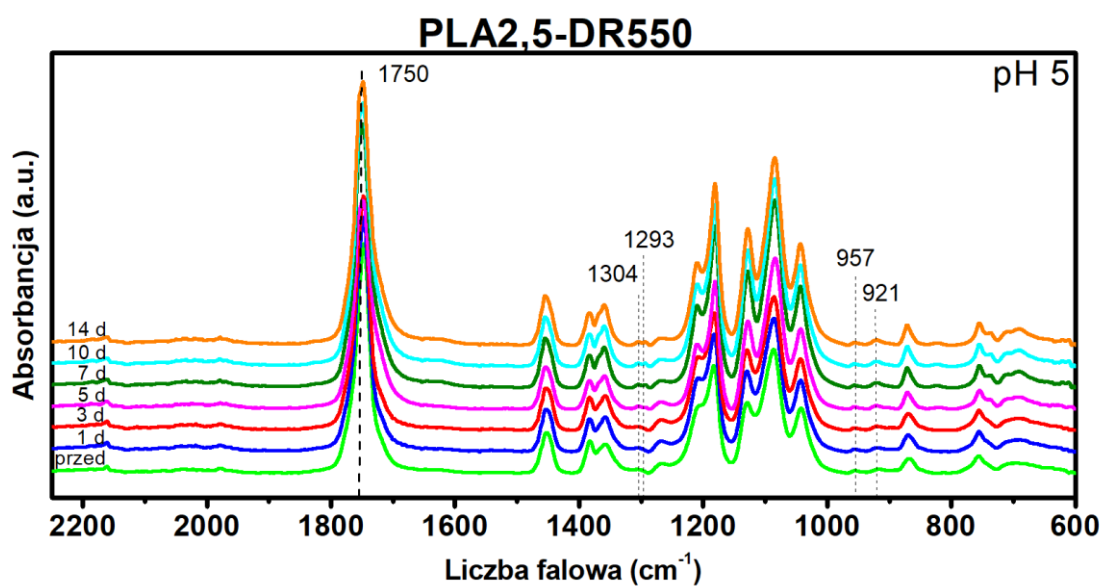
Rysunek 36. Spektrogram dla PLA 2,5 - DR 450 w medium o pH 5.



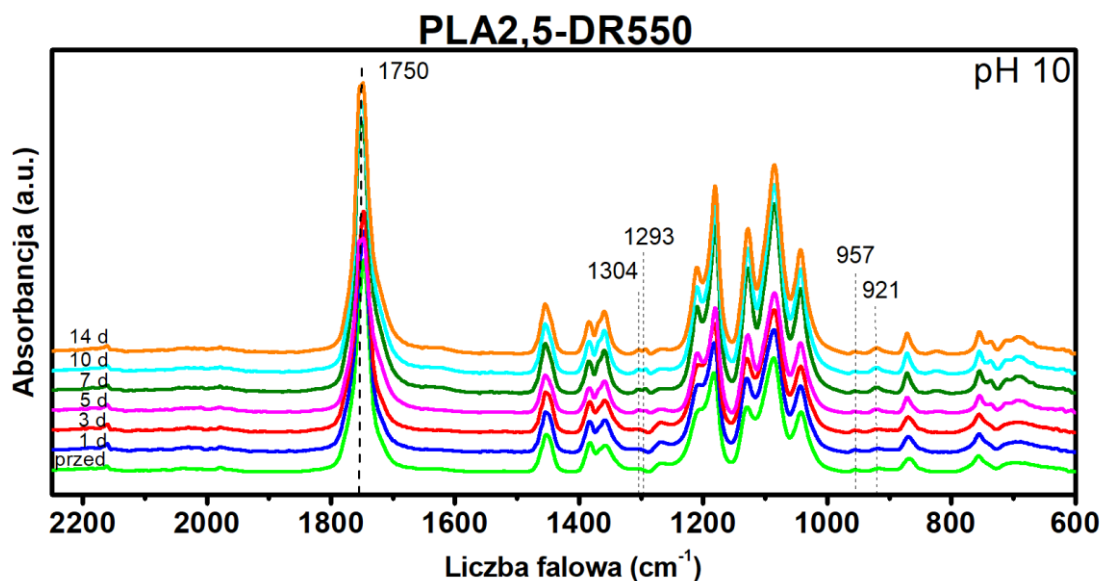
Rysunek 37. Spektrogram dla PLA 2,5 - DR 450 w medium o pH 10.



Rysunek 38. Spektrogram dla PLA 2,5 - DR 550 w medium o pH 3,5.

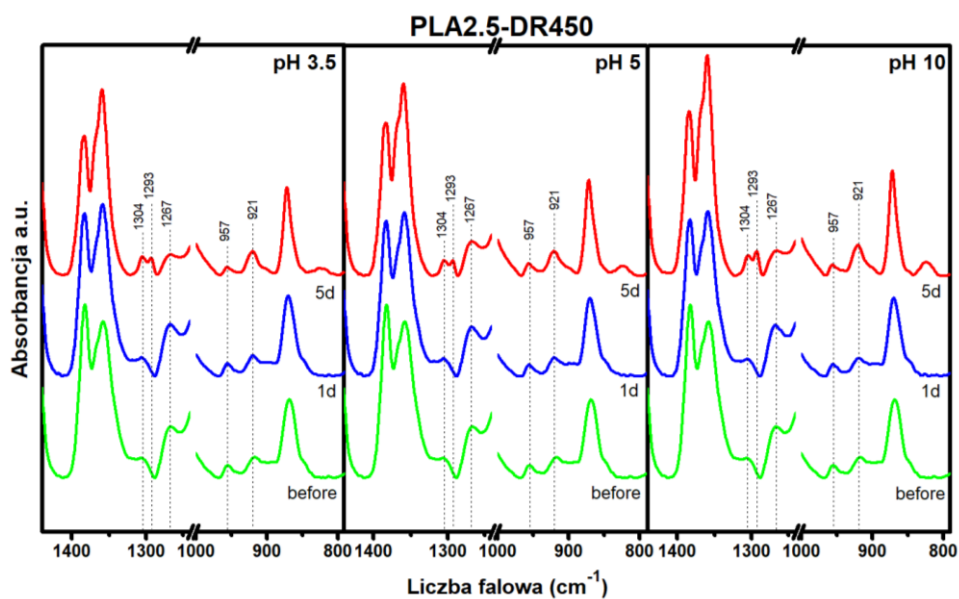


Rysunek 39. Spektrogram dla PLA 2,5 - DR 550 w medium o pH 5.

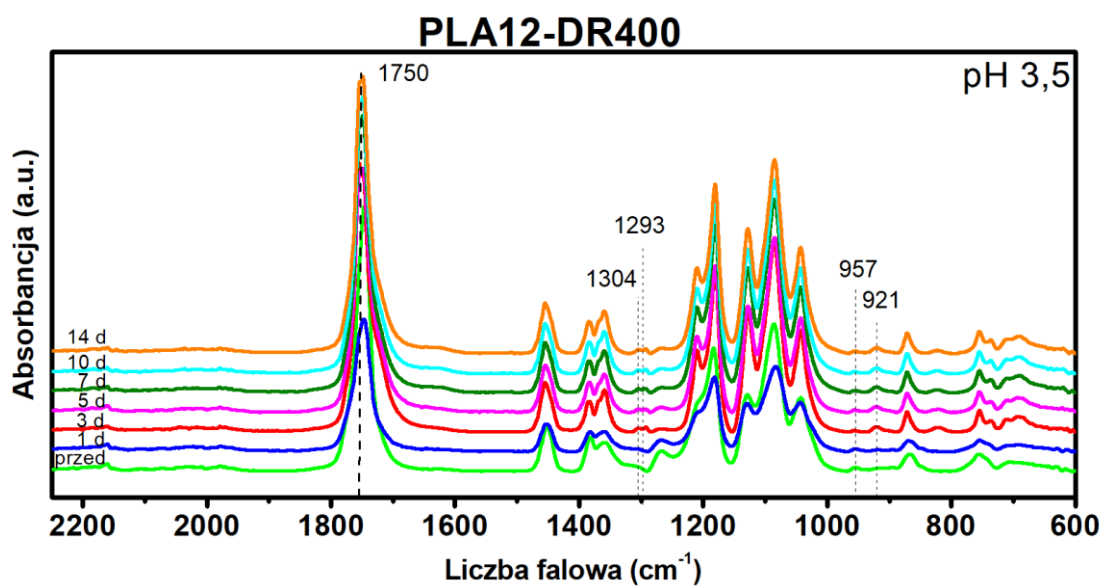


Rysunek 40. Spektrogram dla PLA 2,5 - DR 550 w medium o pH 10.

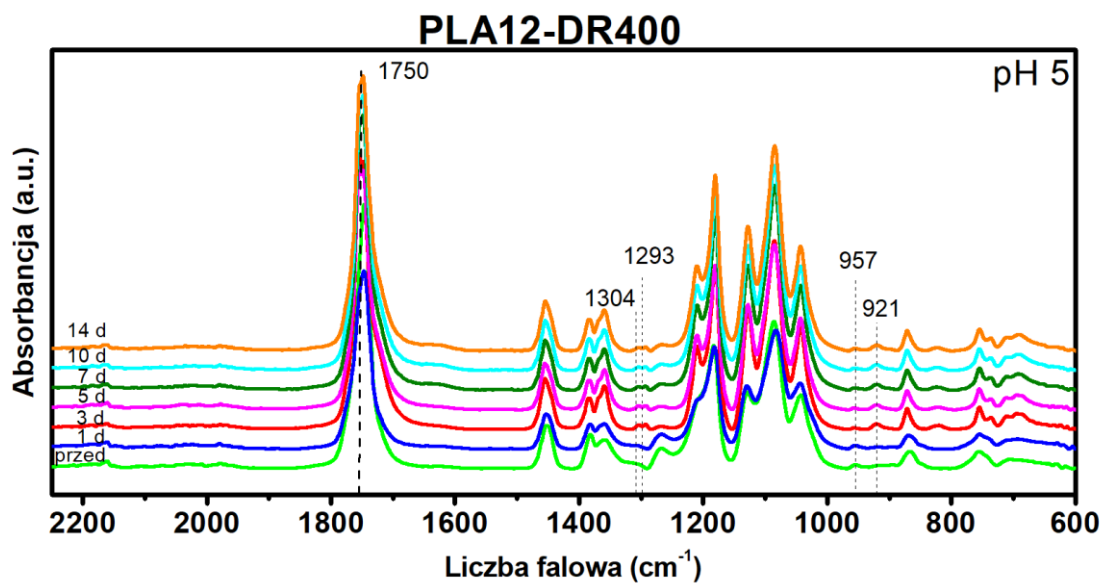
Na rysunkach 35 – 40, przedstawiono spektrogramy FTIR dla PLA 2,5 – DR450 i PLA 1,4 – DR 550, w różnych mediach inkubacyjnych. Analizując zamieszczone widma FTIR można zauważyć, że podobnie jak w przypadku włókien z PLA 1,4 – DR 500 i PLA 1,4 – DR 650, pH środowiska degradacji, nie miało istotnego wpływu na przebieg procesu. Tak jak we wcześniej opisanym PLA 1,4 – DR 500 i PLA 1,4 – DR 650, zauważono, charakterystyczne piki dla PLA, których intensywność wzrastała wraz z postępem procesu. Pik przy 1267 m⁻¹ uległ rozszczepieniu na dwa, 1293 cm⁻¹ i 1304 cm⁻¹, jednakże w tym przypadku zaszło to dopiero po 5 dniach. Wzrost intensywności i poszerzenie zauważono dla piku przy 1750 cm⁻¹, a dla pików przy 957 cm⁻¹ i 921 cm⁻¹, zauważono odpowiednio, spadek i wzrost intensywności wraz z postępem degradacji. Rozszczepienie piku 1267 cm⁻¹ na dwa, przedstawiono na rysunku 40, gdzie powyżej piątego dnia degradacji nie zauważono zmian w tym obszarze.



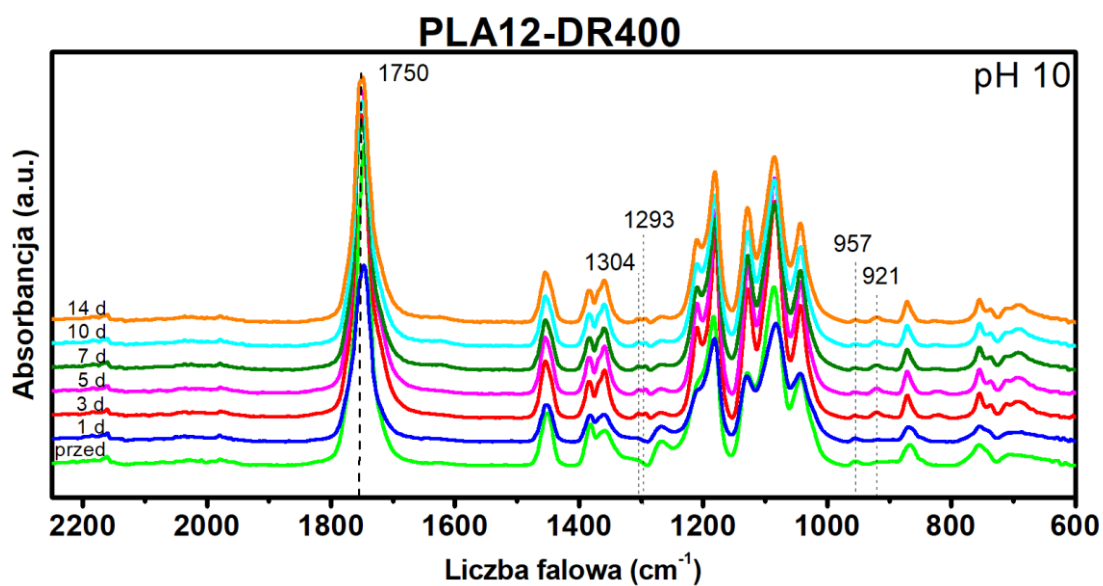
Rysunek 41. Spektrogramy ilustrujące zjawisko rozszczepienia piku 1304 cm^{-1} , na dwa, 1293 cm^{-1} oraz 1267 cm^{-1} dla PLA2,5 – DR450.



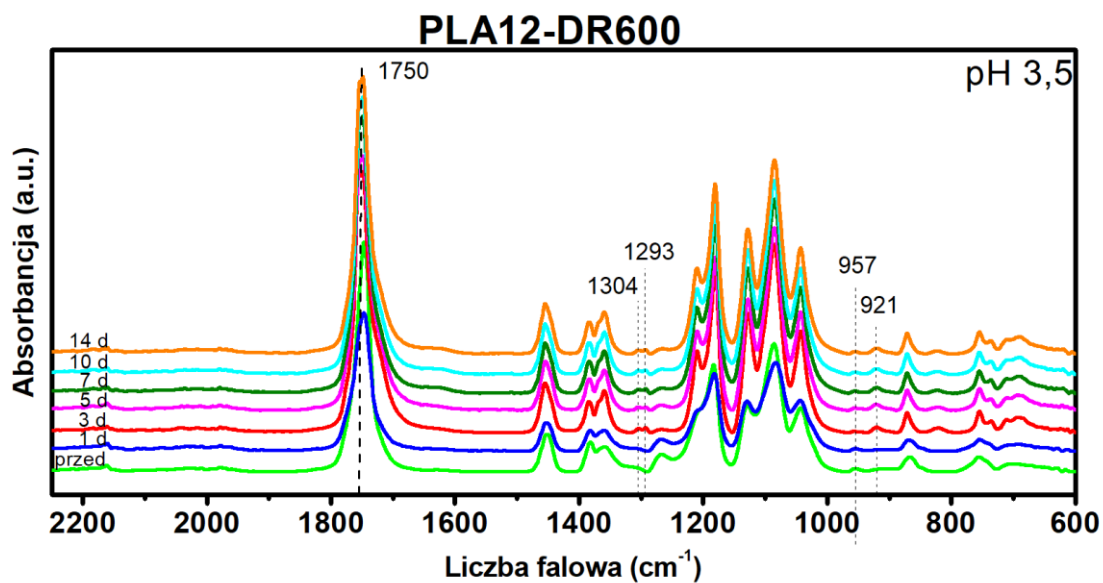
Rysunek 42. Spektrogram dla PLA 12 - DR 400 w medium o pH 3,5.



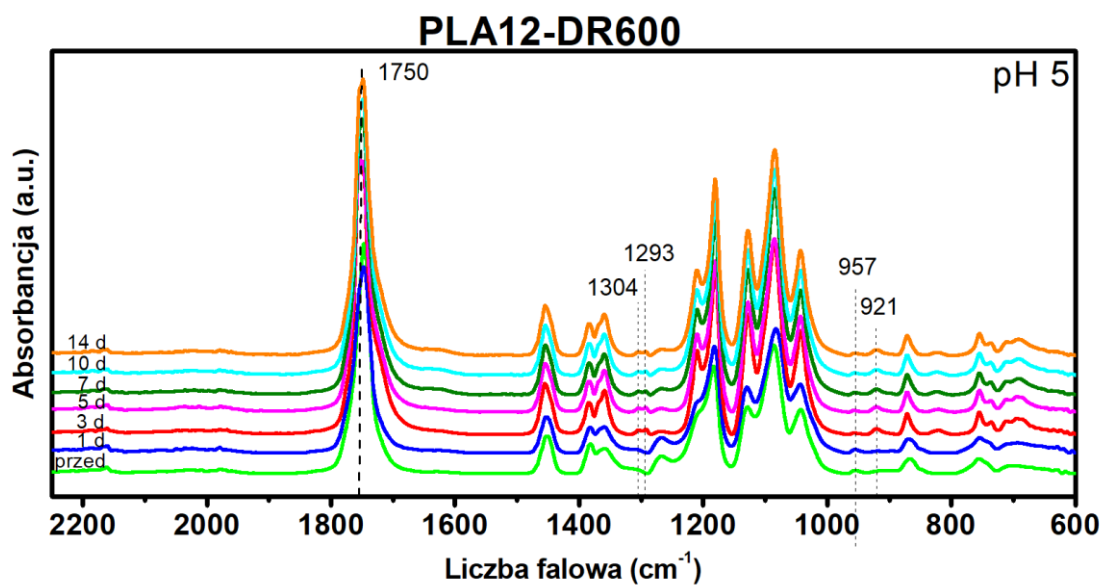
Rysunek 43. Spektrogram dla PLA 12 - DR 400 w medium o pH 5.



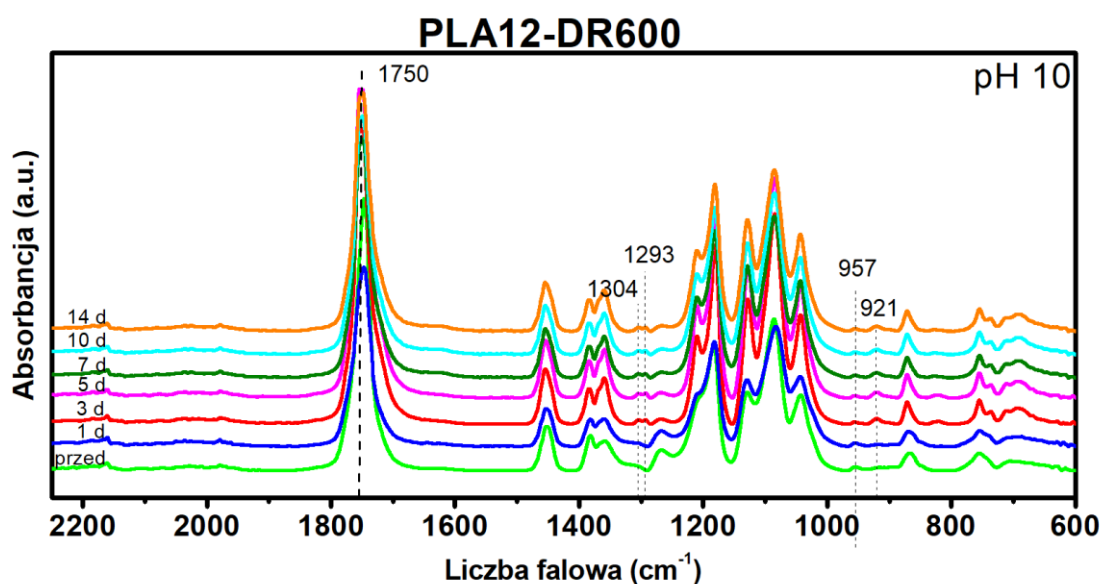
Rysunek 44. Spektrogram dla PLA 12 - DR 400 w medium o pH 10.



Rysunek 45. Spektrogram dla PLA 12 - DR 600 w medium o pH 3,5.

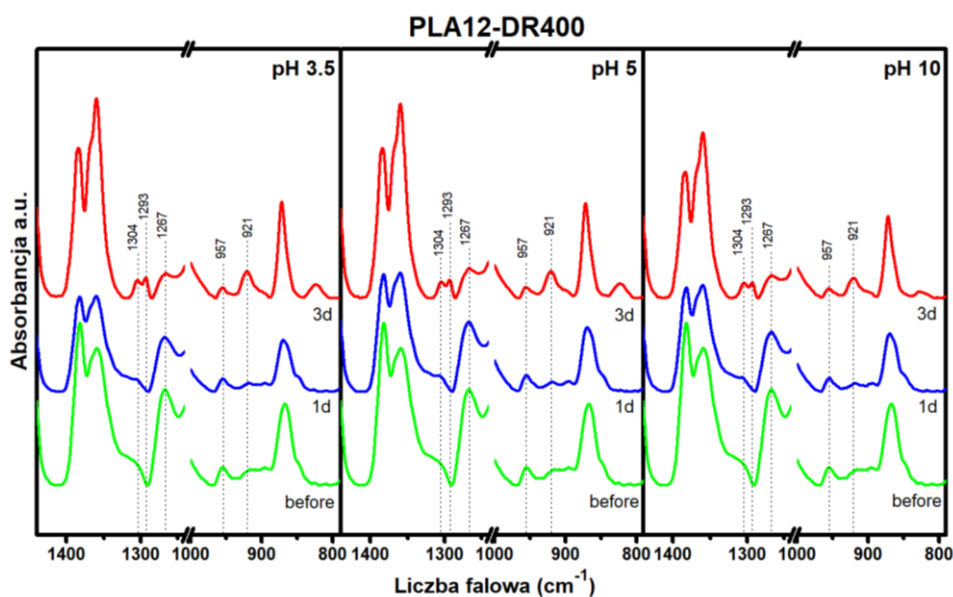


Rysunek 46. Spektrogram dla PLA 12 - DR 600 w medium o pH 5.



Rysunek 47. Spektrogram dla PLA 12 - DR 600 w medium o pH 10.

Na rysunkach 42 – 47, przedstawiono spektrogramy FTIR dla PLA 12 – DR400 i PLA 1,4 – DR 600, w różnych mediach inkubacyjnych. Analizując zamieszczone widma FTIR można zauważyć, że podobnie jak w przypadku włókien z PLA 1,4 – DR 500 i PLA 1,4 – DR 650, pH oraz PLA 2,5 – DR 450 i PLA 2,5 – DR 550, środowiska degradacji, nie miało istotnego wpływu na przebieg procesu. Dla PLA 12- DR 400 i PLA 12 – DR 600 pojawiają się również piki charakterystyczne, jak w pozostałych przypadkach, jednakże ich intensywność wzrastała wraz z postępem procesu dopiero od 3 dnia degradacji. Widoczne na załączonych spektrogramach obniżenie piku 1750 cm⁻¹ oraz pików z zakresu od 1200 cm⁻¹ do 1000 cm⁻¹, mogą być związane ze znaczną, początkową degradacją w obszarach amorficznych, zanim rozpoczęło się porządkowanie struktury polimeru w kolejnych dniach. Pik przy 1267 m⁻¹, podobnie jak przy poprzednich tworzywach, uległ rozszczepieniu na dwa, 1293 cm⁻¹ i 1304 cm⁻¹, po trzecim dniu degradacji. Wzrost intensywności i poszerzenie zauważono dla piku przy 1750 cm⁻¹, a dla pików przy 957 cm⁻¹ i 921 cm⁻¹, zauważono odpowiednio, spadek i wzrost intensywności. Rozszczepienie piku 1267 cm⁻¹ na dwa, przedstawiono na rysunku 47, gdzie podobnie jak dla PLA 1,4 powyżej trzeciego dnia degradacji nie zauważono zmian w tym obszarze.



Rysunek 48. Spektrogramy ilustrujące zjawisko rozszczepienia piku 1304 cm^{-1} , na dwa, 1293 cm^{-1} oraz 1267 cm^{-1} dla PLA12 – DR400.

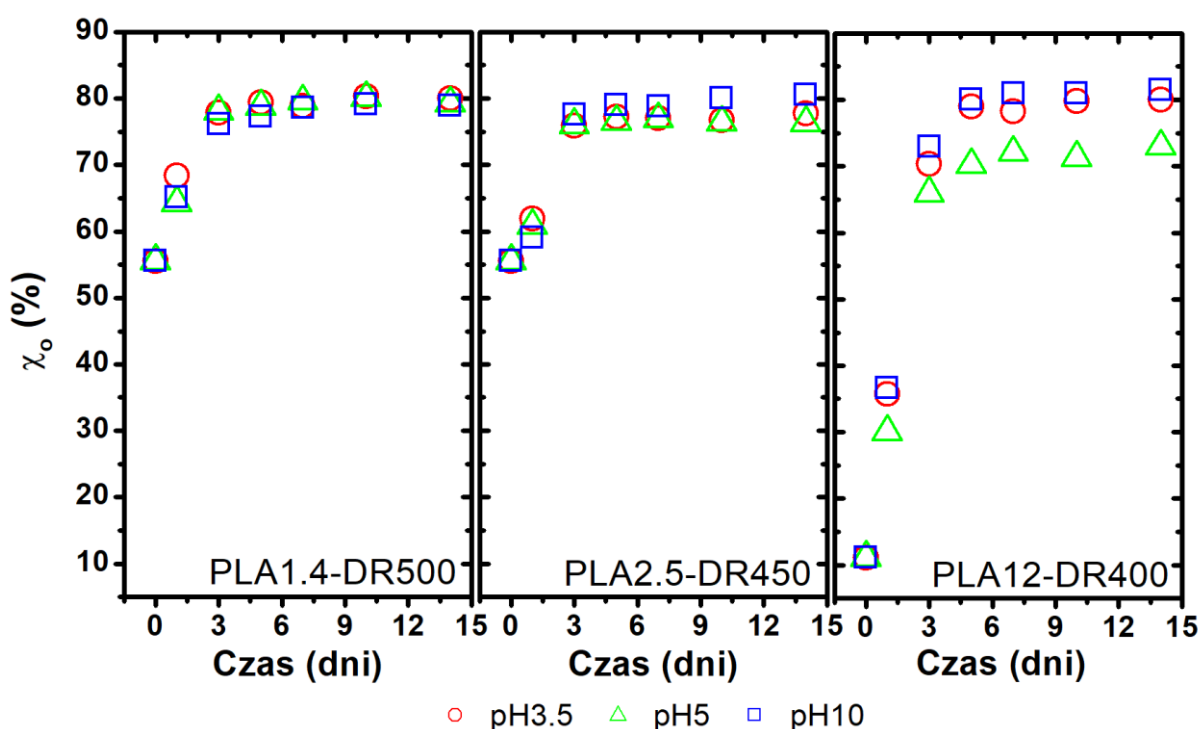
Niezależnie od zawartości izomeru D-laktydu w polimerze bazowym, po trzech dniach degradacji zaobserwowano spadek intensywności piku przy 1267 cm^{-1} , podczas gdy pasmo przy 1293 cm^{-1} wyraźnie rozdzieliło się na dwa, 1293 cm^{-1} i 1304 cm^{-1} . Zmiany te wskazują na tworzenie się grup winylowych w wyniku degradacji (1304 cm^{-1}), prawdopodobnie pochodzących z grup ketonowych ($-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$) oraz jednocześnie selektywne uporządkowanie struktur PLA; wzrost intensywności pasma przy 1293 cm^{-1} . Zgodnie z rysunkiem przedstawiającym wykresy, zauważyć można, że zaobserwowane zjawisko, nie postępowało w kolejnych dniach degradacji.

Piki znajdujące się przy 921 cm^{-1} są związane z uporządkowanymi regionami form polimorficznych α i α' , natomiast piki przy 957 cm^{-1} odpowiadają amorficznym regionom PLA. W zależności od zawartości izomeru D-laktydu w tworzywie włókien, można zaobserwować różne intensywności zmian w tych pasmach. Najbardziej zauważalną zmianę zaobserwowano dla tworzywa zawierającego największą ilość izomeru D-laktydu (12%), który jest polimerem amorficznym. Mierząc absorbancję całkowitą pasm 921 cm^{-1} i 957 cm^{-1} , możemy określić ogólny udział uporządkowanych obszarów w materiale:

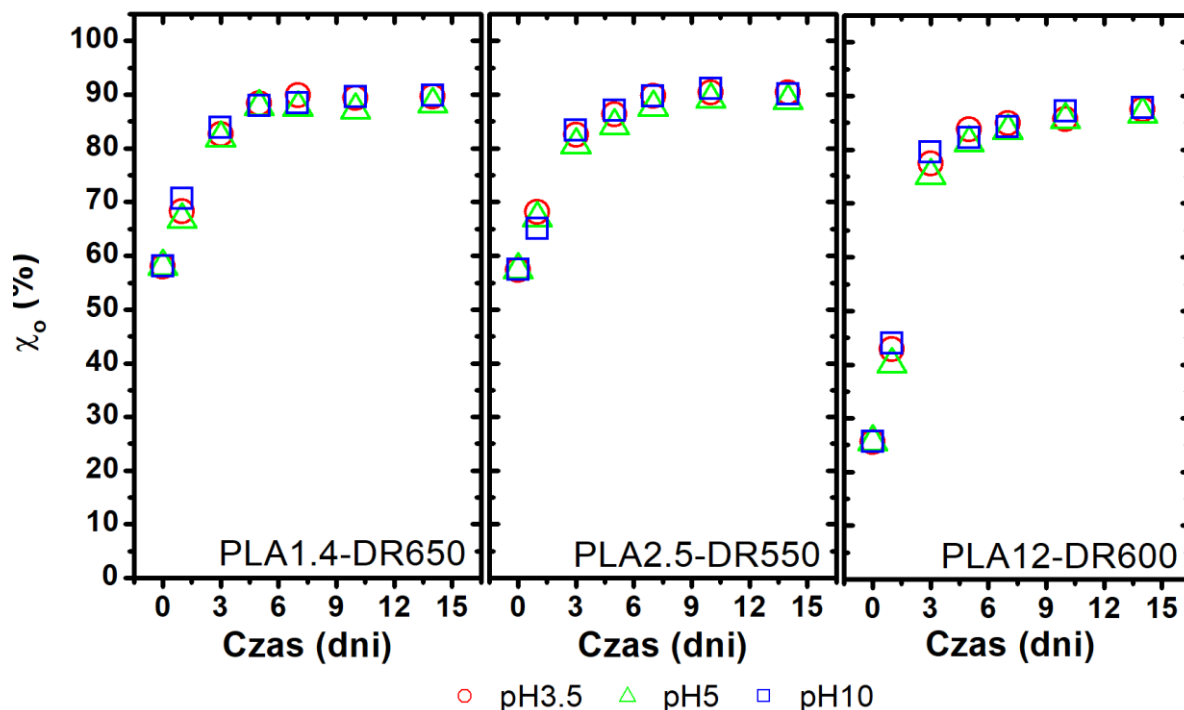
$$x_{IR} = \frac{A_{i921}}{A_{i921} + A_{i957}} \quad (30)$$

gdzie x_{IR} to ogólny wskaźnik krystaliczności, a A_{i921} i A_{i957} określają całkowitą absorbancję pasm odpowiednio przy 921 cm^{-1} i 957 cm^{-1} .

Zmiany wartości wskaźnika krystaliczności próbek, zależne od czasu degradacji, przedstawiono na rysunkach 49 i 50. Niezależnie od zawartości izomeru D-laktydu w PLA, stopień krystaliczności próbek poddanych procesowi degradacji wzrasta wraz z kolejnymi interwałami czasowymi. Najbardziej widoczne zmiany zaobserwowano dla PLA12, gdzie zaobserwowano niewielki wzrost ilości fazy krystalicznej po pierwszym dniu, a w kolejnych dniach wzrost ten był dużo większy. Dodatkowo, można zauważyć, że dla włókien o większych wartościach rozciągu, struktura krystaliczna charakteryzowała się bardziej równomiernym uporządkowaniem, niż w przypadku mniejszych wartości rozciągow. Dla wszystkich rodzajów polimerów powstające produkty degradacji w trzecim dniu wykazywały się większym przyrostem tej fazy. Natomiast dalszy proces degradacji skutkował niewielkim wzrostem stopnia krystaliczności próbek. Jest to typowa zależność, obserwowana w badaniach degradacji, gdyż w pierwszej kolejności degradują obszary amorficzne, czyli mniej uporządkowane. Ponadto, określenie ogólnego wskaźnika krystaliczności za pomocą spektroskopii w podczerwieni zostało potwierdzone przez kolejne badania przeprowadzone metodą szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej WAXD.



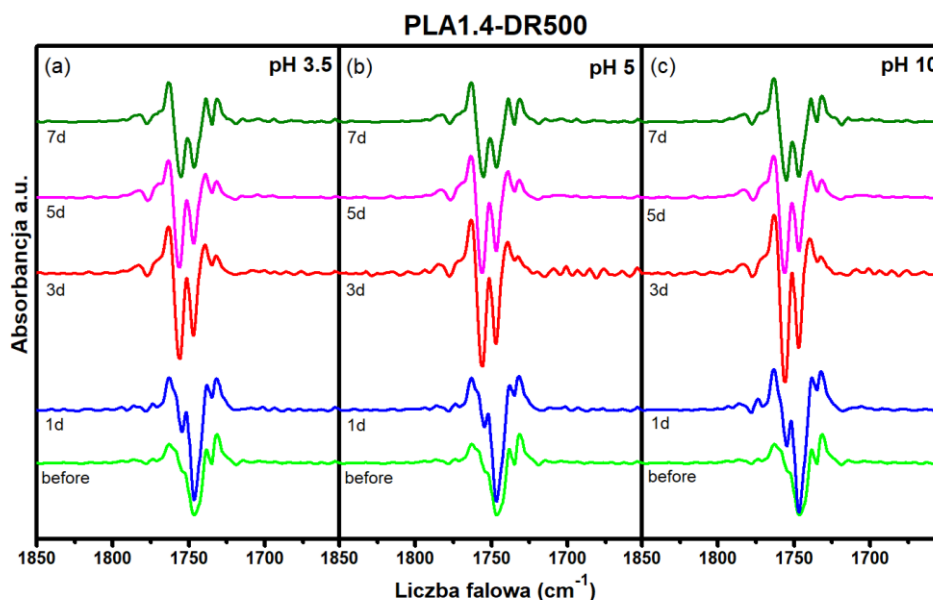
Rysunek 49. Zmiany stopnia krystaliczności włókien PLA 1,4 – DR 500, PLA 2,5 – DR450, PLA 12 – DR 400, w funkcji czasu termicznie wspomaganą degradacji hydrolytycznej, przy użyciu FTIR.



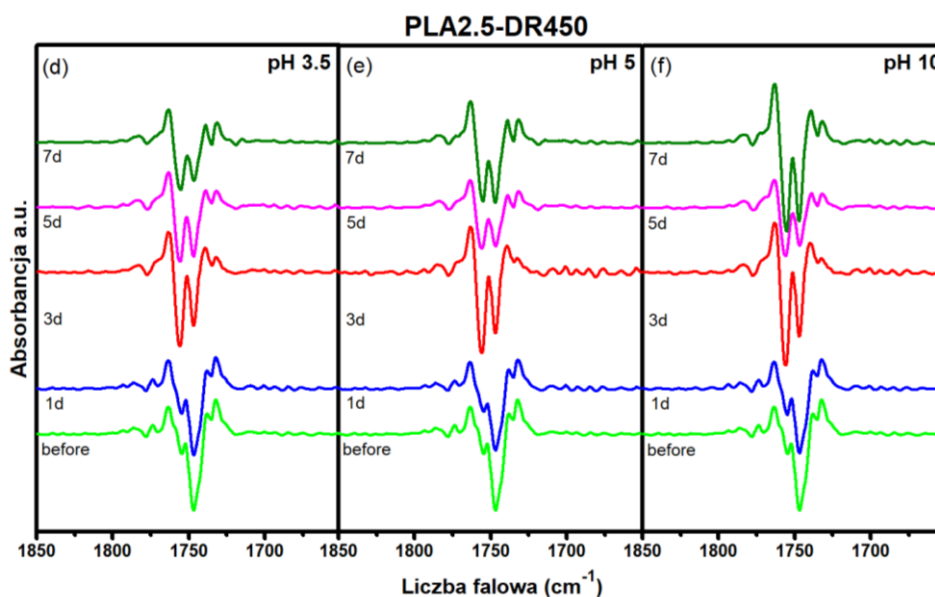
Rysunek 50. Zmiany stopnia krystaliczności włókien PLA 1,4 – DR 650, PLA 2,5 – DR550, PLA 12 – DR 600, w funkcji czasu termicznie wspomaganą degradacji hydrolytycznej, przy użyciu FTIR.

Dodatkowo zaobserwowano znaczące zmiany w zakresie piku przy 1750 cm^{-1} , który opisuje ilościowe przejścia między fazami krystalicznymi α i α' , [204]. Wraz z postępowaniem degradacji zauważono znaczny wzrost jego intensywności i rozszerzenie piku. Analizując drugą pochodną absorbancji dla pasma 1750 cm^{-1} , można zaobserwować, jak w trakcie procesu degradacji, dochodzi do przekształcenia struktury α' w α , co pozwala na wstępną ocenę zachodzących zmian. Na rysunkach 51 – 53, przedstawiono profile drugiej pochodnej ilustrujące zmiany jakościowe (pasma 1750 cm^{-1}) dla analizowanych materiałów. Ze względu na największe zmiany konformacyjne dla PLA 1,4 – DR500, PLA 2,5 – DR 450 i PLA 12 -DR 400, wyniki właśnie dla tych próbek zdecydowano się przedstawić. Obszar rozciągania wiązania karboksylowego ($1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$) jest wrażliwy na konformację łańcucha i może być wykorzystany do rozróżnienia form krystalicznych PLA. W tym regionie uporządkowana forma α PLA widoczna jest jako rozszczepienie pasma, podczas gdy nieuporządkowana forma α' wykazuje tylko jedno intensywne pasmo w tym regionie. Analizując zamieszczone wykresy, można zauważyć, że we wszystkich badanych próbkach, podczas degradacji hydrolytycznej, dochodzi do charakterystycznego rozszczepienia pasma 1750 cm^{-1} , co świadczy o transformacji formy α' w formę α . Największe zmiany zauważalne są dla tworzywa włókien zawierającego 12% izomeru D-laktydu, niezależnie od

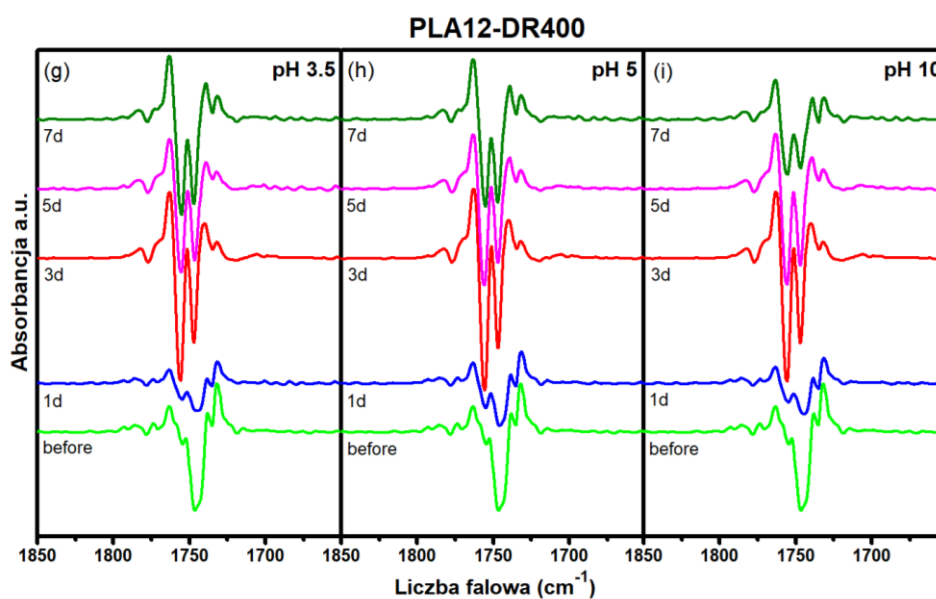
zastosowanego medium inkubacyjnego. We wszystkich polimerach, po pierwszym dniu degradacji, zaobserwowano powolne zmiany konformacyjne struktury nadcząsteczkowej. Po trzech dniach nastąpił znaczny wzrost zawartości krystalitów w pozostałościach włókien, a najobszerniejsze zmiany zaobserwowano dla PLA12-DR400. W każdym kolejnym dniu degradacji intensywność rozszczepionego pasma malała, co wskazuje na początek procesu degradacji w obszarach krystalicznych. Intensywne zmiany dopiero w trzecim dniu procesu, mogą być związane z tym, iż w pierwszej kolejności degradacji ulega faza amorficzna, a dopiero później (w wyniku skracania łańcucha polimeru), dochodzi do przemian w fazie krystalicznej. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że podczas degradacji hydrolytycznej PLA na poziomie cząsteczkowym, w pierwszej kolejności, dochodzi do „ujawniania” się bardziej uporządkowanej formy α , a dopiero wraz z postępem procesu, dochodzi do jej degradacji.



Rysunek 51. Profile drugiej pochodnej ilustrujących jakościowe zmiany (pasm 1750 cm^{-1}) dla PLA 1,4 - DR 500, w różnych mediach inkubacyjnych.



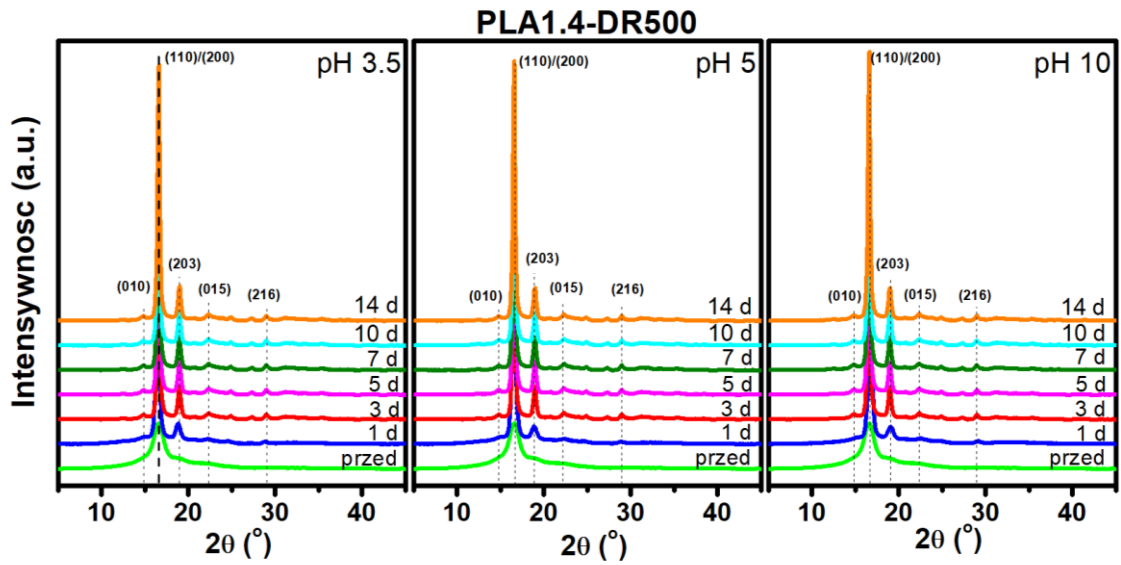
Rysunek 52. Profile drugiej pochodnej ilustrujących jakościowe zmiany (pasm 1750 cm^{-1}) dla PLA 2,5 - DR 450, w różnych mediach inkubacyjnych.



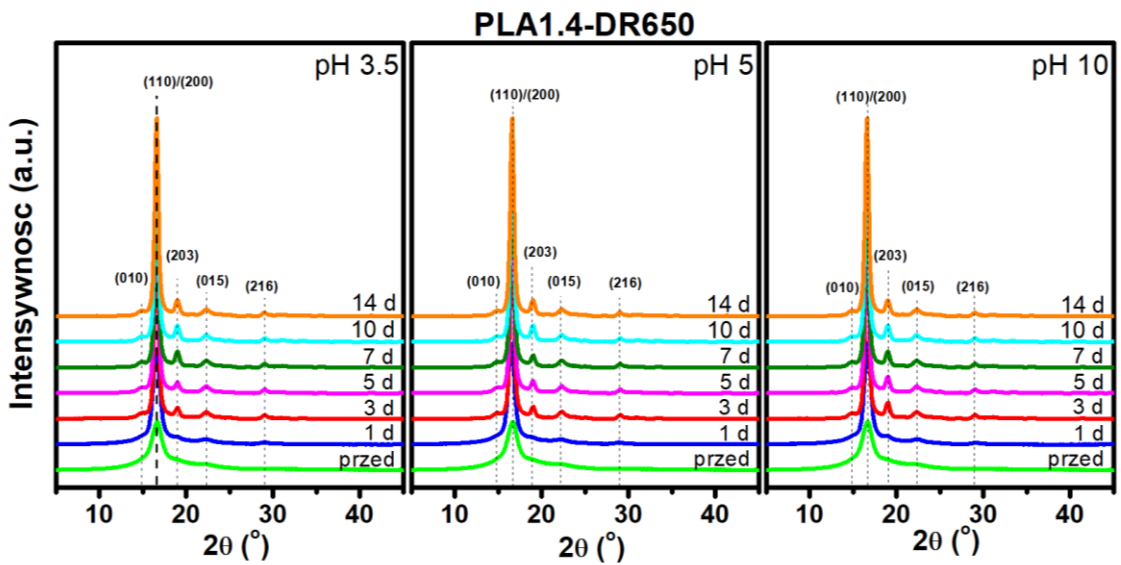
Rysunek 53. Profile drugiej pochodnej ilustrujących jakościowe zmiany (pasm 1750 cm^{-1}) dla PLA 12 - DR 600, w różnych mediach inkubacyjnych.

4.5. Analiza budowy nadcząsteczkowej metodą WAXD

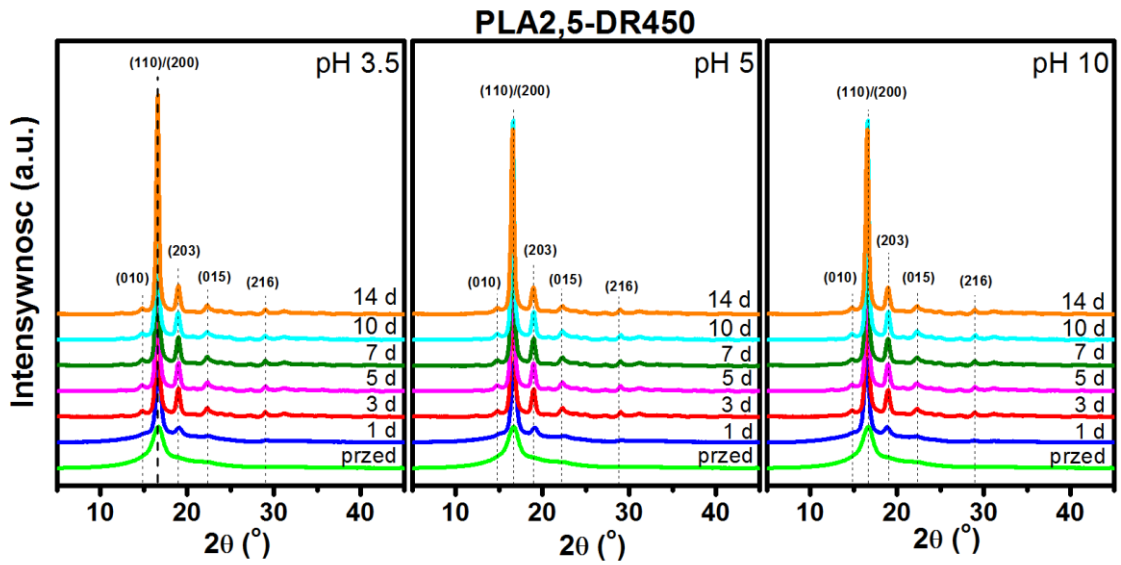
Wyniki badań FTIR włókien po degradacji wykazały zmiany strukturalne PLA na poziomie cząsteczkowym i nadcząsteczkowym, obejmujące zjawiska orientacji i krystalizacji. Szczegółowe badanie struktury nadcząsteczkowej tworzywa włókien wykonano za pomocą szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej WAXD. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich badanych próbek włókien z PLA przed i po procesie degradacji przedstawiono na rysunkach 54 – 59. Należy zauważyć, że dyfraktogramy zarejestrowane dla próbek o dłuższym czasie degradacji, mają podobny kształt do tych uzyskanych po trzech dniach. Dodatkowo dyfraktogramy próbek tego samego polimeru, ale przy różnych wartościach rozciągu, nie wykazują znaczących różnic. Przed degradacją próbki były amorficzne z niską zawartością *mezofazy* (PLA12) lub semikrystaliczne (PLA2.5 i PLA1.4) z wyższą zawartością formy krystalicznej, która głównie uzależniona była od zawartości izomeru D-laktydu w tworzywie włókna i wynikała ze stopnia rozciągu [66]. Po pierwszym dniu termicznie wspomaganą degradacji hydrolytycznej wszystkie badane próbki posiadały obszary krystaliczne, o czym świadczą zaobserwowane na dyfraktogramach dwa dominujące piki dyfrakcyjne przy wartościach kąta 2θ wynoszących $16,5^\circ$ i $18,8^\circ$. Odpowiadają one ugięciu promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach krystalograficznych (110)/(200) i (203) formy α' lub α poli(L-laktydu). Ponadto widoczne były małe piki dyfrakcyjne przy wartościach $14,9^\circ$, $22,3^\circ$ i $28,8^\circ$, które przypisano refleksom z płaszczyzn sieciowych (010), (015) i (216) formy α PLA. Należy zauważyć, że najwyższe uporządkowanie struktury nadcząsteczkowej tworzywa włókien po degradacji, z wyraźnymi widocznymi szczytami dyfrakcyjnymi formy α , zaobserwowano dla włókien których wyjściowa struktura była amorficzna. Zgodnie z tym, można wnioskować, że forma semikrystaliczna PLA jest bardziej odporna na proces degradacyjny w kontekście zmian na poziomie nadcząsteczkowym. W przypadku tych włókien, dopiero po trzech dniach uwidacznia się wysoce uporządkowana struktura produktów degradacji włókien PLA.



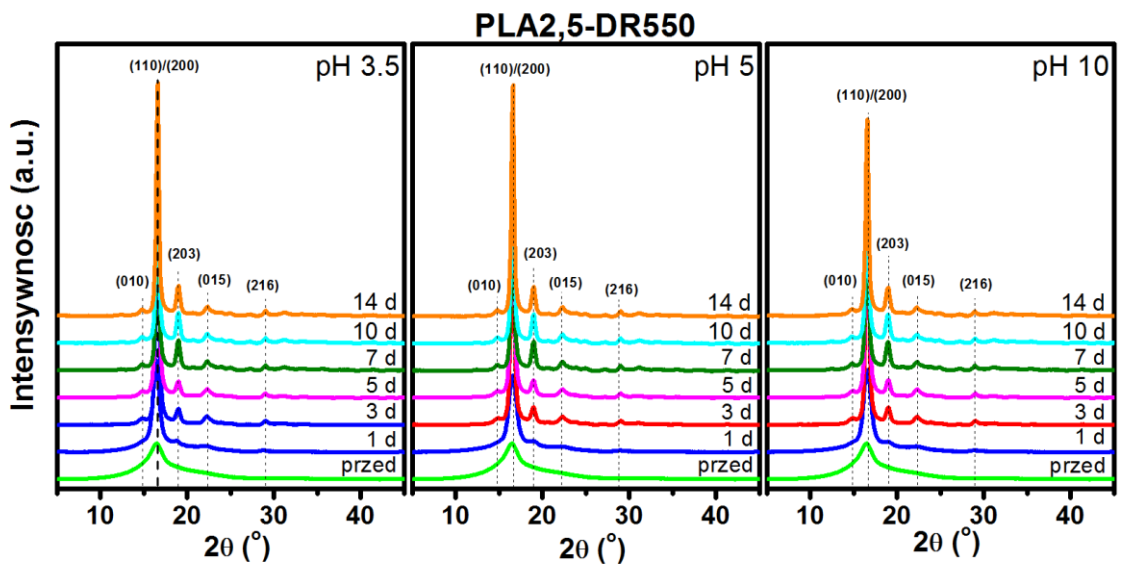
Rysunek 54. Profile WAXD dla PLA 1,4-DR500.



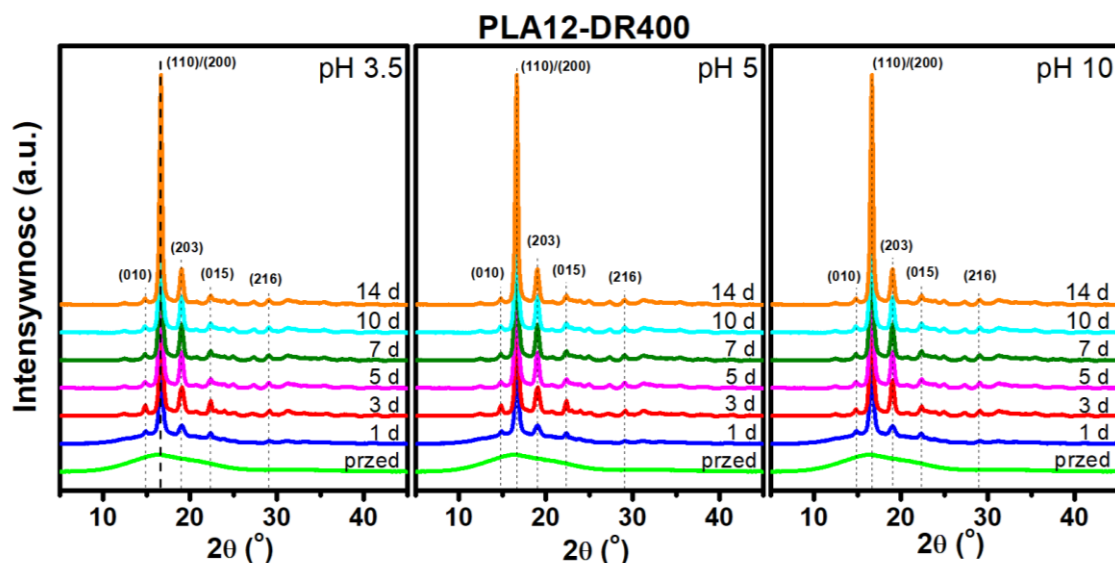
Rysunek 55. Profile WAXD dla PLA 1,4-DR650.



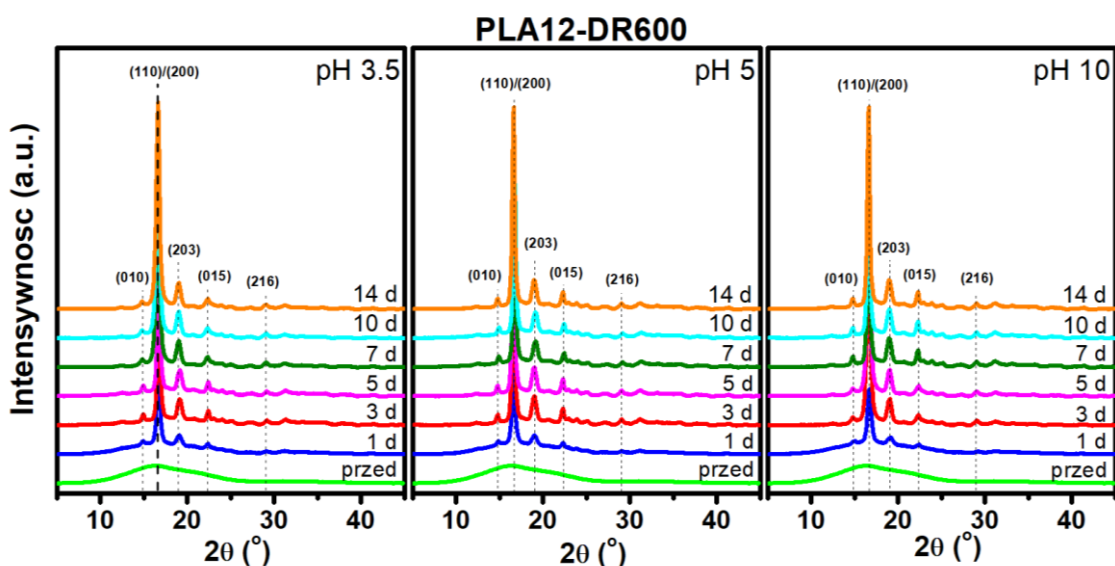
Rysunek 56. Profile WAXD dla PLA 2,5-DR450.



Rysunek 57. Profile WAXD dla PLA 2,5-DR550.



Rysunek 58. Profile WAXD dla PLA 12-DR600.

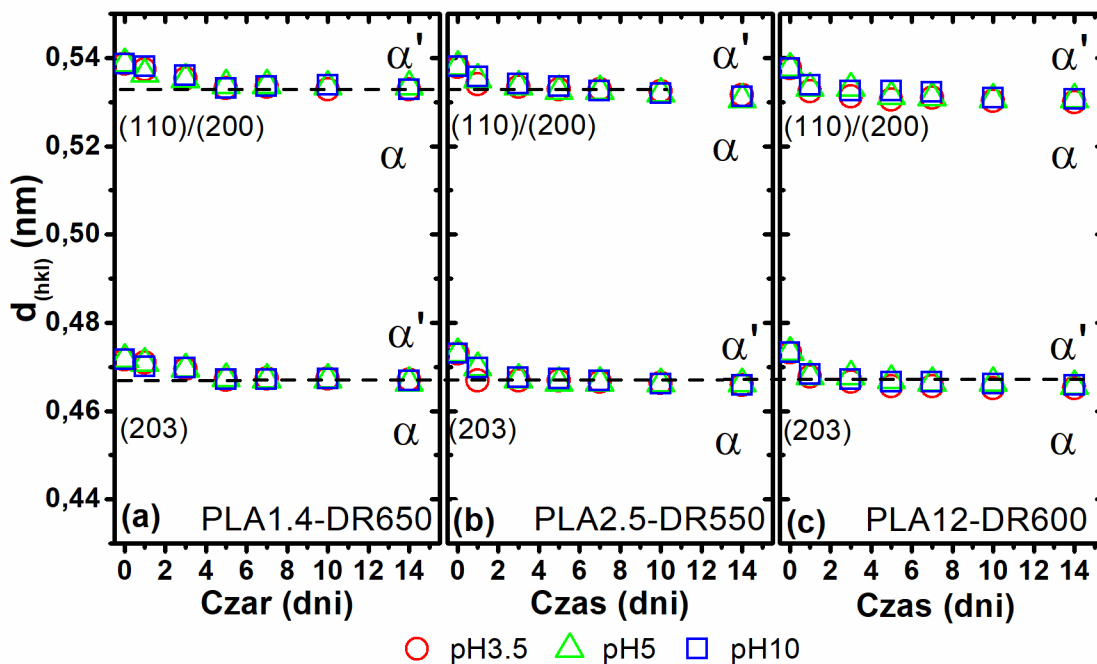


Rysunek 59. Profile WAXD dla PLA 12-DR600.

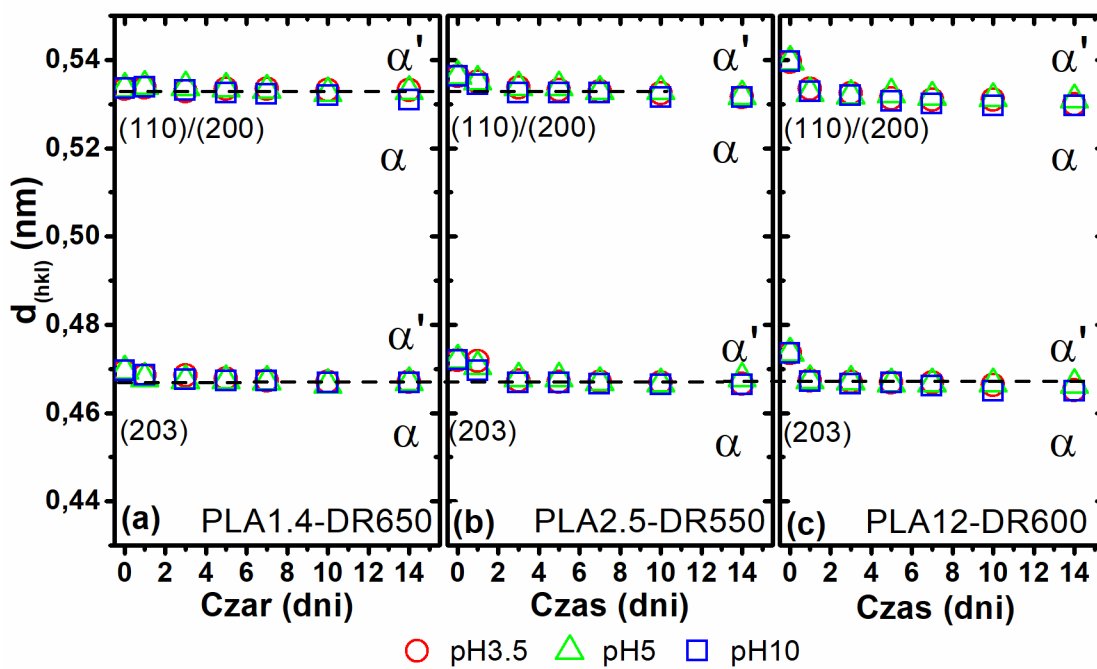
Tworzenie nieuporządkowanej (ang. disorder) lub uporządkowanej (ang. order) formy krystalicznej PLA, podczas termicznie wspomaganą degradacji hydrolytycznej, zostało zidentyfikowane poprzez analizę odległości międzypłaszczyznowej (ang. d-spacing), która została obliczona za pomocą równania Braggów:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (31)$$

gdzie λ to długość fali źródła promieniowania rentgenowskiego (0,15418 nm), a θ to kąt odbicia (połowa 2θ pozycji pików). Odległość międzypłaszczyznową (d-spacing) obliczono dla najintensywniejszych pików dyfrakcyjnych odpowiadających płaszczyznom (110)/(200) i (203), które były widoczne w dyfraktogramach uzyskanych dla materiałów semikrystalicznych, już po pierwszym dniu degradacji.



Rysunek 60. Zmiany w odległościach międzypłaszczyznowych (długości sieci) kryształów w PLA 1,4 - DR 500, 2,5 - DR 450, 12 - DR 400 w zależności od czasu termicznie wspomaganą degradacji hydrolitycznej, w różnych mediach inkubacyjnych.



Rysunek 61. Zmiany w odległościach międzypłaszczyznowych (długości sieci) kryształów w PLA 1,4 - DR 650, 2,5 - DR 550, 12 - DR 600 w zależności od czasu termicznie wspomaganą degradacji hydrolytycznej, w różnych mediach inkubacyjnych.

Zmiany odległości międzypłaszczyznowej przedstawione na Rysunkach 60 i 61 wyraźnie potwierdzają porządkowanie się formy krystalicznej do idealnej komórki elementarnej formy α PLA podczas termicznie wspomaganą degradacji hydrolytycznej dla wszystkich badanych materiałów. Nadcząsteczkowa struktura włókien PLA12-DR400 zawiera fazę mezomorficzną i niewielką ilość nieuporządkowanych kryształów formy α' , gdzie średnie wartości odległości międzypłaszczyznowej wynoszą 0,537 nm i 0,472 nm, odpowiednio dla płaszczyzn (110)/(200) oraz (203). Oszacowane wartości stałych sieci były równe $a = 1,074$ nm, $b = 0,620$ nm oraz $c = 2,967$ nm. Zastosowane warunki degradacji wymusiły uporządkowanie i krystalizację na poziomie nadcząsteczkowym tworzywa badanych próbek, co zaobserwowano zmniejszeniem odległości międzypłaszczyznowej do około 0,533 nm i 0,468 nm i tym samym występowanie kryształitów formy α o wymiarach komórki lemetarnej $a=1,066$ nm, $b=0,615$ nm, i $c=2,933$ nm. Co ciekawe, nieznacznie lepiej uporządkowane obszary zaobserwowano w przypadku wyjściowego, amorficznego tworzywa włókien, zwłaszcza amorficznego PLA12. Obserwowane wyniki są efektem dwóch zjawisk towarzyszących degradacji. Pierwszym jest hydroliza i spadek masy cząsteczkowej, co zostało przedstawione w pierwszym etapie badań, natomiast drugim jest krystalizacja indukowana termicznie, wynikająca z przeprowadzania procesu

w temperaturze bliskiej punktowi zimnej krystalizacji PLA. Połączenie obu zjawisk stymuluje szybkie uporządkowanie i doskonalenie krystalitów uporządkowanej formy α PLA utworzonych z krótszych łańcuchów polimerowych w odpowiednich warunkach termicznych. Opierając się na aktualnych doniesieniach literaturowych na temat degradacji hydrolytycznej w niższych temperaturach, końcowy efekt przejścia fazowego z nieuporządkowanej do uporządkowanej (ang disorder-to-order phase transition) formy PLA mógłby być taki sam, ale wymagałby realizacji procesu w znacznie dłuższym interwale czasowym.

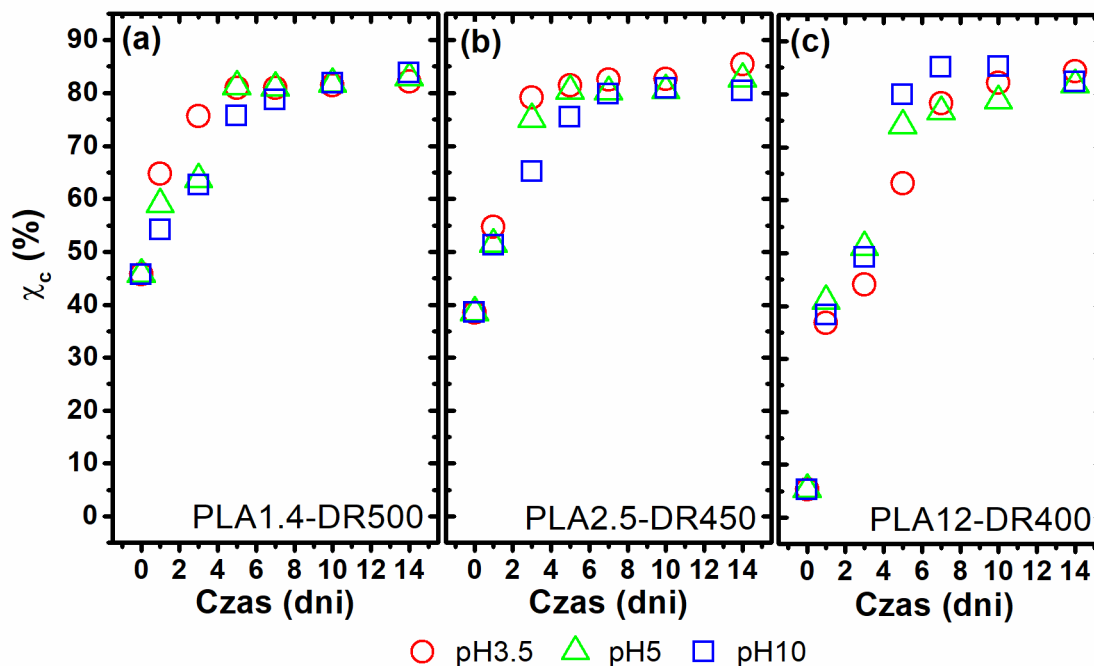
W celu dokładniejszego przeanalizowania struktury badanych materiałów, dyfraktogramy zostały podzielone na halo amorficzne i piki krystaliczne. W tej analizie profile WAXD poddano dekonwolucji na składowe poprzez dopasowane kombinacji funkcji Gaussa i Lorentza przy użyciu oprogramowania WAXSFIT, opartego na metodzie Hindeleh i Johnsona. Kształt halo amorficznego oraz pików mezomorficznych i krystalicznych zostały opisane zgodnie z modelem zaproponowanym przez Stocleta i in. [205]. Zawartość fazy uporządkowanej (fazy krystalicznej i fazy mezomorficznej) w badanych materiałach została obliczona według poniższego równania:

$$\chi_o = \frac{A_C + A_M}{A_A + A_C + A_M} \cdot 100\% \quad (32)$$

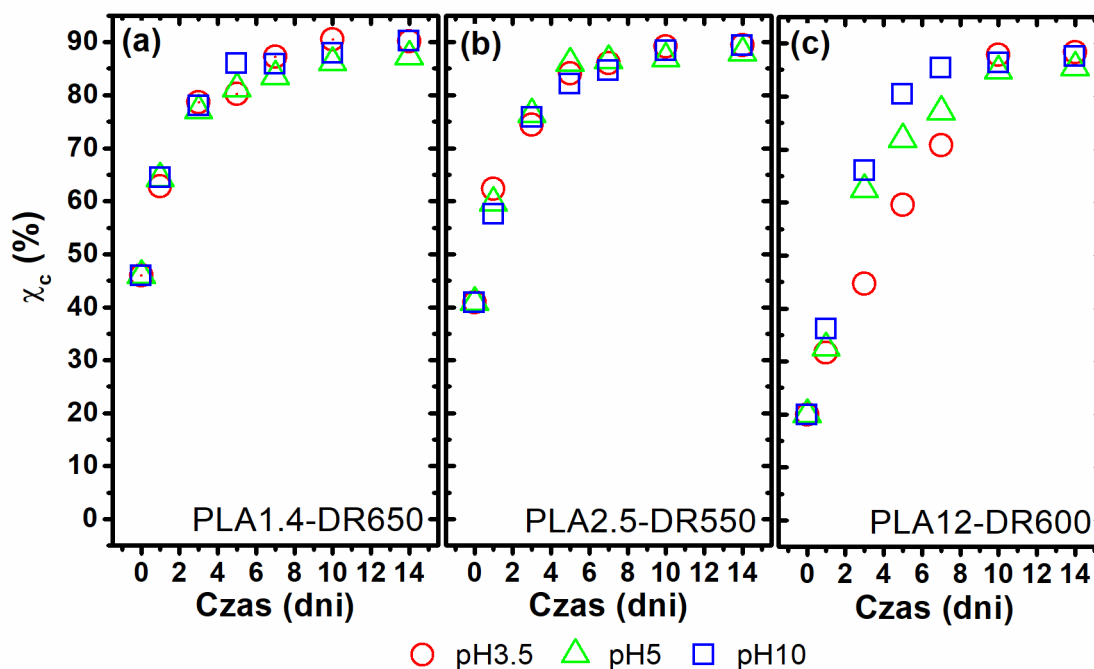
gdzie A_A , A_C i A_M to całkowite intensywności halo amorficznego oraz pików pochodzących z fazy krystalicznej i fazy mezomorficznej.

Na rysunkach 62 i 63 przedstawiono zmianę zawartości fazy uporządkowanej w funkcji czasu degradacji dla badanych próbek. Jak wynika z analizy porównawczej profili dyfrakcyjnych, PLA ulega znacznej krystalizacji w ciągu pierwszych kilku dni i stabilizuje się na wysokim poziomie, wynoszącym około 85%, dla próbek semikrystalicznych i amorficznych, odpowiednio po trzecim i szóstym dniu degradacji. Szacowany udział fazy uporządkowanej jako suma mezofazy i fazy krystalicznej wyraźnie potwierdził zaproponowany model degradacji jako erozję struktury amorficznej w pierwszym etapie, co zaobserwowano w skali makroskopowej i cząsteczkowej, odpowiednio jako erozję i fragmentację materiału oraz spadek masy cząsteczkowej oszacowanej poprzez zmianę lepkości właściwej. W drugim etapie zaobserwowano również degradację wysoko uporządkowanej struktury krystalicznej, ponieważ rozdrobnione części włókien (krystality) uległy erozji.

Zmiany w zawartości fazy uporządkowanej w funkcji czasu degradacji wspomaganie termicznie, pokazują różnice między badanymi próbkami. Jednak kinetyka tych zmian nie została oceniona ze względu na złożoność procesu, a mianowicie jednoczesną krystalizację i erozję fazy amorficznej. Ponadto, zaproponowane warunki degradacji z jednej strony umożliwiły przyspieszoną degradację, ale z drugiej strony spowodowały złożoność procesu, w którym degradacja hydrolytyczna jest wspomagana czynnikiem termicznym. Co więcej, badane obiekty były pozostałością badanych materiałów - głównie tylko ich krystaliczną częścią z powodu degradacji części amorficznej w procesie hydrolizy, już w pierwszym okresie inkubacji. Ta złożoność prowadzi do tego, że równanie Avramiego [206-208] nie może być stosowane bezpośrednio do opisu kinetyki krystalizacji w trakcie degradacji hydrolytycznej badanych obiektów i należy rozważyć jego modyfikacje, które będą przedmiotem dalszych badań.



Rysunek 62. Zmiany stopnia krystaliczności badanych włókien PLA 1,4 – DR 500, PLA 2,5 – DR 450 i PLA 12 – DR400, w funkcji czasu degradacji wspomaganie termicznie



Rysunek 63. Zmiany stopnia krystaliczności badanych włókien PLA 1,4 – DR 650, PLA 2,5 – DR 550 i PLA 12 – DR600, w funkcji czasu degradacji wspomaganą termicznie.

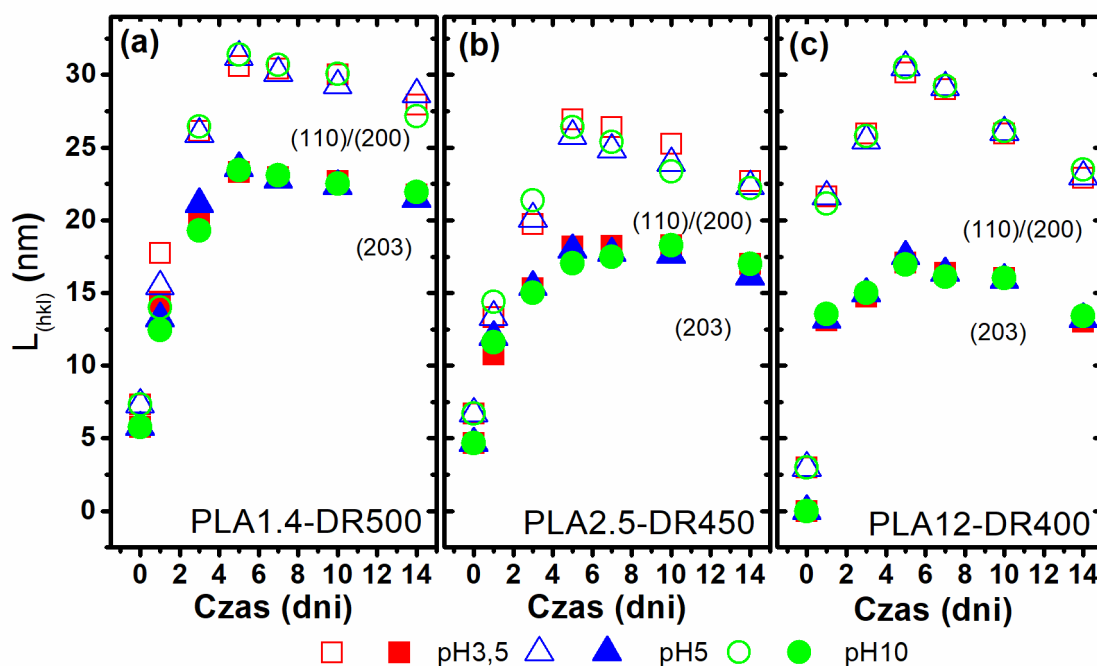
Możliwości tworzenia struktur mikrokrystalicznych PLA zostały zbadane poprzez analizę numeryczną pików dyfrakcyjnych WAXD oraz określenie wielkości obszarów krystalicznych zgodnie ze wzorem Scherrera [209]:

$$L_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (33)$$

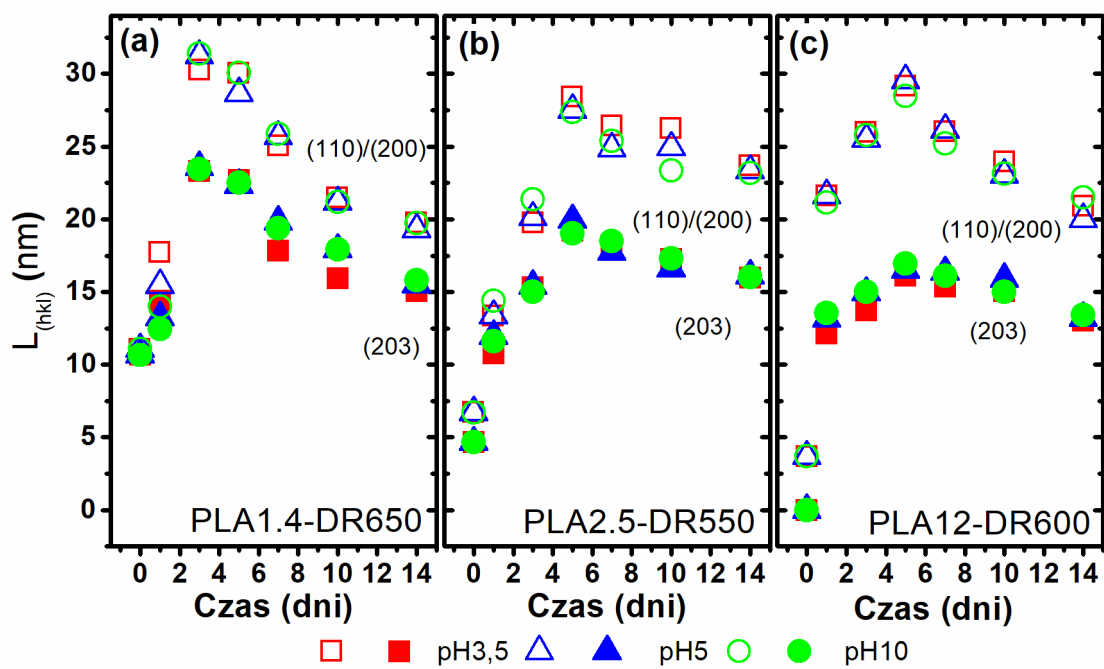
gdzie $L_{(hkl)}$ to średnia wielkość obszarów krystalicznych prostopadłych do płaszczyzn sieci (hkl), θ to kąt Bragga dla płaszczyzn (hkl), λ to długość fali promieniowania rentgenowskiego (dla Cu K α $\lambda = 0,154$ nm), B to połowa szerokości pików dyfrakcyjnych dla płaszczyzn (hkl), a K to stała Scherrera dla danego polimeru (0,9 w tym przypadku).

Na rysunkach 63 i 64, przedstawiono wzrost obszarów krystalicznych prostopadłych do płaszczyzn sieci (110)/(200) i (203). Proces degradacji w warunkach hydrolytycznych doprowadził do krystalizacji PLA i powstania krystalitów, a ich obliczona maksymalna wielkość, zaobserwowana w trzecim dniu degradacji, wyniosła około 30 nm dla próbek PLA1.4-DR500 i PLA12-DR400 oraz około 27 nm dla próbki PLA2.5-DR450. Wielkość kryształków na poziomie dziesiątych części mikrometra świadczy o doskonałości struktury nadcząsteczkowej PLA, a wielkość obszaru krystalicznego sugeruje potencjał do tworzenia submikrokryształów w materiałach z PLA. Tworzenie krystalitów potwierdza powstawanie w procesie degradacji struktury trwałe i trudnych do dalszej degradacji, co mogłoby

sugerować tworzenie mikrokryształitów stanowiących zagrożenie dla środowiska w formie tzw. mikroplastików. Jednak jak pokazano w przeprowadzonym eksperymencie, średnie wielkości obszarów krystalicznych wyraźnie zmniejszały się w trakcie dalszej degradacji. W związku z tym na podstawie uzyskanych wyników można założyć, że degradacja hydrolytyczna powoduje erozję obszarów krystalicznych, a zatem w przypadku PLA tworzenie i doskonalenie fazy krystalicznej nie prowadzi do powstawania struktur nierozkładalnych, co jest istotne z punktu widzenia wpływu na środowisko.



Rysunek 64. Zmiany wielkości kryształków w zależności od czasu degradacji hydrolytycznej włókien PLA 1,4 - DR 500, 2,5 - DR 450 i 12 - DR 400, w różnych mediach inkubacyjnych.



Rysunek 65. Zmiany wielkości kryształków w zależności od czasu degradacji hydrolytycznej włókien PLA 1,4 - DR 650, 2,5 - DR 550 i 12 - DR 600, w różnych mediach inkubacyjnych.

4.6. Analiza zmian właściwości termicznych metodą DSC.

Ostatnia część badań dotyczyła analizy wpływu degradacji hydrolytycznej wspomaganiej termicznie na właściwości termiczne polimeru, do czego wykorzystano skaningowa kalorymetrię różnicową DSC. Na Rysunku 66 przedstawiono przykładowe termogramy DSC zebrane dla badanych próbek przed i po procesie degradacji w medium o pH 5. W przypadku zmian pH medium, nie obserwowano znaczących zmian na krzywych DSC. W tabelach 6 - 11 przedstawiono zaobserwowane temperatury charakterystyczne dla badanych materiałów.

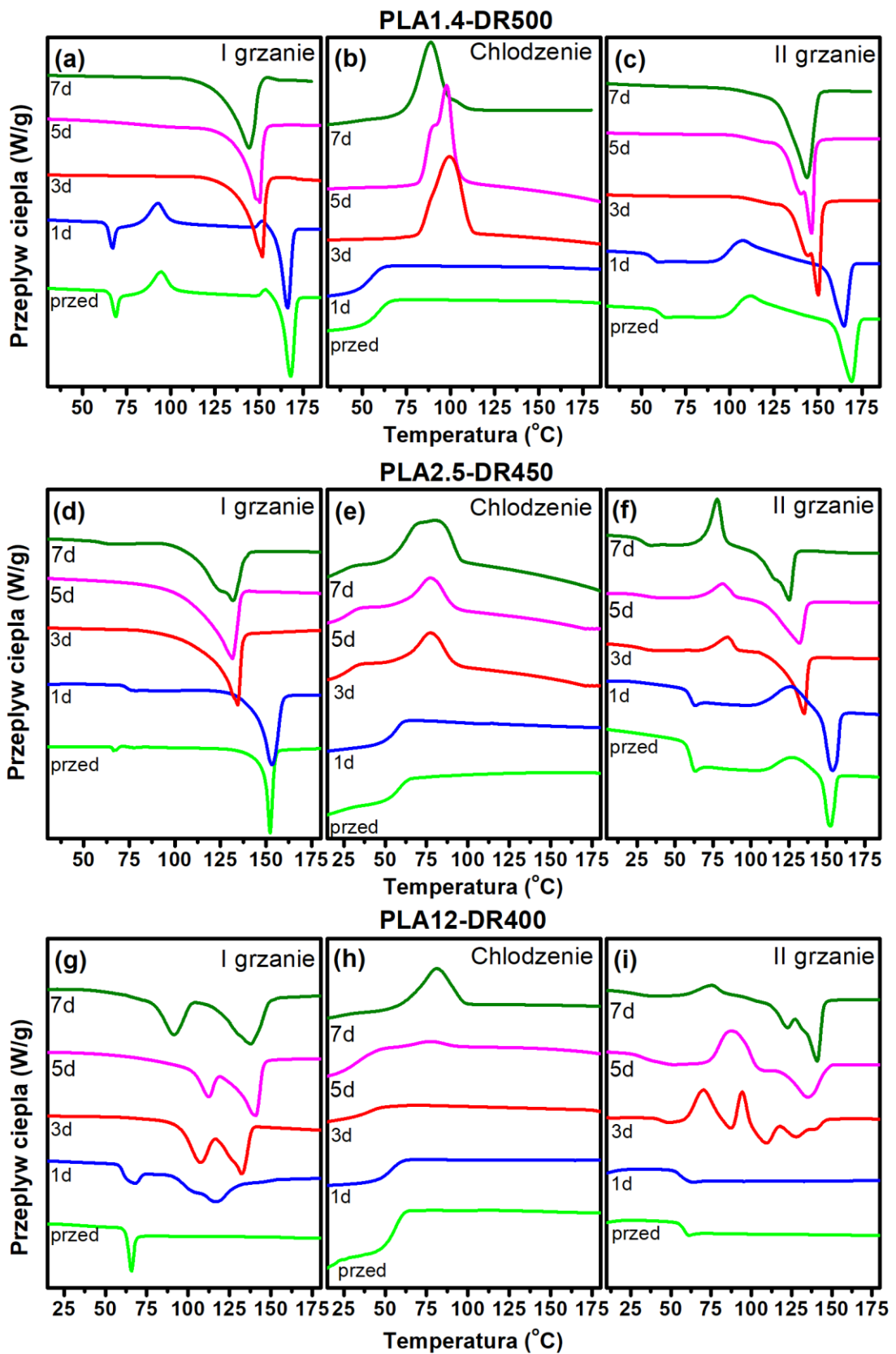
Na Rysunku 66a przedstawiono termogramy DSC dla pierwszego etapu procesu, pierwszy cykl ogrzewania. Dla próbki o najniższej zawartości D-laktydu, PLA1.4-DR500, zaobserwowano brak punktu szklistego i zjawiska zimnej krystalizacji, co jest typowe dla wysoko uporządkowanych struktur polimerowych. Porządkowanie i doskonalenie struktury nadcząsteczkowej PLA zostało opisane w badaniach WAXD i jak widać w badaniach DSC, zjawisko to zostało potwierdzone. Kolejne zmiany zachodzące podczas degradacji, to obecność jedynie temperatury topnienia, co wskazuje, że podczas procesu degradacji w produktach rozpadu obecne są obszary o wysokim uporządkowaniu (rys. 66a i 66c). Dodatkowo widoczny jest znaczny spadek maksymalnej temperatury topnienia z około 170 °C do 150 °C, co prawdopodobnie jest efektem tworzenia się struktury krystalicznej przez krótsze makrocząsteczki, o niższej masie cząsteczkowej [210]. W przypadku badanych włókien z semikrystalicznego PLA, zawierającego 1,4% izomeru D-laktydu, obserwowana transformacja strukturalna powinna być uznana za nieodwracalną, co potwierdzają podobne kształty krzywych DSC, zarówno po drugim jak i po pierwszym cyklu grzewczym. Dodatkowo należy zwrócić uwagę na znaczące zmiany obserwowane podczas procesu chłodzenia. Próbka referencyjna włókien z PLA1.4 charakteryzowała się „gładką” krzywą termogramu chłodzenia z krokiem przepływu ciepła w temperaturze odpowiadającej punktowi szklistemu, widocznego podczas pierwszego i drugiego cyklu grzewczego, wynoszącym około 65 °C. Brak istotnych przejść termicznych w procesie chłodzenia został potwierdzony podczas drugiego ogrzewania, gdzie amorficzna struktura PLA została wyraźnie ukazana przez wysoką wartość ΔC_p (0,567 J/(g·°C)) i podobne wartości zmiany entalpii zimnej krystalizacji i topnienia, wynoszące odpowiednio 28,9 J/g i 32 J/g. Zjawisko to wyjaśnia krystalizację PLA wspomaganą termicznie lub mechanicznie [211]. Po termicznie wspomaganiej degradacji produkty powstające podczas degradacji włókien przyjęły zupełnie inne zachowanie termiczne podczas procesu chłodzenia. Od trzeciego dnia

degradacji wystąpiło zjawisko krystalizacji podczas przejścia ciec-ciało stałe, co jest niespotykane w przypadku niezdegradowanego PLA. Maksymalna temperatura krystalizacji podczas chłodzenia wyniosła około 98 °C, a obliczona entalpia tego procesu wyniosła około 50 J/g. Podobieństwa w wartościach entalpii, podczas procesu chłodzenia, i entalpii topnienia (60 J/g) sugerują, że wszystkie stopione krystalizowały podczas przejścia ciec-ciało stałe. Dodatkowo po pięciu dniach zaobserwowano podwójny szczyt krystalizacji i topnienia, odpowiednio podczas chłodzenia i drugiego grzania. To zjawisko sugeruje tworzenie się dwóch rodzajów stabilnych krystalitów podczas degradacji, co prawdopodobnie było wynikiem ewolucji przejścia fazowego z nieuporządkowanej formy krystalicznej α' do uporządkowanej formy α . Dopiero po siedmiu dniach zaobserwowano jeden pik krystalizacji i topnienia w niższych temperaturach. Wyniki DSC wyraźnie sugerują nieodwracalne transformacje na poziomie nadcząsteczkowym semikrystalicznego PLA zawierającego 1,4% izomer D-laktydu w wyniku degradacji, co zostało również zaobserwowane na poziomie cząsteczkowym metodą FTIR.

Nieznaczące zmiany zaobserwowano w przypadku próbek PLA2.5. Krzywe pierwszego ogrzewania zmieniały się w czasie degradacji, podobnie jak w próbce zawierającej 1,4% izomeru D-laktydu, ale różnice w chłodzeniu i drugim ogrzewaniu były wyraźnie widoczne. Analiza pierwszego cyklu ogrzewania sugeruje tendencję do porządkowania i doskonalenia struktury nadcząsteczkowej (Rysunek 66d), jednak obecność przejścia szklistego i zimnej krystalizacji w drugim cyklu grzewczym pokazuje, że zmiany te są prawdopodobnie mniej wyraźne niż w przypadku próbki z niższą zawartością D-laktydu (Rysunek 66f). Analogiczne zmiany zaobserwowano w termogramie zarejestrowanym podczas chłodzenia, gdzie występuje zjawisko krystalizacji, ale nie jest ono tak wyraźne jak w próbkach PLA1.4. Podwójny szczyt krystalizacji podczas chłodzenia i topnienia w drugim cyklu grzewczym zaobserwowano dopiero po siedmiu dniach. Struktura nadcząsteczkowa uległa zmianie, ale tempo zmian nie było tak istotne, jak fizyczna degradacja materiału w postaci utraty masy, co uniemożliwiło pomiary po dłuższym czasie termicznie wspomaganą degradację hydrolytyczną.

Ostatnim badanym materiałem włóknistym były włókna wykonane z PLA zawierającego najwyższą z badanych ilość izomeru D-laktydu (12%), co zapobiega krystalizacji i jest wyraźnie widoczne na termogramie DSC zarejestrowanym dla próbki referencyjnej, gdzie brak jest punktu topnienia (analiza numeryczna profili dyfrakcyjnych WAXD daje stopień krystaliczności na poziomie 3%). Jak ustalono metodą WAXD, próbki PLA12 szybko

krystalizowały w trakcie termicznie wspomaganą degradacji hydrolytycznej, co zostało również zauważalne podczas analizy wyników DSC. Na termogramach z pierwszego ogrzewania pojawił się wyraźny punkt topnienia, a od trzeciego dnia degradacji brak było zjawiska przejścia szklistego, podczas gdy punkt topnienia składał się z dwóch maksimum w temperaturach około 110 °C i 135 °C (Rysunek 66g). Krystalizacja podczas degradacji PLA zawierającego dużą ilość izomeru D-laktydu prowadzi do tworzenia się dwóch typów kryształów. Na podstawie wyników WAXD stwierdzono tylko jedną strukturę formy α , ale wynik ten może być wynikiem połączenia zarówno formy α' jak i α , przy tak niskim udziale fazy krystalicznej tego tworzywa. W oparciu o wyniki badań DSC odnotowano istotne różnice strukturalne. Może być to związane z obecnością izomeru D-laktydu i jego udziałem w tworzeniu mniej stabilnych i topniejących kryształów o strukturze zbliżonej do uporządkowanej formy α w niższych temperaturach. Warto zauważyć, że dwa typy kryształów były widoczne dla próbek z PLA2.5 po siedmiu dniach degradacji. Analiza termogramów dla drugiego cyklu grzewczego pokazuje, że uporządkowanie dwóch typów kryształów jest możliwe, gdzie po trzecim dniu degradacji widoczne były nie tylko podwójne punkty topnienia, ale także podwójna zimna krystalizacja (Rysunek 66f). Z drugiej strony, w miarę wydłużania się czasu degradacji, podwójne topnienie było widoczne tylko podczas pierwszego ogrzewania. Po pięciu dniach degradacji podczas drugiego ogrzewania dwa typy struktur nie były już tak widoczne, a co najwyżej obserwowano poszerzenie pików związanych z zimną krystalizacją i punktem topnienia może sugerować ich obecność. Podobnie jak we wcześniej opisanych próbkach, zgodnie z termogramami dla chłodzenia, zmiany wydają się nieznaczne po pięciu dniach degradacji, a po siedmiu dniach wyraźny pik krystalizacji wskazywał na stabilne i nieodwracalne transformacje na poziomie nadcząsteczkowym.



Rysunek 66. Termogramy DSC dla wybranych próbek PLA, przed i po degradacji w medium o pH 5.

Tabela 6. Zestawienie temperatur charakterystycznych dla PLA 1,4 – DR 500, otrzymanych w wyniku degradacji hydrolitycznej w podwyższonej temperaturze, w różnych pH.

PLA 1,4 DR 500

pH	Pierwsze grzanie				Chłodzenie		Drugie grzanie		
	Czas (dni)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)
3,5	0	65,6	84,9	162,5	63,8	-	61,4	110,1	169,5
	1	65,5	-	169,2	-	99,6	-	-	152,9
	3	-	-	149,6	-	98,2	-	-	151,4
	5	-	-	146,3	-	97,0	-	-	144,9
	7	-	-	142,3	-	95,9	-	-	141,7
5	0	65,6	84,9	162,5	63,8	-	61,4	110,1	169,5
	1	66,2	-	168,7	-	100,3	-	-	153,4
	3	-	-	150,5	-	98,6	-	-	151,2
	5	-	-	148,6	-	97,7	-	-	145,4
	7	-	-	143,7	-	96,8	-	-	142,1
10	0	65,6	84,9	162,5	63,8	-	61,4	110,1	169,5
	1	66,2	-	168,4	-	100,1	-	-	153,1
	3	-	-	150,2	-	98,4	-	-	152,1
	5	-	-	147,2	-	97,5	-	-	145,1
	7	-	-	143,4	-	96,6	-	-	142,4

Tabela 7. Zestawienie temperatur charakterystycznych dla PLA 1,4 – DR 650, otrzymanych w wyniku degradacji hydrolitycznej w podwyższonej temperaturze, w różnych pH.

PLA 1,4 DR 650

pH	Pierwsze grzanie				Chłodzenie		Drugie grzanie		
	Czas (dni)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)
3,5	0	65,7	85,1	162,5	63,9	-	61,5	110,0	169,8
	1	65,6	-	169,5	-	99,8	-	-	153,2
	3	-	-	149,8	-	98,3	-	-	151,7
	5	-	-	146,6	-	97,2	-	-	144,6
	7	-	-	142,5	-	96,0	-	-	141,9
5	Czas (dni)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)
	0	65,7	85,1	162,5	63,9	-	61,5	110,0	169,8
	1	66,3	-	169,0	-	100,5	-	-	153,6
	3	-	-	150,7	-	98,7	-	-	151,4
	5	-	-	148,8	-	97,8	-	-	145,6
7	-	-	143,9	-	97,0	-	-	142,0	
10	Czas (dni)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)
	0	65,7	85,1	162,5	63,9	#ARG!	61,5	110,0	169,8
	1	66,3	-	168,5	-	100,2	-	-	153,2
	3	-	-	151,7	-	98,5	-	-	152,3
	5	-	-	147,4	-	97,6	-	-	145,2
7	-	-	143,6	-	96,7	-	-	142,5	

Tabela 8. Zestawienie temperatur charakterystycznych dla PLA 2,5 – DR 450, otrzymanych w wyniku degradacji hydrolitycznej w podwyższonej temperaturze, w różnych pH.

PLA 2,5 DR 450

pH	Pierwsze grzanie				Chłodzenie		Drugie grzanie		
	Czas (dni)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)
3,5	0	65,7	-	151,5	58,5	-	58,6	-	153,9
	1	73,1	-	152,5	59,3	-	57,4	-	154,4
	3	-	-	133,4	-	74,1	26,0	74,9	132,6
	5	-	-	129,3	-	74,8	27,1	79,1	134,9
	7	-	-	121,4	-	78,7	31,9	82,9	124,6
5	0	65,7	-	151,5	58,5	-	58,6	-	153,9
	1	73,8	-	152,8	59,1	-	57,5	-	154,8
	3	-	-	134,2	-	74,9	26,0	74,7	133,0
	5	-	-	130,5	-	75,1	27,4	79,9	134,7
	7	-	-	122,6	-	79,3	31,3	81,3	124,9
10	0	65,7	-	151,5	58,5	-	58,6	-	153,9
	1	73,2	-	153,2	59,0	-	57,6	-	155,1
	3	-	-	134,1	-	74,4	26,7	76,8	133,2
	5	-	-	131,1	-	75,2	27,3	79,8	134,5
	7	-	-	120,9	-	79,1	32,2	83,6	125,5

Tabela 9. Zestawienie temperatur charakterystycznych dla PLA 2,5 – DR 550, otrzymanych w wyniku degradacji hydrolitycznej w podwyższonej temperaturze, w różnych pH.

PLA 2,5 DR 550

pH	Pierwsze grzanie				Chłodzenie		Drugie grzanie		
	Czas (dni)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)
3,5	0	65,8	-	151,4	58,6	-	58,6	-	154,2
	1	73,2	-	152,7	59,4	-	57,4	-	154,6
	3	-	-	133,6	-	74,2	26,1	75,0	132,8
	5	-	-	129,5	-	74,9	27,1	79,2	134,6
	7	-	-	121,6	-	78,9	32,0	83,1	124,8
5	0	65,8	-	151,4	58,6	-	58,6	-	154,2
	1	73,9	-	153,0	59,2	-	57,6	-	155,1
	3	-	-	134,4	-	75,0	26,0	74,9	133,1
	5	-	-	130,7	-	75,2	27,4	80,0	134,9
	7	-	-	122,8	-	79,4	31,3	81,4	124,7
10	0	65,8	-	151,4	58,6	-	58,6	-	154,2
	1	73,2	-	153,4	59,1	-	57,7	-	155,3
	3	-	-	135,4	-	74,4	26,7	76,8	133,4
	5	-	-	131,2	-	75,3	27,4	79,8	134,6
	7	-	-	121,0	-	79,1	32,2	83,7	125,6

Tabela 10. Zestawienie temperatur charakterystycznych dla PLA 12 – DR 400, otrzymanych w wyniku degradacji hydrolitycznej w podwyższonej temperaturze, w różnych pH.

PLA 12 DR 400

pH	Pierwsze grzanie				Chłodzenie		Drugie grzanie		
	Czas (dni)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)
3,5	0	61,4	-	-	54,9	-	58,3	-	-
	1	62,0	-	116,6	55,7	-	57,8	-	-
	3	-	-	106,2 / 128,1	-	-	44,6	70,3	109,2 / 128,5
	5	-	-	129,6	-	-	33,3	83,4	130,9
	7	-	-	110,6 / 140,5	-	79,1	30,7	79,7	122,3 / 142,7
5	Czas (dni)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)
	0	61,4	-	-	54,9	-	58,3	-	-
	1	62,7	-	116,9	55,5	-	58,0	-	-
	3	-	-	106,9 / 128,9	39,5	-	44,5	70,2	109,0 / 128,1
	5	-	-	130,8	40,6	-	33,6	84,2	130,7
7	-	-	111,8 / 141,9	-	79,7	30,0	77,8	121,4 / 141,8	
10	Czas (dni)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)
	0	61,4	-	-	54,9	-	58,3	-	-
	1	62,1	-	117,2	55,4	-	58,1	-	-
	3	-	-	107,0 / 129,3	-	-	45,7	71,7	110,13/ 128,9
	5	-	-	131,5	-	-	33,6	84,1	130,6
7	-	-	110,2 / 139,9	-	79,4	30,9	77,9	121,6 / 142,0	

Tabela 11. Zestawienie temperatur charakterystycznych dla PLA 12 – DR 600, otrzymanych w wyniku degradacji hydrolitycznej w podwyższonej temperaturze, w różnych pH.

PLA 12 DR 600

pH	Pierwsze grzanie				Chłodzenie		Drugie grzanie		
	Czas (dni)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)
3,5	0	61,5	-	-	55,0	-	58,4	-	-
	1	62,1	-	116,8	55,8	-	57,9	-	-
	3	-	-	107,4 / 129,3	-	-	44,7	70,4	109,3 / 128,6
	5	-	-	129,8	-	-	33,3	83,5	130,7
	7	-	-	111,4 / 140,9	-	79,2	30,8	79,8	122,5 / 142,9
5	0	61,5	-	-	55,0	-	58,4	-	-
	1	62,8	-	117,1	55,6	-	58,0	-	-
	3	-	-	107,0 / 129,1	-	-	44,6	70,3	109,2 / 128,3
	5	-	-	131,0	-	-	33,7	84,3	130,9
	7	-	-	111,9 / 142,1	-	79,8	30,1	77,9	121,6 / 142,0
10	0	61,5	-	-	55,0	-	58,4	-	-
	1	62,2	-	117,3	55,5	-	58,1	-	-
	3	-	-	108,1 / 130,6	-	-	45,8	71,7	109,9 / 128,7
	5	-	-	131,6	-	-	33,6	84,2	130,7
	7	-	-	110,3 / 140,1	-	79,5	30,9	78,0	121,7 / 142,2

5. Podsumowanie i wnioski końcowe

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było poznanie wpływu struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej na kinetykę procesu degradacji hydrolitycznej włókien z PLA, w tym zmiany ich struktury tworzywa wywołanych tym procesem. W ramach pracy przeprowadzono badania z wykorzystaniem modelowych włókien z PLA, zróżnicowanych pod względem tworzywa włókien oraz warunków ich wytwarzania.

Do przeprowadzenia dokładnej analizy, wykorzystano szereg technik analitycznych, które pozwoliły sformułować poniższe wnioski.

Z punktu widzenia makroskopowego i mikroskopowego, wszystkie badane włókna uległy fragmentacji już po trzech dniach inkubacji. Zmiany zachodzące na powierzchni włókien i w masie zaobserwowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM. Początkowa powierzchnia badanych biodegradowalnych włókien miała istotny wpływ na degradację, co pokazano za pomocą dokumentacji fotograficznej i analizy kinetyki ubytku masy. Czas rozpoczęcia degradacji materiału amorficznego o wysokiej masie molowej i wysokiej zawartości D-laktydu wynosił mniej niż jeden dzień, podczas gdy dla materiału semikrystalicznego wynosił prawie dwa dni. Profile erozji i pseudo-pierwszo-rzędowe stałe tempa erozji były zmienne i zależne od struktury początkowej powierzchni włókien. Warto zauważyć, że badania wykazały brak wpływu lub nieznaczny wpływ pH medium inkubacyjnego na kinetykę procesu. Jest to spowodowane wzrostem temperatury procesu do wartości, przy której pH nie ma wpływu na proces hydrolizy. Termicznie wspomagana degradacja hydrolityczna miała również wpływ na budowę cząsteczkową badanych materiałów. Jednak w tym przypadku wpływ powierzchni na tempo procesu był mniej istotny niż w przypadku zmiany makrostrukturalnej. Na podstawie badań struktury nadcząsteczkowej można stwierdzić, iż początkowa budowa nadcząsteczkowa wpływa na tempo degradacji polimeru, co przekłada się również na zmiany w budowie chemicznej analizowanych produktów rozkładu.

W pracy wykazano także wpływ temperatury procesu na strukturę cząsteczkową i nadcząsteczkową PLA. Po wzroście stopnia krystaliczności i przekształceniu nieuporządkowanej struktury fazowej w formę uporządkowaną (przejście z fazy α' do α), zaszły dalsze zmiany strukturalne, w tym formowanie mikroobszarów krystalicznych. Mikroobszary te ulegały również erozji podczas degradacji, w ostatnich etapach procesu, co zostało potwierdzone badaniami WAXD. Szybka krystalizacja wynikająca z połączenia

dwóch zjawisk - krystalizacji termicznej i degradacji hydrolitycznej - spowodowała rozwój trwałych zmian w właściwościach termicznych materiału po degradacji, co było wyraźnie widoczne na termogramach DSC podczas pierwszego grzania, chłodzenia i drugiego grzania. Jednak utworzone mikrostruktury ulegały degradacji w czasie, co jest zachęcające i rozwiewa wątpliwości co do tego, czy skryształizowany PLA jest bezpieczny dla środowiska.

Reasumując przeprowadzone badania należy stwierdzić, iż udowodniono postawione w pracy hipotezy badawcze. Pierwsza z nich zakładała, że zarówno sposób, jak i kinetyka degradacji włókien z PLA uzależnione są w dużym stopniu od ich struktury nadcząsteczkowej oraz zmian w budowie chemicznej produktów rozkładu, uzyskanych podczas procesu degradacji hydrolitycznej. Natomiast zgodnie z drugą hipotezą, proces degradacji włókien PLA jest w dużym stopniu uzależniony od realizacji procesu formowania włókien, struktury nadcząsteczkowej wytworzonej zarówno na etapie zestalania oraz rozciągu włókien. Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski końcowe:

1. Proces degradacji hydrolitycznej w podwyższonej temperaturze do 90 °C, jest niezależny od pH użytego medium inkubacyjnego, zachodzi znacznie szybciej aniżeli w temperaturze 60 C. Brak jest w tym przypadku znaczącego wpływu pH użytego w procesie medium, na kinetykę procesu degradacji. Zachodzące zjawisko fragmentacji włókien widoczne jest w pierwszym okresie inkubacji, od jednego do trzech dni.
2. Struktura nadcząsteczkowa włókien PLA wywiera istotny wpływ na procesy degradacji, a przede wszystkim na zmiany morfologiczne i strukturalne produktów rozpadu/rozkładu włókien.
3. Proces degradacji w zaplanowanych interwałach czasowych wykazał obecność fazy krystalicznej α i α' w tworzywie włókien, o czym świadczy przeprowadzone badanie WAXD.
4. Przeprowadzona analiza WAXD oraz analiza termiczna wykazała, iż wysoce zorientowana struktura α ulega degradacji w końcowym etapie prowadzonych badań. Świadczy to, iż nie jest ona obojętna na warunki procesu degradacji.
5. Proces degradacji hydrolitycznej wpływa w sposób istotny na charakter przemian termicznych, o czym świadczą uzyskane krzywe DSC badanych włókien.

6. Zachodzące zmiany charakteru przemian termicznych tworzywa włókien i produktów jego rozkładu uzależnione są od zawartości izomeru D-laktydu.
7. Przeprowadzone szerokie badania dotyczące degradacji hydrolitycznej różnego typu włókien z PLA wskazują na możliwość dostosowania warunków prowadzenia tego procesu w zależności od budowy chemicznej, jak i struktury nadcząsteczkowej materiału wyjściowego. Jest to niezmiernie istotne z punktu widzenia wykorzystywanych w przemyśle włókienniczym włókien o różnym stopniu orientacji.

DOROBEK NAUKOWY

1. Publikacje

1. Bogun, M.; Sledzinska, K.; **Gieldowska, M.**; Krol, P.; Kaminska, I.; Magdziarz, S. Polyacrylonitrile Nonwovens for the Production of Carbon Materials Supporting the Regeneration of Bone and Cartilage Tissues. *Vlakna a Textil* 2023, 30, 131–133. <https://doi.org/10.15240/tul/008/2023-1-023>.
2. **Gieldowska, M.**; Puchalski, M.; Sztajnowski, S.; Krucińska, I. Evolution of the Molecular and Supramolecular Structures of PLA During the Thermally Supported Hydrolytic Degradation of Wet Spinning Fibers. *Macromolecules* 2022, 55, 10100–10112. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c01778>.
3. Kudzin, M.H.; **Gieldowska, M.**; Król, P.; Sobańska, Z. Preparation of Cotton–Zinc Composites by Magnetron Sputtering Metallization and Evaluation of Their Antimicrobial Properties and Cytotoxicity. *Materials* 2022, 15, 2746. <https://doi.org/10.3390/ma15082746>.
4. Kudzin, M.H.; Mrozińska, Z.; **Gieldowska, M.**; Krata, A.; Urbaniak, P.; Drabowicz, J. Phosphorylation of the Cellulose Surface with PCl_3 and $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* 2022, 197, 5–6. <https://doi.org/10.1080/10426507.2021.2014490>.
5. Kudzin, M.H.; **Gieldowska, M.**; Krata, A.; Sulak, E.; Urbaniak, P.; Drabowicz, J. Phosphorylation of Chitosan (Chitin) Surface with PCl_3 . *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* 2022, 197, 5–6. <https://doi.org/10.1080/10426507.2021.2014489>.
6. Kudzin, M.H.; **Gieldowska, M.**; Mrozińska, Z.; Boguń, M. Poly(Lactic Acid)/Zinc/Alginate Complex Material: Preparation and Antimicrobial Properties. *Antibiotics* 2021, 10, 1327. <https://doi.org/10.3390/antibiotics10111327>.
7. Frączyk, J.; Magdziarz, S.; Stodolak-Zych, E.; Dzierzkowska, E.; Puchowicz, D.; Kamińska, I.; **Gieldowska, M.**; Boguń, M. Chemical Modification as a Method of Improving Biocompatibility of Carbon Nonwovens. *Materials* 2021, 14, 3198. <https://doi.org/10.3390/ma14123198>.
8. **Gieldowska, M.**; Puchalski, M.; Szparaga, G.; Krucińska, I. Investigation of the Influence of PLA Molecular and Supramolecular Structure on the Kinetics of Thermal-Supported Hydrolytic Degradation of Wet Spinning Fibres. *Materials* 2020, 13, 2111. <https://doi.org/10.3390/ma13092111>.

2. Konferencje naukowe

1. **M. Gieldowska**, D. Tuz., P. Król, M. Boguń, „*Deposition of iron on carbon nonwovens by magnetron sputtering*”, 30th Biomaterials in Medicine and Veterinary Medicine : 14-17 October 2021 Ryto, Poland : anniversary conference
2. Kudzin M. H., **Giieldowska M.**, Mrozińska Z., Boguń M., „*Poly(lactic acid)/Zinc/Alginate Complex Material: Preparation and Antimicrobial Properties*”, 23rd International Conference on Phosphorus Chemistry, 05-09.07 2021
3. Kudzin M.H., **Giieldowska M.**, Krata A., Sulak E., Urbaniak P., Drabowicz J., „*Phosphorylation of chitosan (chitin) surface with PCl_3* ”, 23rd International Conference on Phosphorus Chemistry, 05-09.07 2021
4. M. Boguń , M. Kudzin, E. Stodolak Zych, M. Gubernat, I. Kamińska, **M. Giieldowska**, A. Walawska, P. Król, „*Carbon/Polysaccharide Composite For Medical Applications*”, 23rd International Conference on Phosphorus Chemistry, 05-09.07 2021
5. **M. Giieldowska**, M. Boguń „*Prekursorowe włókna poliakrylonitrylowe do wytwarzania materiałów węglowych stosowanych w medycynie regeneracyjnej*”, 30th Anniversary Conference „Biomaterials in Medicine and Veterinary Medicine”, 14-17.10.2021 Ryto, Poland
6. **M. Giieldowska**, M. Puchalski: „*Investigation of supramolecular structure of PLA wet spinning fibres during hydrolytic degradation by means of WAXS method*”, 11th International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure, Ustroń, Polska, 2019;
7. **M. Giieldowska**, I. Krucieńska, M. Puchalski: „*Investigation of the influence of PLA supramolecular structure on the thermal supported hydrolytic degradation of wet spinning fibres*”, 47th Textile Research Symposium, Technical University of Liberec, Czechy, 2019;
8. **M. Giieldowska**, M. Puchalski: „*Evaluation of the influence of pH and environmental temperature on hydrolytic degradation of PLA nonwovens*”, 15th International Commodity Science Conference “Current Trends in Commodity Science”, Poznań University of Economics and Business, Polska, 2019;

9. **M. Gieldowska**, Z. Draczyński, M. Boguń, „*PGLA jako surowiec stosowany do uzyskiwania biodegradowalnych materiałów kompozytowych przeznaczony dla inżynierii tkankowej*”, XIX Konferencja Wydziału Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów, Łódź, 2018;
10. **M. Gieldowska**, M. Boguń: „*Włókna z kopolimeru kwasu mlekowego modyfikowane glinokrzemianem*”, I Ogólnopolska Konferencja Naukowa Innowacyjne Oblicza Przemysłu Włókienniczego Gospodarka cyrkularna a wykorzystanie polimerów, Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych, Łódź, Polska, 2017.

3. Projekty badawcze

Projekt badawczy nr 2018/30/B/ST8/02418 finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, w ramach konkursu „OPUS 16” pt. „*Wpływ hybrydowych struktur węglowych na proces regeneracji tkanki chrzęstnej/kostnej*”, okres realizacji 03/2020 - 02/2021, charakter udziału w projekcie – Doktorant, Stypendysta

4. Nagrody

Nagroda dla najlepszego prezentowanego posteru na 47th Textile Research Symposium 2019, Liberec, Czechy (M. Gieldowska, I. Krucińska, M. Puchalski: „Investigation of the influence of PLA supramolecular structure on the thermal-supported hydrolytic degradation of wet spinning fibres”)

BIBLIOGRAFIA

1. Ziani, K.; Ioniță-Mîndrican, C.B.; Mititelu, M.; Neacșu, S.M.; Negrei, C.; Moroșan, E.; Drăgănescu, D.; Preda, O.T. Microplastics: A Real Global Threat for Environment and Food Safety: A State of the Art Review. *Nutrients* 2023, 15, 617. <https://doi.org/10.3390/nu15030617>
2. PlasticsEurope. Plastics—The Facts 2020. Dostęp online: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023/> (dostęp: 16 wrzesień 2024).
3. UNEP. Beat Plastic Pollution. Dostęp online: <https://www.unep.org/interactives/beat-plastic-pollution/?lang=EN> (dostęp: 16 wrzesień 2024).
4. Palacios Mateo, C.; et al. Analysis of the polyester clothing value chain to identify key intervention points for sustainability. *Environ. Sci. Eur.* 2021, 33, 2. <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00447-x>.
5. Periyasamy, A.P.; Tehrani-Bagha, A. A review on microplastic emission from textile materials and its reduction techniques. *Polym. Degrad. Stab.* 2022, 199, 109901.
6. Marichelvam, M.K.; Jawaid, M.; Asim, M. Corn and Rice Starch-Based Bio-Plastics as Alternative Packaging Materials. *Fibers* 2019, 7, 32. <https://doi.org/10.3390/fib7040032>.
7. Narancic, T.; Cerrone, F.; Beagan, N.; O'Connor, K.E. Recent Advances in Bioplastics: Application and Biodegradation. *Polymers* 2020, 12, 920. <https://doi.org/10.3390/polym12040920>.
8. Coppola, G.; Gaudio, M.T.; Lopresto, C.G.; et al. Bioplastic from Renewable Biomass: A Facile Solution for a Greener Environment. *Earth Syst. Environ.* 2021, 5, 231–251. <https://doi.org/10.1007/s41748-021-00208-7>.
9. Costa, A.; Encarnacao, T.; Tavares, R.; Bom, T.; Mateus, A. Bioplastics: Innovation for Green Transition. *Polymers* 2023, 15, 517. <https://doi.org/10.3390/polym15030517>.
10. Vert, M.; Doi, Y.; Hellwich, K.-H.; Hess, M.; Hodge, P.; Kubisa, P.; Rinaudo, M.; Schué, F. Terminology for Biorelated Polymers and Applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure Appl. Chem.* 2012, 84, 377–410. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-12-04>.
11. PD CEN/TR 15351: Plastics. Guide for Vocabulary in the Field of Degradable and Biodegradable Polymers and Plastic Items. British Standards Institution: London, UK, 2006.

12. Jeremic, S.; et al. Understanding Bioplastic Materials – Current State and Trends. *J. Serb. Chem. Soc.* 2020, 85, 1507–1538.
13. Pilla, S. Engineering Applications of Bioplastics and Biocomposites – An Overview. In *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*; Pilla, S., Ed.; Scrivener Publishing LLC: Beverly, MA, USA, 2011; pp. 1–16.
14. Groot, W.; van Krieken, J.; Sliemers, O.; de Vos, S. Production and Purification of Lactic Acid and Lactide. In *Poly (Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*; Auras, R.; Lim, L.-T.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H., Eds.; John Wiley & Sons Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2010; pp. 3–19. ISBN 978-0-470-29366-9.
15. Middleton, J.C.; Tipton, A.J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials* 2000, 21, 2335–2346. [CrossRef]
16. Kale, G.; Auras, R.; Singh, S.P. Degradation of commercial biodegradable packages under real composting and ambient exposure conditions. *J. Polym. Environ.* 2006, 14, 317–334.
17. Luo, Y.; Zhang, J.; Qi, R.; Lu, J.; Hu, X.; Jiang, P. Polylactide foams prepared by a traditional chemical compression-molding method. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, 130, 330–337. <https://doi.org/10.1002/app.39023>.
18. Standau, T.; Zhao, C.; Castellón, S.M.; Bonten, C.; Altstädt, V. Chemical modification and foam processing of polylactide (PLA). *Polymers* 2019, 11. <https://doi.org/10.3390/polym11020306>.
19. Tsai, C.-C.; Wu, R.-J.; Cheng, H.-Y.; Li, S.-C.; Siao, Y.-Y.; Kong, D.-C.; Jang, G.-W. Crystallinity and dimensional stability of biaxial oriented poly(lactic acid) films. *Polym. Degrad. Stab.* 2010, 95, 1292–1298. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.032>.
20. Manich, A.M.; Miguel, R.; Lucas, J.; Franco, F.; Baena, B.; Carilla, J.; Montero, L.; Cayuela, D. Texturing, stretching and relaxation behaviour of polylactide multifilament yarns. *Text. Res. J.* 2011, 81, 1788–1795. <https://doi.org/10.1177/0040517511411972>.
21. Solarski, S.; Ferreira, M.; Devaux, E. Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry. *Polymer* 2005, 46, 11187–11192. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.027>.
22. Liu, Y.; Cheng, B.; Cheng, G. Development and filtration performance of polylactic acid meltblowns. *Text. Res. J.* 2009, 80, 771–779. <https://doi.org/10.1177/0040517509348332>.

23. Mishra, S.K.; Dahiya, S.; Gangil, B.; Ranakoti, L.; Agrawal, N. Mechanical properties of fibre/filler based polylactic acid (PLA) composites: A brief review. *Acta Innov.* 2021, 41, 5–18. <https://doi.org/10.32933/ActaInnovations.41.1>.
24. Puchalski, M.; Sulak, K.; Chrzanowski, M.; Sztajnowski, S.; Słomkowska, I. Effect of processing variables on the thermal and physical properties of poly(L-lactide) spun bond fabrics. *Text. Res. J.* 2014, 85, 535–547. <https://doi.org/10.1177/0040517514547215>.
25. Krucińska, I.; Surma, B.; Chrzanowski, M.; Skrzetuska, E.; Puchalski, M. Application of melt-blown technology in the manufacturing of a solvent vapor-sensitive, non-woven fabric composed of poly(lactic acid) loaded with multi-walled carbon nanotubes. *Text. Res. J.* 2013, 83, 859–870. <https://doi.org/10.1177/0040517512460293>.
26. Levenhagen, N.P.; Dadmun, M.D. Reactive Processing in Extrusion-Based 3D Printing to Improve Isotropy and Mechanical Properties. *Macromolecules* 2019, 52, 6495–6501. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01178>.
27. Papageorgiou, G.Z.; Beslikas, T.; Gigis, J.; Christoforides, J.; Bikiaris, D.N. Crystallization and Enzymatic Hydrolysis of PLA Grade for Orthopedics. *Adv. Polym. Technol.* 2010, 29, 280–299. <https://doi.org/10.1002/adv.20194>.
28. Wang, H.; Wei, Q.; Wang, X.; Gao, W.; Zhao, X. Antibacterial Properties of PLA Nonwoven Medical Dressings Coated with Nanostructured Silver. *Fibers Polym.* 2008, 9, 556–560. <https://doi.org/10.1007/s12221-008-0089-y>.
29. Dharmalingam, S.; Hayes, D.G.; Wadsworth, L.C.; Dunlap, R.N. Analysis of the Time Course of Degradation for Fully Biobased Nonwoven Agricultural Mulches in Compost-Enriched Soil. *Text. Res. J.* 2015, 86, 1343–1355. <https://doi.org/10.1177/0040517515612358>.
30. Czekalski, J.; Krucińska, I.; Kowalska, S.; Puchalski, M. Effect of Twist Stabilisation and Dyeing on the Structural and Physical Properties of Agricultural Strings. *Fibres Text. East. Eur.* 2013, 21, 39–44.
31. Ajioka, M.; Enomoto, K.; Suzuke, K.; Yamaguchi, A. Basic Properties of Polylactic Acid Produced by the Direct Polycondensation Polymerization of Lactic Acid. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1995, 68, 2125–2131.
32. Rahmayetty, B.D.R.; Shendi, E.; Prasetya, B.; Andiyani, T. Polylactic Acid Synthesis via Direct Polycondensation Method Using *Candida rugosa* Lipase Catalyst. *World Chem. Eng. J.* 2017, 1, 70–74.

33. Aziz, A.M.; Widjaja, T.; Ni'mah, H. Synthesis of Poly Lactic Acid from Lactic Acid Using Direct Polycondensation Method Using Al(DS)₃ and AlCl₃ Catalysts. *J. Res. Technol.* 2024, 10, 35–43. <https://doi.org/10.55732/jrt.v10i1.1163>.
34. Pivsa-Art, S.; Tong-ngok, T.; Junngam, S.; Wongpajan, R.; Pivsa-Art, W. Synthesis of Poly(D-Lactic Acid) Using a 2-Steps Direct Polycondensation Process. *Energy Procedia* 2013, 34, 604–609.
35. Theodorou, A.; Raptis, V.; Baltzaki, C.I.M.; Manios, T.; Harmandaris, V.; Velonia, K. Synthesis and Modeling of Poly(L-lactic acid) via Polycondensation of L-Lactic Acid. *Polymers* 2023, 15, 4569. <https://doi.org/10.3390/polym15234569>.
36. Widjaja, T.; Hendriane, N.; Nurkhamidah, S.; Altway, A.; Yusuf, B.; Fakhrizal, F.; Alifatul, A.; Pahlevi, A. Poly Lactic Acid Production Using the Ring Opening Polymerization (ROP) Method Using Lewis Acid Surfactant Combined Iron (Fe) Catalyst (Fe(DS)₃). *Heliyon* 2023, 9, e17985.
37. Hu, Y.; Daoud, W.A.; Cheuk, K.K.L.; Lin, C.S.K. Newly Developed Techniques on Polycondensation, Ring-Opening Polymerization and Polymer Modification: Focus on Poly(Lactic Acid). *Materials* 2016, 9, 133. <https://doi.org/10.3390/ma9030133>.
38. Vakati, S.R.; Vanderlaan, G.; Gacura, M.D.; Ji, X.; Chen, L.; Piovesan, D. Synthesis of Poly-Lactic Acid by Ring Open Polymerization from Beer Spent Grain for Drug Delivery. *Polymers* 2024, 16, 483. <https://doi.org/10.3390/polym16040483>.
39. Savioli Lopes, M.; Jardim, A.; Maciel Filho, R. Synthesis and Characterizations of Poly(Lactic Acid) by Ring-Opening Polymerization for Biomedical Applications. *Chem. Eng. Trans.* 2014, 38, 331–336. <https://doi.org/10.3303/CET1438056>.
40. Gupta, A.P.; Kumar, V. New Emerging Trends in Synthetic Biodegradable Polymers – Polylactide: A Critique. *Eur. Polym. J.* 2007, 43, 4053–4074.
41. Horváth, T.; Marossy, K.; Szabó, T.J. Ring-Opening Polymerization and Plasticization of Poly(L-Lactic) Acid by Adding Glycerol-Dioleate. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2022, 147, 2221–2227. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10540-1>.
42. Stridsberg, K.M.; Ryner, M.; Albertsson, A.C. Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with Designed Macromolecular Architecture. In Albertsson, A.C., Ed.; *Degradable Aliphatic Polyesters*; Springer: Berlin, Germany, 2002; pp. 41–65.
43. Enomoto, K.; Ajioka, M.; Yamaguchi, A. Polyhydroxycarboxylic Acid and Preparation Process Thereof. US Patent No. 310865, 1994.

44. Ajioka, M.; Suizu, H.; Higuchi, C.; Kashima, T. Aliphatic Polyester and Their Copolymers Synthesized Through Direct Condensation Polymerization. *Polym. Degrad. Stabil.* 1998, 59, 137–143.
45. Takasu, A.; Narukawa, Y.; Hirabayashi, T. Direct Dehydration Polycondensation of Lactic Acid Catalyzed by Water-Stable Lewis Acids. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2006, 44, 5247–5253.
46. Shyamroy, S.; Garnaik, B.; Sivaram, S. Structure of Poly(L-Lactic Acid)s Prepared by the Dehydropolycondensation of L-Lactic Acid with Organotin Catalysts. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2005, 43, 2164–2177.
47. Kim, S.H.; Kim, Y.D. Direct Condensation Polymerization of Lactic Acid. *Macromol. Symp.* 1999, 144, 277–287.
48. Ajioka, M.; Enomoto, K.; Suzuki, K.; Yamaguchi, A. The Basic Properties of Poly(Lactic Acid) Produced by the Direct Condensation Polymerization of Lactic Acid. *J. Polym. Environ.* 1995, 3, 225–234.
49. Moon, S.I.; Lee, C.W.; Taniguchi, I.; Miyamoto, M.; Kimura, Y. Melt/Solid Polycondensation of L-Lactic Acid: An Alternative Route to Poly(L-Lactic Acid) with High Molecular Weight. *Polymer* 2001, 42, 5059–5062.
50. Moon, S.I.; Taniguchi, I.; Miyamoto, M.; Kimura, Y.; Lee, C.W. Synthesis and Properties of High Molecular Weight Poly(L-Lactic Acid) by Melt/Solid Polycondensation Under Different Reaction Conditions. *High Perform. Polym.* 2001, 13, 189–196.
51. Fortunato, B.; Pilati, F.; Manaresi, P. Solid State Polycondensation of Poly(Butylene Terephthalate). *Polymer* 1981, 22, 655–657.
52. Vouyiouka, S.; Theodoulou, P.; Symeonidou, A.; Papaspyrides, C.D.; Pfaendner, R. Solid State Polymerization of Poly(Lactic Acid): Some Fundamental Parameters. *Polym. Degrad. Stabil.* 2013, 98, 2473–2481.
53. Steinborn-Rogulska, I.; Rokicki, G. Solid-State Polycondensation (SSP) as a Method to Obtain High Molecular Weight Polymers. *Polimery* 2013, 58, 2.
54. Chen, G.; Kim, H.; Kim, E.; Yoon, J. Synthesis of High-Molecular-Weight Poly(L-Lactic Acid) Through the Direct Condensation Polymerization of L-Lactic Acid in Bulk State. *Eur. Polym. J.* 2006, 42, 468–472.
55. Carothers, W.H.; Dorough, G.L.; Van Natta, F.J. Studies of Polymerization and Ring Formation. X. The Reversible Polymerization of Six-Membered Cyclic Esters. *J. Am. Chem. Soc.* 1932, 54, 761–772.

56. Garlotta, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *J. Polym. Environ.* 2001, 9, 63–84. <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>.
57. Pholharn, D.; Srithep, Y.; Morris, J. Effect of Initiators on Synthesis of Poly(L-Lactide) by Ring Opening Polymerization. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2017, 213, 012022. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/213/1/012022>.
58. Hu, Y.; Daoud, W.A.; Cheuk, K.K.L.; Lin, C.S.K. Newly Developed Techniques on Polycondensation, Ring-Opening Polymerization and Polymer Modification: Focus on Poly(Lactic Acid). *Materials* 2016, 9, 133. <https://doi.org/10.3390/ma9030133>.
59. Saeidlou, S.; Huneault, M.; Li, H.; Park, C.B. Poly(Lactic Acid) Crystallization. *Prog. Polym. Sci.* 2012, 37, 1657–1677.
60. Henton, D.; Gruber, P.; Lunt, J.; Randall, J. Polylactic Acid Technology. In *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*; Monthany, A.K., Misra, M., Drzal, L.T., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2005; pp. 527–577.
61. Kawai, T.; Rahman, N.; Matsuba, G.; Nishida, K.; Kanaya, T.; Nakano, M.; Okamoto, H.; Kawada, J.; Usuki, A.; Honma, N.; Nakajima, K.; Matsuda, M. Crystallization and Melting Behavior of Poly(L-Lactic Acid). *Macromolecules* 2007, 40, 9463–9469.
62. Sawai, D.; Takahashi, K.; Sasashige, A.; Kanamoto, T.; Hyon, S.-H. Preparation of Oriented β -Form Poly(L-Lactic Acid) by Solid-State Coextrusion: Effect of Extrusion Variables. *Macromolecules* 2003, 36, 3601–3605.
63. Cartier, L.; Okihara, T.; Ikada, Y.; Tsuji, H.; Puiggali, J.; Lotz, B. Epitaxial Crystallization and Crystalline Polymorphism of Polylactides. *Polymer* 2000, 41, 8909–8919.
64. Pan, P.; Kai, W.; Zhu, B.; Dong, T.; Inoue, Y. Polymorphous Crystallization and Multiple Melting Behavior of Poly(L-Lactide): Molecular Weight Dependence. *Macromolecules* 2007, 40, 6898–6905.
65. Vink, E.T.H.; Rabago, K.R.; Glassner, D.A.; Springs, B.; O'Connor, R.P.; Kolstad, J.; Gruber, P.R. The Sustainability of NatureWorks Polylactide Polymers and Ingeo Polylactide Fibers: An Update of the Future. *Macromol. Biosci.* 2004, 4, 551–564.
66. Puchalski, M.; Kwolek, S.; Szparaga, G.; Chrzanowski, M.; Krucinska, I. Investigation of the Influence of PLA Molecular Structure on the Crystalline Forms (α' and α) and Mechanical Properties of Wet Spinning Fibres. *Polymers* 2017, 9, 18.
67. Puchalski, M.; Krucinska, I.; Sulak, K.; Chrzanowski, M.; Wrzosek, H. Influence of the Calender Temperature on the Crystallization Behaviors of Polylactide Spun-Bonded Non-Woven Fabrics. *Text. Res. J.* 2013, 83, 1775–1785.

68. Pušnik Črešnar, K.; Aulova, A.; Bikiaris, D.N.; Lambropoulou, D.; Kuzmič, K.; Fras Zemljič, L. Incorporation of Metal-Based Nanoadditives into the PLA Matrix: Effect of Surface Properties on Antibacterial Activity and Mechanical Performance of PLA Nanoadditive Films. *Molecules* 2021, 26, 4161. <https://doi.org/10.3390/molecules26144161>.
69. John, M.J.; Anandjiwala, R.; Oksman, K.; Mathew, A.P. Melt-Spun Polylactic Acid Fibers: Effect of Cellulose Nanowhiskers on Processing and Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, 127, 274–281. <https://doi.org/10.1002/app.37884>.
70. Bikiaris, N.D.; Koumentakou, I.; Samiotaki, C.; Meimaroglou, D.; Varytimidou, D.; Karatza, A.; Kalantzis, Z.; Roussou, M.; Bikiaris, R.D.; Papageorgiou, G.Z. Recent Advances in the Investigation of Poly(Lactic Acid) (PLA) Nanocomposites: Incorporation of Various Nanofillers and Their Properties and Applications. *Polymers* 2023, 15, 1196. <https://doi.org/10.3390/polym15051196>.
71. Król, P.; Szparaga, G.; Mikołajczyk, T.; Puchalski, M.; Boguń, M. Glycolide/L-Lactide Copolymer (PGLA) Fibers Formed by Wet Spinning from Solution and Modified with Ceramic Nanoadditives. *Autex Res. J.* 2018, 18, 258–268. <https://doi.org/10.1515/aut-2017-0035>.
72. Busolo, M.A.; Fernandez, P.; Ocio, M.J.; Lagaron, J.M. Novel Silver-Based Nanoclay as an Antimicrobial in Polylactic Acid Food Packaging Coatings. *Food Addit. Contam. Part A* 2010, 27, 1617–1626. <https://doi.org/10.1080/19440049.2010.506601>.
73. Rapacz-Kmita, A.; Pierchała, M.K.; Tomas-Trybuś, A.; Szaraniec, B.; Karwot, J. The Wettability, Mechanical and Antimicrobial Properties of Polylactide/Montmorillonite Nanocomposite Films. *Acta Bioeng. Biomech.* 2017, 19, 25–33.
74. Oksman, K.; Skrifvars, M.; Selin, J.-F. Natural Fibres as Reinforcement in Polylactic Acid (PLA) Composites. *Compos. Sci. Technol.* 2003, 63, 1317–1324.
75. Plackett, D.; Andersen, T.L.; Pedersen, W.B.; Nielsen, L. Biodegradable Composites Based on L-Polylactide and Jute Fibres. *Compos. Sci. Technol.* 2003, 63, 1287–1296.
76. Pawłowska, A.; Stepczyńska, M.; Walczak, M. Flax Fibres Modified with a Natural Plant Agent Used as a Reinforcement for the Polylactide-Based Biocomposites. *Ind. Crops Prod.* 2022, 184, 115061.
77. Sawpan, M.A.; Pickering, K.L.; Fernyhough, A. Improvement of Mechanical Performance of Industrial Hemp Fibre Reinforced Polylactide Biocomposites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2011, 42, 310–319.

78. Barkhad, M.S.; Abu-Jdayil, B.; Mourad, A.H.I.; Iqbal, M.Z. Thermal Insulation and Mechanical Properties of Polylactic Acid (PLA) at Different Processing Conditions. *Polymers* 2020, 12, 2091. <https://doi.org/10.3390/polym12092091>.
79. Cicero, J.A.; Dorgan, J.R.; Janzen, J.; Garrett, J.; Runt, J.; Lin, J.S. Supramolecular Morphology of Two-Step, Melt-Spun Poly(Lactic Acid) Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 86, 2839–2846.
80. Garlotta, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *J. Polym. Environ.* 2001, 9, 63–84. <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>.
81. Lim, L.T.; Auras, R.; Rubino, M. Processing Technologies for Poly(Lactic Acid). *Prog. Polym. Sci.* 2008, 33, 820–852. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.12.003>.
82. Srithep, Y.; Pholharn, D.; Turng, L.-S.; Veang-in, O. Injection Molding and Characterization of Polylactide Stereocomplex. *Polym. Degrad. Stab.* 2015, 120, 290–299.
83. Augé, M.-O.; Roncucci, D.; Bourbigot, S.; Bonnet, F.; Gaan, S.; Fontaine, G. Recent Advances on Reactive Extrusion of Poly(Lactic Acid). *Eur. Polym. J.* 2023, 184, 111727.
84. Fabijański, M. Study of the Single-Screw Extrusion Process Using Polylactide. *Polymers* 2023, 15, 3878. <https://doi.org/10.3390/polym15193878>.
85. Lee, R.E.; Guo, Y.; Tamber, H.; Planeta, M.; Leung, S.N.S. Thermoforming of Polylactic Acid Foam Sheets: Crystallization Behaviors and Thermal Stability. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, 55, 560–567. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03473>.
86. Marian Żenkiewicz, J.; Richert, J. Thermoforming of Polylactide Nanocomposite Films for Packaging Containers. *Polimery* 2009, 54, 4.
87. Wang, X.; Huang, L.; Li, Y.; Wang, Y.; Lu, X.; Wei, Z.; Mo, Q.; Zhang, S.; Sheng, Y.; Huang, C.; et al. Research Progress in Polylactic Acid Processing for 3D Printing. *J. Manuf. Process.* 2024, 112, 161–178.
88. Joseph, T.M.; Kallingal, A.; Suresh, A.M.; et al. 3D Printing of Polylactic Acid: Recent Advances and Opportunities. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2023, 125, 1015–1035. <https://doi.org/10.1007/s00170-022-10795-y>.
89. Liu, Y.-B.; Xu, Z.; Zhang, Z.-M.; Bao, R.-Y.; Yang, M.-B.; Yang, W. Blowing Tough Polylactide Film Enabled by the In Situ Construction of Covalent Adaptive Networks with Epoxidized Soybean Oil as Dynamic Crosslinks. *Green Chem.* 2023, 25, 4895–4905.
90. Swaroop, C.; Shukla, M. Development of Blown Polylactic Acid-MgO Nanocomposite Films for Food Packaging. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2019, 124, 105482.

91. Zaaba, N.F.; Jaafar, M.A. A Review on Degradation Mechanisms of Polylactic Acid: Hydrolytic, Photodegradative, Microbial, and Enzymatic Degradation. *Polym. Eng. Sci.* 2020, 60, 2061–2075.
92. Saha, S.K.; Tsuji, H. Effects of Molecular Weight and Small Amounts of D-Lactide Units on Hydrolytic Degradation of Poly(L-Lactic Acid)s. *Polym. Degrad. Stab.* 2006, 91, 1665–1673.
93. Fukushima, K.; Tabuani, D.; Dottori, M.; Armentano, I.; Kenny, J.M.; Camino, G. Effect of Temperature and Nanoparticle Type on Hydrolytic Degradation of Poly(Lactic Acid) Nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* 2011, 96, 2120–2129.
94. Duan, J.; Xie, Y.; Yang, J.; Huang, T.; Zhang, N.; Wang, Y.; Zhang, J. Graphene Oxide Induced Hydrolytic Degradation Behavior Changes of Poly(L-Lactide) in Different Mediums. *Polym. Test.* 2016, 56, 220–228.
95. Chen, H.M.; Shen, Y.; Yang, J.H.; Huang, T.; Zhang, N.; Wang, Y.; Zhou, Z.W. Molecular Ordering and α' -Form Formation of Poly(L-Lactide) During the Hydrolytic Degradation. *Polymer* 2013, 54, 6644–6653.
96. Zhang, X.; Espiritu, M.; Bilyk, A.; Kurniawan, L. Morphological Behaviour of Poly(Lactic Acid) During Hydrolytic Degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 2008, 93, 1964–1970.
97. Wachsen, O.; Platkowski, K.; Reichert, K.H. Thermal Degradation of Poly-L-Lactide—Studies on Kinetics, Modelling and Melt Stabilisation. *Polym. Degrad. Stab.* 1997, 57, 87–94.
98. Sztajnowski, S.; Krucińska, I.; Sulak, K.; Puchalski, M.; Wrzosek, H.; Bilaska, J. Effects of the Artificial Weathering of Biodegradable Spun-Bonded PLA Nonwovens in Respect to Their Application in Agriculture. *Fibres Text. East. Eur.* 2012, 20, 74–78.
99. Zhang, H.; McGill, E.; Gomez, C.O.; Carson, S.; Neufeld, K.; Hawthorne, I.; Smukler, S.M. Disintegration of Compostable Foodware and Packaging and Its Effect on Microbial Activity and Community Composition in Municipal Composting. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2017, 125, 157–165.
100. Sikorska, W.; Richert, J.; Rydz, J.; Musioł, M.; Adamus, G.; Janeczek, H.; Kowalczyk, M. Degradability Studies of Poly(L-Lactide) After Multi-Reprocessing Experiments in Extruder. *Polym. Degrad. Stab.* 2012, 97, 1891–1897.
101. Rudnik, E.; Briassoulis, D. Degradation Behaviour of Poly(Lactic Acid) Films and Fibres in Soil Under Mediterranean Field Conditions and Laboratory Simulations Testing. *Ind. Crops Prod.* 2011, 33, 648–658.

102. Puchalski, M.; Siwek, P.; Panayotov, N.; Berova, M.; Kowalska, S.; Krucińska, I. Influence of Various Climatic Conditions on the Structural Changes of Semicrystalline PLA Spun-Bonded Mulching Nonwovens During Outdoor Composting. *Polymers* 2019, 11, 559.
103. Arhant, M.; le Gall, M.; le Gac, P.Y.; Davies, P. Impact of Hydrolytic Degradation on Mechanical Properties of PET—Towards an Understanding of Microplastics Formation. *Polym. Degrad. Stab.* 2019, 161, 175–182.
104. Aljoumaa, K.; Abboudi, M. Physical Ageing of Polyethylene Terephthalate Under Natural Sunlight: Correlation Study Between Crystallinity and Mechanical Properties. *Appl. Phys. A* 2016, 122, 1–10.
105. Zhang, X.; Espiritu, M.; Bilyk, A.; Kurniawan, L. Morphological Behaviour of Poly(Lactic Acid) During Hydrolytic Degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 2008, 93, 1964–1970.
106. Gonzalez, M.F.; Ruseckaite, R.A.; Cuadrado, T.R. Structural Changes of Polylactic-Acid (PLA) Microspheres Under Hydrolytic Degradation. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 71, 1223–1230.
107. Standau, T.; Zhao, C.; Murillo Castellón, S.; Bonten, C.; Altstädt, V. Chemical Modification and Foam Processing of Polylactide (PLA). *Polymers* 2019, 11, 306. <https://doi.org/10.3390/polym11020306>.
108. Ghadhbhan, M.Y.; Rashid, K.T.; Abdulrazak, A.A.; Ibrahim, I.T.; Alsahy, Q.F.; Shakor, Z.M.; Hamawand, I. Modification of Polylactide-Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PLA/PBAT) Mixed-Matrix Membranes (MMMs) with Green Banana Peel Additives for Oil Wastewater Treatment. *Water* 2024, 16, 1040. <https://doi.org/10.3390/w16071040>.
109. Kamalov, A.; Ivanov, A.; Smirnova, N.; et al. Nonlinear Plasma Surface Modification of Polylactide to Promote Interaction with Fibroblasts. *Polym. Eng. Sci.* 2023, 63, 3565–3576. <https://doi.org/10.1002/pen.26466>.
110. Miletić, A.; Ristić, I.; Coltelli, M.B.; Pilić, B. Modification of PLA-Based Films by Grafting or Coating. *J. Funct. Biomater.* 2020, 11, 30. <https://doi.org/10.3390/jfb11020030>.
111. Karthikeyan, A.; Girard, M.; Dumont, M.-J.; Chouinard, G.; Tavares, J.R. Surface Modification of Commercially Available PLA Polymer Mesh. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, 61, 17297–17305. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c02502>.

112. 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>.
113. Rauwendaal, C. *Understanding Extrusion*; Hanser: Munich, Germany, 2010.
114. Fourné, F. *Synthetic Fibers: Machines and Equipment, Manufacture, Properties*; Carl Hanser Verlag: Munich, Germany, 1999.
115. Kwiatkowska, M.; Kozłowski, M. Formowanie Włókien Poli(Kwasu Mlekowego) Metodą Elektroprzędzenia z Roztworu w Różnych Układach Rozpuszczalników. *Polimery* 2015, 60, 7–8.
116. Frenot, A.; Chronakis, I.S. Polymer Nanofibers Assembled by Electrospinning. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2003, 8, 64–75. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00004-9).
117. Reneker, D.H.; Yarin, A.L. Electrospinning Jets and Polymer Nanofibers. *Polymer* 2008, 49, 2387–2425. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.002>.
118. Sill, T.J.; von Recum, H.A. Electrospinning: Applications in Drug Delivery and Tissue Engineering. *Biomaterials* 2008, 29, 1989–2006. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.01.011>.
119. Michna, J.; Irusta, S.; Kyzioł, A. Otrzymywanie Włókien Alginianowych i Chitozanowych Metodą Elektroprzędzenia. *Zesz. Nauk. Tow. Doktor. UJ Nauki Ścisłe* 2015, 11, 2.
120. 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>.
121. Speight, J.G. *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes. Chapter 14—Monomers, Polymers, and Plastics*; Elsevier: Oxford, UK, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809923-0.00014-X>.
122. Tsuji, H.; Ikada, Y. Properties and Morphologies of Poly(L-Lactide): 1. Annealing Condition Effects on Properties and Morphologies of Poly(L-Lactide). *Polymer* 2000, 36, 2709–2716.
123. Göpferich, A. Mechanisms of Polymer Degradation and Erosion. *Biomaterials* 1996, 17, 103–114.
124. Tiganis, B.E.; George, G.A.; Hill, D.J.T. Degradation of Polyethylenes. *Polym. Degrad. Stab.* 2002, 75, 179–197.

125. Celina, M.; Gillen, K.T. Polystyrene Degradation by Thermal, Oxidative and Radiation Aging Mechanisms. *Polym. Degrad. Stab.* 2006, 91, 1775–1786.
126. Grassie, N.; Scott, G. *Polymer Degradation and Stabilisation*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1985.
127. Wypych, G., Ed. *Handbook of UV Degradation and Stabilization*; ChemTec Publishing: Toronto, ON, Canada, 2011.
128. Wilkes, C.E.; Summers, J.W.; Daniels, C.A., Eds. *PVC Handbook*; Hanser Publishers: Munich, Germany, 2005.
129. Zweifel, H., Ed. *Plastics Additives Handbook*; Hanser Publishers: Munich, Germany, 2001.
130. Vert, M.; Li, S.M.; Garreau, H.; Gigante, B. More About the Degradation of LA/GA-Derived Matrices in Aqueous Media. *J. Control. Release* 1992, 16, 15–26.
131. Göpferich, A. Mechanisms of Polymer Degradation and Erosion. *Biomaterials* 1996, 17, 103–114.
132. Rabek, J.F. *Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers: Theory and Applications*; Springer: Berlin, Germany, 1996.
133. Rabek, J.F. *Photodegradation of Polymers: Physical Characteristics and Applications*; Springer: Berlin, Germany, 1995.
134. Rabek, J.F. *Photodegradation and Photo-Oxidation of Polymeric Materials*; Wiley: New York, NY, USA, 1980.
135. Gardette, M.; Gardette, J.L. Photooxidation of Polycarbonate: 1. Effect of UV Radiation on the Material Structure. *Polym. Degrad. Stab.* 2013, 98, 2047–2055.
136. Andradý, A.L.; Hamid, S.H. Effects of Additives and Pigments on the Photodegradation of Plastics. *Photodegrad. Photostabilization Polym.* 1998, 13, 49–80.
137. Allen, N.S.; Edge, M. *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation*; Springer: London, UK, 1992.
138. Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY, USA, 1953.
139. Celina, M.; Gillen, K.T. Polystyrene Degradation by Thermal, Oxidative and Radiation Aging Mechanisms. *Polym. Degrad. Stab.* 2006, 91, 1775–1786.
140. Scott, G. *Degradable Polymers: Principles and Applications*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 1999.
141. Charlesby, A. *Atomic Radiation and Polymers*; Pergamon: Oxford, UK, 1990.

142. Chandra, R.; Rustgi, R. Biodegradable Polymers. *Prog. Polym. Sci.* 1998, 23, 1273–1335.
143. David, C.; De Kesei, C.; Lefebvre, F.; Weiland, W. The Biodegradation of Polymers: Recent Results. *Angew. Makromol. Chem.* 1994, 216, 21–35.
144. Lenz, R.W. Biodegradable Polymers. In *Advances in Polymer Science*; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 1993; Volume 107, pp. 1–40.
145. Mohanty, A.K.; Misra, M.; Hinrichsen, G. Biofibers, Biodegradable Polymers and Biocomposites: An Overview. *Macromol. Mater. Eng.* 2000, 276–277, 1–24.
146. Potts, J.E. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; Grayson, M., Ed.; Wiley-Interscience: New York, NY, USA, 1978; pp. 626–668.
147. Albinas, L.; Loreta, L.; Dalia, P. Micromycetes as Deterioration Agents of Polymeric Materials. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2003, 52, 233–242.
148. Huang, J.C.; Shetty, A.S.; Wang, M.S. Biodegradable Plastics: A Review. *Adv. Polym. Technol.* 1990, 10, 23–30.
149. Mohan, K.T.; Srivastava, T. Microbial Deterioration and Degradation of Polymeric Materials. *J. Biochem. Technol.* 2011, 2, 210–215.
150. Tsuji, H.; Ikada, Y. Properties and Morphologies of Poly(L-Lactide): 1. Annealing Condition Effects on Properties and Morphologies of Poly(L-Lactide). *Polymer* 2000, 36, 2709–2716.
151. Sudesh, K.; Abe, H.; Doi, Y. Synthesis, Structure and Properties of Polyhydroxyalkanoates: Biological Polyesters. *Prog. Polym. Sci.* 2000, 25, 1503–1555.
152. Pitt, C.G.; Gratzl, M.M.; Kimmel, G.L.; Surles, J.; Schindler, A. Aliphatic Polyesters II. The Degradation of Poly (ϵ -Caprolactone) in Vivo. *J. Biomed. Mater. Res.* 1981, 15, 701–709.
153. Doi, Y.; Fukuda, K., Eds. *Biodegradable Plastics and Polymers*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1994.
154. Brostow, W.; Corneliussen, R.D., Eds. *Failure of Plastics*; Hanser Publishers: Munich, Germany, 2013.
155. Osswald, T.A.; Menges, G. *Material Science of Polymers for Engineers*; Hanser Publishers: Munich, Germany, 2012.
156. Brostow, W.; Hagg Lobland, H.E.; Narkis, M. Wear Resistance of Polymers. *J. Mater. Res.* 2006, 21, 2422–2430.
157. Wu, S. *Polymer Interface and Adhesion*; Marcel Dekker Inc.: New York, NY, USA, 1982.

158. Friedrich, K.; Zhang, Z.; Schlarb, A.K. Effects of Various Fillers on the Sliding Wear of Polymer Composites. *Compos. Sci. Technol.* 2005, 65, 2329–2343.
159. Filiciotto, L.; Rothenberg, G. Biodegradable Plastics: Standards, Policies, and Impacts. *ChemSusChem* 2021, 14, 56.
160. "Certyfikacje Kompostowalność." Dostęp online: <https://okcompost.pl/certyfikacje/kompostowalnosc/> (dostęp: 10 wrzesień 2024).
161. Mark, J.E., Ed. *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd ed.; Springer: New York, NY, USA, 2007.
162. Yau, W.W.; Kirkland, J.J.; Bly, D.D. *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography: Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography*; Wiley: New York, NY, USA, 1979.
163. Krause, S. *Osmometry and Viscosity Methods for Polymer Molecular Weights*; Academic Press: New York, NY, USA, 1969.
164. Berne, B.J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*; Wiley: New York, NY, USA, 1976.
165. Chu, B. *Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice*; Academic Press: San Diego, CA, USA, 1991.
166. Pasch, H.; Schrepp, W. *MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*; Springer: Berlin, Germany, 2003.
167. Rubinstein, M.; Colby, R.H. *Polymer Physics*; Oxford University Press: Oxford, UK, 2003.
168. Mao, Y.; Wei, W.; Zhang, J.; Li, Y. A Novel Determination Technique of Polymer Viscosity-Average Molecular Weights with Flow Piezoelectric Quartz Crystal Viscosity Sensing. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 82, 63–69.
169. Kasaai, M.R. Calculation of Mark–Houwink–Sakurada (MHS) Equation Viscometric Constants for Chitosan in Any Solvent–Temperature System Using Experimental Reported Viscometric Constants Data. *Carbohydr. Polym.* 2007, 68, 477–488.
170. Brown, M.E. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 2001.
171. Kozłowski, T. *Zastosowanie Różnicowej Kalorymetrii Skaningowej DSC, MDSC i QI-MDSC w Badaniach Układów Woda-İł*; PWN: Warsaw, Poland, 2022.
172. Szumera, M. Charakterystyka Wybranych Metod Termicznych (Cz.1). *Technol. Metod.* 2017, 6, 28–34.

173. Mehta, N. Characterization Techniques for the Study of Thermally Activated Phase Transitions and Determination of Thermophysical/Kinetic Properties. In *Advanced Analytic and Control Techniques for Thermal Systems with Heat Exchangers*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2020; pp. 149–166. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819422-5.00005-0>.
174. Wiedemann, H.-G. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science; Differential Scanning Calorimetry (DSC)*; Wiley: New York, NY, USA, 1988.
175. Sztajnowski, S. *Metoda Spektroskopii Absorpcyjnej w Podczerwieni w Badaniach Budowy Polimerowych Materiałów Włókienniczych*; Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej: Łódź, Poland, 2016.
176. Larkin, P. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2017.
177. Zofka, A.; Maliszewska, D.; Maliszewski, M.; Boratyński, J. Application of FTIR ATR Method to Examine the Polymer Content in the Modified Bitumen and to Assess Susceptibility of Bitumen to Ageing. *Roads Bridg. Drog. Mosty* 2015, 14, 163–174. <https://doi.org/10.7409/rabdim.015.011>.
178. Stuart, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*; Wiley: Chichester, UK, 2004.
179. Smith, B.C. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1998. <https://doi.org/10.1201/9780203750841>.
180. Griffiths, P.R.; De Haseth, J.A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2007.
181. Gunzler, H.; Gremlich, H.-U. *IR Spectroscopy: An Introduction*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2002.
182. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2009.
183. Van Meerssche, M.; Feneau-Dupont, J. *Krystalografia i Chemia Strukturalna*; PWN: Warsaw, Poland, 1984.
184. Epp, J. *X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization*. Elsevier Ltd., 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>.
185. *Cristalografía*. Dostęp online https://www.xtal.iqf.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html (dostęp 18 wrzesień 2024).
186. Mallick, B. X-Ray Diffraction Analysis of Polymeric Solid Using Bragg-Brentano Geometry. *Int. J. Appl. Glas. Sci. Mater. Chem. Phys.* 2015, 1, 265–270.

187. Rabiej, M.; Rabiej, S. Analiza Rentgenowskich Krzywych Dyfrakcyjnych za Pomocą Programu Komputerowego WAXSFIT; Wydawnictwo Akademii Techniczno-Humanistycznej: Bielsko-Biała, Poland, 2006.
188. Chauhan, A.; Chauhan, P. Powder XRD Technique and Its Applications in Science and Technology. *J. Anal. Bioanal. Tech.* 2014, 5, 1000212. <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000212>.
189. Goldstein, J.I.; Newbury, D.E.; Joy, D.C.; et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis; Springer: New York, NY, USA, 2003.
190. Reimer, L. Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis; Springer: Berlin, Germany, 1998.
191. Barbacki, A., Ed. Mikroskopia Elektronowa; Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej: Poznań, Poland, 2007.
192. Grabowska, B.; Berent, K. Ćwiczenie 5: Metody Mikroskopowe w Inżynierii Materiałowej. Mikroskopia Elektronowa; Akademia Górniczo-Hutnicza: Kraków, Poland. Dostęp online: <https://home.agh.edu.pl/~graboska/doc/NTBwIM-cw5-instrukcja.pdf> (dostęp 15 wrzesień 2024).
193. Mao, Y.; Wei, W.; Zhang, J.; Li, Y. A Novel Determination Technique of Polymer Viscosity-Average Molecular Weights with Flow Piezoelectric Quartz Crystal Viscosity Sensing. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 82, 63–69.
194. Behera, K.; Chang, Y.-H.; Chiu, F.-C.; Yang, J.-C. Characterization of Poly(Lactic Acid) with Reduced Molecular Weight Fabricated Through an Autoclave Process. *Polym. Test.* 2017, 60, 132–139.
195. Gonzalez, M.F.; Ruseckaite, R.A.; Cuadrado, T.R. Structural Changes of Polylactic-Acid (PLA) Microspheres Under Hydrolytic Degradation. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 71, 1223–1230.
196. Geldowska, M.; Puchalski, M.; Szparaga, G.; Krucińska, I. Investigation of the Influence of PLA Molecular and Supramolecular Structure on the Kinetics of Thermal-Supported Hydrolytic Degradation of Wet Spinning Fibres. *Materials* 2020, 13, 2111.
197. Azimi, B.; Nourpanah, P.; Rabiee, M.; Arbab, S. Poly(Lactide-Co-Glycolide) Fiber: An Overview. *J. Eng. Fibers Fabr.* 2014, 9, 47–66.
198. Kenley, R.A.; Lee, M.O.; Mahoney, T.R.; Sanders, L.M. Poly(Lactide-Co-Glycolide) Decomposition Kinetics In Vivo and In Vitro. *Macromolecules* 1987, 20, 2398–2403.

199. Ho, K.-L.G.; Pometto III, A.L.; Gadea-Rivas, A.; Briceno, J.A.; Rojas, A. Degradation of Polylactic Acid (PLA) Plastic in Costa Rican Soil and Iowa State University Compost Rows. *J. Environ. Polym. Degrad.* 1999, 7, 173–177.
200. Pitt, G.G.; Gratzl, M.M.; Kimmel, G.L.; Surlles, J.; Schindler, A. Aliphatic Polyesters II. The Degradation of Poly(DL-Lactide), Poly(ϵ -Caprolactone), and Their Copolymers In Vivo. *Biomaterials* 1981, 2, 215–220.
201. Kister, G.; Cassanas, G.; Vert, M. Effects of Morphology, Conformation, and Configuration on the IR and Raman Spectra of Various Poly(Lactic Acid)s. *Polymer* 1998, 39, 267–273.
202. Meaurio, E.; López-Rodríguez, N.; Sarasua, J.R. Infrared Spectrum of Poly(L-Lactide): Application to Crystallinity Studies. *Macromolecules* 2006, 39, 9291–9301.
203. Antończak, A.J.; Wieczorek, M.; Dzienny, P.; Kryszak, B.; Krokos, A.; Gruber, P.; Olejarczyk, M.; Gazińska, M. First, Do Not Degrade – Dual Beam Laser Sintering of Polymers. *Addit. Manuf.* 2022, 53, 102715.
204. Chen, H.; Shen, Y.; Yang, J.; Huang, T.; Zhang, N.; Wang, Y.; Zhou, Z. Molecular Ordering and α' -Form Formation of Poly(L-Lactide) During the Hydrolytic Degradation. *Polymer* 2013, 54, 6644–6653.
205. Stoclet, G.; Seguela, R.; Vanmansart, C.; Rochas, C.; Lefebvre, J.-M. WAXS Study of the Structural Reorganization of Semi-Crystalline Polylactide Under Tensile Drawing. *Polymer* 2012, 53, 519–528.
206. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. I: General Theory. *J. Chem. Phys.* 1939, 7, 1103–1112.
207. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II: Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *J. Chem. Phys.* 1940, 8, 212–224.
208. Avrami, M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. *J. Chem. Phys.* 1941, 9, 177–184.
209. Cartier, L.; Okihara, T.; Ikada, Y.; Tsuji, H.; Puiggali, J.; Lotz, B. Epitaxial Crystallization and Crystalline Polymorphism of Poly-Lactides. *Polymer* 2000, 41, 8909–8919.
210. Fukushima, K.; Tabuani, D.; Dottori, M.; Armentano, I.; Kenny, J.M.; Camino, G. Effect of Temperature and Nanoparticle Type on Hydrolytic Degradation of Poly(Lactic Acid) Nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* 2011, 96, 2120–2129.

211. Stoclet, G.; Seguela, R.; Vanmansart, C.; Rochas, C.; Lefebvre, J.-M. WAXS Study of the Structural Reorganization of Semi-Crystalline Polylactide Under Tensile Drawing. *Polymer* 2012, 53, 519–528.

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Schemat podziału tworzyw polimerowych na tworzywa pochodzenia naturalnego i na tworzywa biodegradowalne [12].	13
Rysunek 2. Różne formy izomeryczne kwasu mlekowego [40]	14
Rysunek 3. Diastereoizomery laktydu [40].	15
Rysunek 4. Metody otrzymywania PLA.	15
Rysunek 5. Model morfologiczny włókna PLA z strukturą nadcząsteczkową [79].	17
Rysunek 6. Schemat mechanizmu pojedynczego przemieszczania.	33
Rysunek 7. Schemat mechanizmu podwójnego przemieszczania.	33
Rysunek 8. Znak informujący, że materiał posiada Certyfikat OK Compost INDUSTRIAL	37
Rysunek 9. Znak informujący, że materiał posiada Certyfikat OK Compost HOME	38
Rysunek 10. Znak informujący, że materiał posiada Certyfikat OK Compost SOIL.	39
Rysunek 11. Znak informujący, że materiał posiada Certyfikat OK Compost MARINE. ...	40
Rysunek 12. Znak informujący, że materiał posiada Certyfikat BPI Compostable.	40
Rysunek 13. Schemat metody pomiaru przy wykorzystaniu różnicowego kalorymetru skaningowego typu hf-DSC [172].	51
Rysunek 14. Schemat wielokrotnego całkowitego odbicia promieni w badanym materiale [175].	54
Rysunek 15. Schemat ilustrujący odbicie promieniowania X zgodnie z prawem Braggów [185].	55
Rysunek 16. Schemat oddziaływania wiązki elektronów z powierzchnią badanego materiału. Opracowanie własne na podstawie [192].	57
Rysunek 17. Schemat rozkładu emisji elektronów w próbce. Opracowanie własne na podstawie [192].	58
Rysunek 18. Schemat urządzenia laboratoryjnego do formowania włókien z roztworu na mokro. 1) komputer sterujący; 2) zbiornik z roztworem przędzalniczym; 3) dysza przędzalnicza; 4) wanna z kąpielą koagulacyjną; 5) I zestaw galet odbierająco - rozciągających; 6) wanna z kąpielą plastyfikującą; 7) II zestaw galet odbierająco - rozciągających; 8) wałek odbierający; 9) doprowadzenie kąpieli koagulującej; 10) odprowadzenie kąpieli koagulującej; 11) odprowadzenie kąpieli koagulującej; 12) doprowadzenie kąpieli koagulującej.	61
Rysunek 19. Fotograficzna dokumentacja zmian postaci włókien PLA 1,4-DR500 oraz PLA 1,4-DR650, poddanych procesowi degradacji hydrolitycznej w podwyższonej temperaturze, prowadzonej w różnych mediach inkubacyjnych i w różnym czasie.	68
Rysunek 20. Fotograficzna dokumentacja zmian postaci włókien PLA 2,5-DR450 oraz PLA 2,5-DR550, poddanych procesowi degradacji hydrolitycznej w podwyższonej temperaturze, prowadzonej w różnych mediach inkubacyjnych i w różnym czasie.	69
Rysunek 21. Fotograficzna dokumentacja zmian postaci włókien PLA 12-DR400 oraz PLA 12-DR600, poddanych procesowi degradacji hydrolitycznej w podwyższonej temperaturze, prowadzonej w różnych mediach inkubacyjnych i w różnym czasie.	70
Rysunek 22. Zdjęcia SEM badanych próbek włókien PLA 1,4, przed i po procesie termicznie wspomaganiej degradacji hydrolitycznej	71
Rysunek 23. Zdjęcia SEM badanych próbek włókien PLA 2,5, przed i po procesie termicznie wspomaganiej degradacji hydrolitycznej	73

Rysunek 24. Zdjęcia SEM badanych próbek włókien PLA 12, przed i po procesie termicznie wspomaganej degradacji hydrolitycznej	75
Rysunek 25. Zdjęcia SEM badanych próbek włókien PLA poddanych degradacji w temperaturze 60 °C i 90 °C, w medium o pH 3,5.....	77
Rysunek 26. Wykresy przedstawiające procentowy ubytek masy podczas procesu termicznie wspomaganej degradacji hydrolitycznej, w funkcji czasu (a) Włókna z PLA 6201D, (b) PLA 2002D, (c) PLA 4060D.....	78
Rysunek 27. Zmiana lepkości właściwej badanych próbek poddanych procesowi termicznie wspomaganej degradacji hydrolitycznej.	81
Rysunek 28. Spektrogram dla PLA 1,4 - DR 500 w medium o pH 3,5.	84
Rysunek 29. Spektrogram dla PLA 1,4 - DR 500 w medium o pH 5.	85
Rysunek 30. Spektrogram dla PLA 1,4 - DR 500 w medium o pH 10.	85
Rysunek 31. Spektrogram dla PLA 1,4 - DR 650 w medium o pH 3,5.	86
Rysunek 32. Spektrogram dla PLA 1,4 - DR 650 w medium o pH 5.	86
Rysunek 33. Spektrogram dla PLA 1,4 - DR 650 w medium o pH 10.	87
Rysunek 34. Spektrogramy ilustrujące zjawisko rozszczepienia piku 1304 cm ⁻¹ , na dwa, 1293 cm ⁻¹ oraz 1267 cm ⁻¹ dla PLA 1,4 – DR 500.....	88
Rysunek 35. Spektrogram dla PLA 2,5 - DR 450 w medium o pH 3,5.	88
Rysunek 36. Spektrogram dla PLA 2,5 - DR 450 w medium o pH 5.	89
Rysunek 37. Spektrogram dla PLA 2,5 - DR 450 w medium o pH 10.	89
Rysunek 38. Spektrogram dla PLA 2,5 - DR 550 w medium o pH 3,5.	90
Rysunek 39. Spektrogram dla PLA 2,5 - DR 550 w medium o pH 5.	90
Rysunek 40. Spektrogram dla PLA 2,5 - DR 550 w medium o pH 10.	91
Rysunek 41. Spektrogramy ilustrujące zjawisko rozszczepienia piku 1304 cm ⁻¹ , na dwa, 1293 cm ⁻¹ oraz 1267 cm ⁻¹ dla PLA2,5 – DR450.....	92
Rysunek 42. Spektrogram dla PLA 12 - DR 400 w medium o pH 3,5.	92
Rysunek 43. Spektrogram dla PLA 12 - DR 400 w medium o pH 5.	93
Rysunek 44. Spektrogram dla PLA 12 - DR 400 w medium o pH 10.	93
Rysunek 45. Spektrogram dla PLA 12 - DR 600 w medium o pH 3,5.	94
Rysunek 46. Spektrogram dla PLA 12 - DR 600 w medium o pH 5.	94
Rysunek 47. Spektrogram dla PLA 12 - DR 600 w medium o pH 10.	95
Rysunek 48. Spektrogramy ilustrujące zjawisko rozszczepienia piku 1304 cm ⁻¹ , na dwa, 1293 cm ⁻¹ oraz 1267 cm ⁻¹ dla PLA12 – DR400.....	96
Rysunek 49. Zmiany stopnia krystaliczności włókien PLA 1,4 – DR 500, PLA 2,5 – DR450, PLA 12 – DR 400, w funkcji czasu termicznie wspomaganej degradacji hydrolitycznej, przy użyciu FTIR.	97
Rysunek 50. Zmiany stopnia krystaliczności włókien PLA 1,4 – DR 650, PLA 2,5 – DR550, PLA 12 – DR 600, w funkcji czasu termicznie wspomaganej degradacji hydrolitycznej, przy użyciu FTIR.	98
Rysunek 51. Profile drugiej pochodnej ilustrujących jakościowe zmiany (pasm 1750 cm ⁻¹) dla PLA 1,4 - DR 500, w różnych mediach inkubacyjnych.	99
Rysunek 52. Profile drugiej pochodnej ilustrujących jakościowe zmiany (pasm 1750 cm ⁻¹) dla PLA 2,5 - DR 450, w różnych mediach inkubacyjnych.	100
Rysunek 53. Profile drugiej pochodnej ilustrujących jakościowe zmiany (pasm 1750 cm ⁻¹) dla PLA 12 - DR 600, w różnych mediach inkubacyjnych.	100
Rysunek 54. Profile WAXD dla PLA 1,4-DR500.	102

Rysunek 55. Profile WAXD dla PLA 1,4-DR650.	102
Rysunek 56. Profile WAXD dla PLA 2,5-DR450.	103
Rysunek 57. Profile WAXD dla PLA 2,5-DR550.	103
Rysunek 58. Profile WAXD dla PLA 12-DR600.	104
Rysunek 59. Profile WAXD dla PLA 12-DR600.	104
Rysunek 60. Zmiany w odległościach międzypłaszczyznowych (długości sieci) kryształów w PLA 1,4 - DR 500, 2,5 - DR 450, 12 - DR 400 w zależności od czasu termicznie wspomaganą degradacji hydrolitycznej, w różnych mediach inkubacyjnych.	105
Rysunek 61. Zmiany w odległościach międzypłaszczyznowych (długości sieci) kryształów w PLA 1,4 - DR 650, 2,5 - DR 550, 12 - DR 600 w zależności od czasu termicznie wspomaganą degradacji hydrolitycznej, w różnych mediach inkubacyjnych.	106
Rysunek 62. Zmiany stopnia krystaliczności badanych włókien PLA 1,4 – DR 500, PLA 2,5 – DR 450 i PLA 12 – DR400, w funkcji czasu degradacji wspomaganą termicznie.....	108
Rysunek 63. Zmiany stopnia krystaliczności badanych włókien PLA 1,4 – DR 650, PLA 2,5 – DR 550 i PLA 12 – DR600, w funkcji czasu degradacji wspomaganą termicznie.....	109
Rysunek 64. Zmiany wielkości kryształków w zależności od czasu degradacji hydrolitycznej włókien PLA 1,4 - DR 500, 2,5 - DR 450 i 12 - DR 400, w różnych mediach inkubacyjnych.	110
Rysunek 65. Zmiany wielkości kryształków w zależności od czasu degradacji hydrolitycznej włókien PLA 1,4 - DR 650, 2,5 - DR 550 i 12 - DR 600, w różnych mediach inkubacyjnych.	111
Rysunek 66. Termogramy DSC dla wybranych próbek PLA, przed i po degradacji w medium o pH 5.	115

SPIS TABEL

Tabela 1. Główne parametry polimerów zastosowanych do badań.	60
Tabela 2. Parametry przędzenia włókien z różnych rodzajów PLA.	61
Tabela 3. Właściwości fizyko-chemiczne wytworzonych włókien z różnych rodzajów PLA.	62
Tabela 4. Kinetyka degradacji na podstawie ubytku masy badanych włókien po procesie termicznie wspomaganej degradacji hydrolitycznej.	80
Tabela 5. Parametry kinetyczne procentu lepkości właściwej badanych próbek podczas degradacji hydrolitycznej wspomaganej termicznie.	82
Tabela 6. Zestawienie temperatur charakterystycznych dla PLA 1,4 – DR 500, otrzymanych w wyniku degradacji hydrolitycznej w podwyższonej temperaturze, w różnych pH.	116
Tabela 7. Zestawienie temperatur charakterystycznych dla PLA 1,4 – DR 650, otrzymanych w wyniku degradacji hydrolitycznej w podwyższonej temperaturze, w różnych pH.	117
Tabela 8. Zestawienie temperatur charakterystycznych dla PLA 2,5 – DR 450, otrzymanych w wyniku degradacji hydrolitycznej w podwyższonej temperaturze, w różnych pH.	118
Tabela 9. Zestawienie temperatur charakterystycznych dla PLA 2,5 – DR 550, otrzymanych w wyniku degradacji hydrolitycznej w podwyższonej temperaturze, w różnych pH.	119
Tabela 10. Zestawienie temperatur charakterystycznych dla PLA 12 – DR 400, otrzymanych w wyniku degradacji hydrolitycznej w podwyższonej temperaturze, w różnych pH.	120
Tabela 11. Zestawienie temperatur charakterystycznych dla PLA 12 – DR 600, otrzymanych w wyniku degradacji hydrolitycznej w podwyższonej temperaturze, w różnych pH.	121