

**Politechnika Wroclawska**  
**Wydział Inżynierii Środowiska**

**Biopolimerowe struktury azurowe  
o potencjalnym zastosowaniu  
w inżynierii środowiska**

**mgr inż. Karolina Sobczyk**

**Promotor: dr hab. inż. Katarzyna Piekarska, prof. PWr**

**Promotor pomocniczy: dr hab. Karol Leluk, prof. PWr**

**Wrocław 2024**

***Składam serdeczne podziękowania:***

*Pani Promotor – dr hab. inż. Katarzynie Piekarskiej, prof. PWr*

*za opiekę naukową nad pracą, okazaną pomoc i poświęcony czas w trakcie przygotowywania rozprawy.*

*Panu Promotorowi pomocniczemu – dr hab. Karolowi Lelukowi, prof. PWr*

*za wprowadzenie w tematykę tworzyw sztucznych i biodegradowalnych oraz procesu elektroprzędzenia, uwagi i pomoc merytoryczną podczas prac nad doktoratem.*

*dr Jose Marii Lagaron Cabello z Instytutu Agrochemii i Technologii Żywności (IATA CSIC) w Walencji*

*za przyjęcie na czas stażu doktoranckiego w ramach programu Erasmus, wsparcie merytoryczne oraz cenne rady i możliwość skorzystania z aparatury badawczej.*

*dr Cristinie Prieto Lopez z Instytutu Agrochemii i Technologii Żywności (IATA CSIC) w Walencji*  
*za pomoc, wsparcie i opiekę podczas stażu doktoranckiego w ramach programu Erasmus.*

*Dziękuję również: Maciejowi, Annie, Agnieszce, Jakubowi, Joannie oraz Dawidowi*  
*za nieocenione wsparcie merytoryczne oraz techniczne jak również za chęć niesienia pomocy.*

*Szczególne podziękowania składam moim rodzicom: Teresie i Marianowi za ich wysiłek*  
*związany z moim wykształceniem i wsparcie w trakcie całego okresu doktoratu.*

## Streszczenie

### Biopolimerowe struktury ażurowe o potencjalnym zastosowaniu w inżynierii środowiska.

Celem naukowym niniejszej pracy doktorskiej było określenie korelacji pomiędzy parametrami procesu elektroprzędzenia biodegradowalnego tworzywa a morfologią otrzymanych wytworów. Cel ten osiągnięto poprzez określenie zakresu wszystkich parametrów procesowych oraz ich optymalizację by otrzymać materiał o kontrolowanej morfologii, w szczególności charakteryzujący się rozwiniętą powierzchnią włókien (obecnością porów). W pracy wykorzystano roztwór komercyjnie dostępnego poli(kwasu mlekowego) – PLA 3052D, w chloroformie ze względu na powszechność surowców i aspekt ekonomiczny możliwego, późniejszego zastosowania opisywanych rozwiązań. Zróżnicowana, stabilna w czasie morfologia produktów otrzymanych w warunkach powtarzalnych, przełożyła się na szeroki wachlarz ich właściwości fizycznych, co pozwoliło na przygotowanie materiałów o żądanej charakterystyce, w zależności od koncepcji końcowego przeznaczenia (tzw.: „materiał szyty na miarę”).

W ramach pracy wykonano charakterystykę użytych roztworów polimerowych, a następnie przeprowadzono proces elektroprzędzenia i uzyskane struktury poddano badaniom takim jak: analiza morfologii powierzchni (SEM), pomiar wzniesienia kapilarnego, ocena porowatości metodą wagową, badanie zdolności rozdzielczej względem zawiesin mikroorganizmów, filtracja mikrobiologiczna powietrza wewnętrznego, test zdolności sorpcyjnej produktów ropopochodnych oraz test biologicznego rozkładu metodą OxiTop. Wyniki badań potwierdziły, że otrzymane struktury posiadają potencjał do zastosowania w technologiach związanych z inżynierią środowiska, a w szczególności uzupełniają lukę badawczą w zakresie wykorzystania struktur z biodegradowalnych biopolimerów w procesach filtracji, separacji i sorpcji.

## **Abstract**

### Biopolymer openwork structures with potential applications in environmental engineering

The scientific aim of this doctoral thesis was to determine the correlation between the parameters of the electrospinning process of biodegradable materials and the morphology of the obtained products. This goal was achieved by determining the range of all process parameters and their optimization to obtain a material with controlled morphology, in particular characterized by a developed fiber surface (presence of pores). The work used the solution of commercially available poly(lactic acid) – PLA 3052D, in chloroform due to the commonness of the media and the economic aspect of the possible further use of official alternatives. The diversified, time-stable morphology of the products obtained under repeatable conditions resulted in a wide range of their physical properties, which allowed the preparation of materials with the desired characteristics, depending on the end-use concept (so-called "tailor-made material").

As part of the work, the polymer solutions used were characterized, then the electrospinning process was carried out and the obtained structures were subjected to tests such as: surface morphology analysis (SEM), capillary rise measurement, porosity assessment using the gravimetric method, test of the resolving power for suspensions of microorganisms, microbiological filtration of indoor air, test of the sorption capacity of petroleum products and the biological decomposition test using the OxiTop method. The research results confirmed that the obtained structures have the potential to be used in technologies related to environmental engineering, and in particular they fill the research gap in the use of structures made of biodegradable biopolymers in filtration, separation and sorption processes.

## Spis treści

I.	Część teoretyczna.....	9
1.	Wstęp .....	9
1.1	Klasyfikacja polimerów.....	14
1.2	Proces elektroprzędzenia .....	28
1.2.1.	Elektroprzędzenie z roztworu.....	28
1.2.1.1.	Podstawy procesu .....	30
1.2.1.2.	Parametry w procesie elektroprzędzenia.....	32
1.2.1.3.	Stężenie i lepkość roztworu.....	33
1.2.1.4.	Masa cząsteczkowa polimerów.....	35
1.2.1.5.	Napięcie powierzchniowe .....	35
1.2.1.6.	Przewodnictwo elektryczne.....	36
1.2.1.7.	Prędkość przepływu .....	36
1.2.1.8.	Potencjał elektryczny .....	37
1.2.1.9.	Odległość między końcem igły a kolektorem .....	38
1.2.1.10.	Średnica igły .....	39
1.2.1.11.	Wilgotność .....	40
1.2.1.12.	Temperatura .....	42
1.2.2.	Elektroprzędzenie ze stopu .....	43
1.2.3.	Elektroprzędzenie polilaktydu .....	46
1.3	Nanomateriały.....	47
1.4	Materiały porowate.....	50
1.5	Zastosowanie ażurowych struktur elektroprzędzonych .....	52
1.5.1	Procesy oczyszczania i odnowy wody.....	52
1.5.2	Procesy filtracji powietrza.....	54
1.5.3	Medycyna.....	57
1.5.4	Elektronika.....	59
1.5.5	Rolnictwo .....	61
	Cel i tezy pracy.....	64
II.	Część badawcza.....	66
2	Materiały i metody.....	66
2.1.	Charakterystyka materiału – poli(kwas mlekowy).....	67
2.2.	Odczynniki chemiczne .....	68
2.3.	Przygotowanie roztworów polimerowych .....	68
2.4.	Aparatura – urządzenia do procesu elektroprzędzenia .....	69
2.5.	Wykorzystane metody badań i analiz .....	72
2.5.1.	Analiza średniej masy cząsteczkowej używanych granulatów oraz struktur .....	72
2.5.2.	Pomiar napięcia powierzchniowego roztworu .....	72
2.5.3.	Pomiar lepkości dynamicznej roztworu .....	73
2.5.4.	Analiza uzyskanych struktur pod mikroskopem SEM .....	74
2.5.5.	Analiza porowatości materiałów .....	75
2.5.6.	Analiza porowatości metodą wagową .....	77
2.5.7.	Opracowanie okna procesowego dla poli(kwasu mlekowego).....	78
2.5.8.	Pomiar wzniesienia kapilarnego uzyskanych struktur.....	79
2.5.9.	Test wzniesienia kapilarnego w obecności substancji ropopochodnych .....	81
2.5.10.	Test zdolności sorpcyjnych substancji ropopochodnych .....	83

2.5.11.	<i>Test zdolności rozdzielczej struktur włóknistych względem zawiesiny mikroorganizmów</i> .....	84
2.5.12.	<i>Test zdolności zatrzymywania mikroorganizmów obecnych w powietrzu</i> .....	87
2.5.13.	<i>Test oceny zdolności biologicznego rozkładu struktur azurowych metodą OxiTop.</i> ...	90
3	<i>Analiza wyników</i> .....	91
3.1.	<i>Średnia masa cząsteczkowa granulatów oraz struktur</i> .....	91
3.2.	<i>Napięcie powierzchniowe roztworu</i> .....	92
3.3.	<i>Lepkość dynamiczna roztworu</i> .....	94
3.4.	<i>Analiza struktur pod mikroskopem SEM</i> .....	96
3.4.1.	<i>Charakterystyka układu – Wpływ zmiany stężenia roztworu i potencjału elektrycznego na morfologię struktur</i> .....	96
3.4.2.	<i>Charakterystyka układu – Wpływ zmian potencjału elektrycznego i odległości kolektora na morfologię struktur</i> .....	98
3.4.3.	<i>Charakterystyka układu – Wpływ zmian odległości (igła-kolektor) i natężenia przepływu roztworu na morfologię struktur</i> .....	99
3.4.4.	<i>Charakterystyka układu – Wpływ zmiany potencjału elektrycznego i natężenia przepływu roztworu na morfologię struktur</i> .....	100
3.4.5.	<i>Charakterystyka układu – Wpływ zmiany średnicy wewnętrznej igły na morfologię struktur</i> .....	101
3.4.6.	<i>Charakterystyka układu – Wpływ zmiany średnicy wewnętrznej i długości igły (stosunek L/D) na morfologię struktur</i> .....	102
3.4.7.	<i>Charakterystyka układu – Wpływ zmiany wilgotności względnej na morfologię struktur</i> 103	
3.4.8.	<i>Charakterystyka układu – porównanie struktur przędzonych na różnych urządzeniach.</i> 105	
3.5.	<i>Porowatość materiałów metodą bezpośrednią – mikroskopia SEM</i> .....	106
3.6.	<i>Porowatość metodą wagową</i> .....	108
3.7.	<i>Okno procesowe poli(kwasu mlekowego)</i> .....	109
3.8.	<i>Badanie wzniesienia kapilarnego</i> .....	111
3.9.	<i>Wzniesienie kapilarne substancji ropopochodnych</i> .....	115
3.10.	<i>Zdolność sorpcyjna względem ropopochodnych</i> .....	119
3.11.	<i>Zdolność rozdzielcza struktur włóknistych względem zawiesiny mikroorganizmów</i> .....	120
3.12.	<i>Zdolność zatrzymywania mikroorganizmów obecnych w powietrzu</i> .....	122
3.13.	<i>Zdolność do biologicznego rozkładu struktur azurowych metodą Oxi Top</i> .....	123
4	<i>Podsumowanie</i> .....	126
6	<i>Potencjał aplikacyjny opisywanego rozwiązania oraz perspektywy dalszych badań</i> .....	128
7	<i>Spis aktywności autora w trakcie doktoratu</i> .....	129
8	<i>Bibliografia</i> .....	138

## **Spis skrótów**

UE – Unia Europejska,  
RMI – (ang. Raw Materials Initiative) Inicjatywa na rzecz surowców,  
SIP – (ang. Strategic Implementation Plan) Strategiczny Plan Realizacji,  
EIP – (ang. European Innovation Partnership) Europejskie Partnerstwo Innowacyjne,  
EIP-SIP – Europejskie Partnerstwo Innowacyjne w dziedzinie surowców, Strategiczny Plan Wdrożenia Europejskiego Partnerstwa Innowacyjnego w zakresie surowców  
RMIS – (ang. Raw Materials Information System) System informacji o surowcach,  
GOZ – Gospodarka o Obiegu Zamkniętym,  
LCA – (ang. Life Cycle Assessment) Ocena Cyklu Życia produktu,  
PMMA – poli(metakrylan metylu),  
PS – polistyren,  
PE – polietylen,  
BS – styren-butadien,  
ABS – poli(akrylonitryl-co-butadien-co-styren),  
PEVA – poli(ocatan winylu),  
ASA – akrylonitryl-styren-akrylan,  
PC/ABS – mieszanina poliwęglanu i poli(akrylonitrylu-co-butadien-co-styrenu),  
PET – poli(tereftalan etylenu),  
PA – poliamid,  
PLA – poli(kwas mlekowy), polilaktyd,  
PHA – polihydroksyalkaniiny,  
PBS – polibursztynian polibutylenu,  
PP – polipropylen,  
BPAT – kopolimer adypinianu butylenu i tereftalanu butylenu,  
PCL – polikaprolakton,  
PVC – poli(chlorek winylu),  
LAC – kwas mlekowy (2-hydroksy propanowy),  
HDPE – polietylen wysoko udarnościowy,  
DC – (ang. direct current) prąd stały,  
SEM – (ang. Scanning Electron Microscope) Skaningowy Mikroskop Elektronowy,  
TEM – (ang. Transmission Electron Microscope) Transmisyjny Mikroskop Elektronowy,  
PA-6 – polikaprolaktam,  
PVA – poli(alkohol winylowy),  
PMMA – polimetakrylan metylowy,  
CS – chitozan,  
PS – polisulfon,  
PES – polieterosulfon,  
CA – acetylloceluloza,  
PTFE – poli(tetrafluoroetylen),  
PA – polimaid,  
PAN – poliakrylonitryl,  
WHO – (ang. World Health Organization) Światowa Organizacja Zdrowia,  
HEPA – (ang. High Efficiency Particulate Air) grupa wysokoskutecznych filtrów powietrza,  
PU – poliuretan,  
PA-56 – poliamid,  
PVDF – poli(fluorek winylidenu),

*PPy* – polipirol,  
*PVP* – poliwinylpirolidon,  
*PHBV* – polihydroksyosmaslan,  
*PDMS* – poli(dimetylosiloksan),  
*BT* – tytanian baru,  
*MFR* – (ang. *Melt Flow Rate*) wskaźnik szybkości płynięcia,  
*PDI* – (ang. *polydispersity index*) stopień niejednorodności,  
*GPC* – (ang. *Gel Permeation Chromatography*) chromatografia żelowa,  
*LOCI* – (ang. *National Institute of Health and the Laboratory for Optical and Computational Instrumentation*) Narodowy Instytut Zdrowia i Laboratorium Optycznych i Obliczeniowych Instrumentów,  
*BZT* – Biochemiczne Zapotrzebowanie na Tlen.



## ***I. Część teoretyczna***

W części pierwszej niniejszej pracy przedstawiono motywacje oraz tło podejmowanego w rozprawie tematu badawczego. Rozwój technologii wytwarzania materiałów strukturalnych, metod badawczych oraz zmiana polityki związana z wykorzystaniem surowców odnawialnych determinuje na stałe poszukiwanie nowych rozwiązań jak również prac nad sprawdzaniem, udoskonaleniem czy modyfikacją tych już dostępnych. Dlatego też w niniejszej pracy podjęto temat wykonania w procesie elektroprzędzenia z roztworu polimeru, materiałów mogących znaleźć zastosowanie w dziedzinie inżynierii środowiska z materiału zaliczanego do grupy biotworzyw. Działania opisane w pracy miały na celu opracowanie i wytworzenie materiału mogącego dorównać lub przewyższyć właściwościami (porowatość) rozwiązania obecnie dostępne na rynku. Wartością dodaną proponowanego rozwiązania jest źródło pochodzenia materiału (pochodzący w pełni ze źródeł odnawialnych) oraz zdolność do biodegradacji przez co w znaczący sposób już na etapie wstępnym „projektowania” materiału ograniczamy jego ewentualny końcowy negatywny wpływ na środowisko naturalne (gospodarka zasobooszczędna, gospodarka obiegu zamkniętego, redukcja śladu węglowego). W części teoretycznej autorka nakreśla, niezauważalne na pierwszy rzut oka zależności i problemy z jakimi musimy lub będziemy musieli zmierzyć się już w najbliższym czasie oraz to jak proponowane przez nią rozwiązanie już dziś wpisuje się w ideę szeroko pojętej inżynierii i ochrony środowiska.

### ***1. Wstęp***

W związku ze stale postępującym poziomem poprawy jakości życia ludności jak również rosnącym wskaźnikiem jej bogacenia się obserwujemy również stały wzrost zapotrzebowania na produkcję tworzyw sztucznych. Niezmiennie jednak nadal wraz z popytem na tworzywa sztuczne rośnie również strumień powstających z nich odpadów. Według danych Plastic Europe tylko w roku 2021 globalna produkcja tworzyw sztucznych wyniosła 391 mln ton [1]. Jeśli tendencja ta zostanie utrzymana to zakładana produkcja tworzyw polimerowych do roku 2050 może wynieść ok. 33 mld ton [2]. Popularność tworzyw sztucznych wynika między innymi z szerokiego zakresu ich właściwości fizykomechanicznych, przez co w niektórych aplikacjach kompozyty polimerowe zastąpiły stopy metali. Stało się tak również ze względu

na niższą gęstość tworzyw polimerowych (odciążenie konstrukcji, ekonomia transportu) jak i ich cenie jednostkowej. Kolejnymi czynnikami są: powszechna dostępność, dobrze poznane metody wytwarzania i przetwarzania tych materiałów [3]. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że mimo wprowadzania przez KE kolejnych, aktów prawnych: regulacji i dyrektyw średni poziom recyklingu tworzyw sztucznych na jej terenie w roku 2022 wynosił zaledwie 26,9% [4]. Aspekty związane z brakiem zagospodarowania i wykorzystania odpadów tworzyw sztucznych oraz niskie poziomy recyklingu to jednak nie jedyne problemy. Na uwagę zasługuje również powołanie przez UE w 2008 roku Inicjatywy na rzecz Surowców (RMI). Jak podkreślono w Inicjatywie na rzecz Surowców (RMI) Unii Europejskiej (UE) i dodatkowo uznano w strategicznym planie realizacji (SIP) Europejskiego Partnerstwa Innowacyjnego (EIP) w dziedzinie surowców (EIP-SIP), surowce są niezbędne dla zrównoważonego i prawidłowego funkcjonowania europejskiego przemysłu. Komisja Europejska opracowała również System Informacji o Surowcach (RMIS) jest to referencyjna internetowa platforma wiedzy Komisji Europejskiej na temat surowców pozapaliwowych i nierolniczych pochodzących ze źródeł pierwotnych i wtórnych [5]. Wprowadzanie wyżej wymienionych inicjatyw łączy się z pojęciem bezpieczeństwa surowcowego, związane jest ono z realizacją polityki gospodarczo-przemysłowej kraju i oznacza stopień zbilansowania potrzeb surowcowych z podażą surowca ze źródeł wewnętrznych (wydobycie i przeróbka) i zewnętrznych (import) [6]. Należy pamiętać, że produkcja tworzyw sztucznych w znacznej większości (>90%) opiera się o surowce kopalne. Szacuje się, że obecne zasoby ropy naftowej na Ziemi wynoszą 1757 miliardów baryłek. W 2022 roku średnie, dzienne zużycie ropy wynosiło 97 milionów baryłek. Najnowsze dane na temat jej udokumentowanych zasobów pozwalają szacować zabezpieczenie tego zasobu na najbliższe 50 lat [7]. W odniesieniu do gazu ziemnego sytuacja wygląda podobnie. Udokumentowane światowe zasoby gazu ziemnego wynoszą obecnie około 150 bln m<sup>3</sup>, co przy obecnym poziomie wydobycia wystarczy na ponad 65 lat. Według globalnego rankingu Międzynarodowej Agencji Energii, dotyczącym wydobycia błękitnego paliwa, przodują obecnie takie kraje jak: Stany Zjednoczone Ameryki, Federacja Rosyjska i Państwo Katar [8].

Przedstawione powyżej fakty prowadzą do poszukiwań alternatyw mogących zabezpieczyć przed nagłym brakiem dostępu do surowców kopalnych a co za tym idzie do wszelakich produktów i/lub surowców z nich pozyskiwanych niezbędnych do optymalnego funkcjonowania wielu gałęzi gospodarki. Dodatkowo należy podkreślić fakt, że większość ze złóż tych surowców znajduje się w krajach o skomplikowanej sytuacji geopolitycznej co dodatkowo może komplikować możliwość dostępu do wymienionych surowców, a także

wpływa w sposób trudny do przewidzenia na cenę jednostkową czyniąc ten rynek mało stabilny ekonomicznie. Jako przykład mogą posłużyć wahania cen na rynku ropy naftowej podczas konfliktów na Bliskim Wschodzie lub pandemia COVID-19. W związku z nią wiele łańcuchów dostaw zostało zerwanych co przełożyło się na spowolnienie gospodarki poszczególnych krajów. Nie bez znaczenia jest też możliwość wykorzystania zasobów kopalnych jako argumentu do wywierania nacisków politycznych, co przy scentralizowanym układzie (uzależnienie wielu krajów od jednego dostawcy) wpływa bezpośrednio na bezpieczeństwo ekonomiczne i surowcowe gospodarek państwowych. Aby zapobiec podobnym sytuacjom należy podjąć długofalowe działania mające na celu zabezpieczenie zasobów, racjonalną gospodarkę dostępnymi zasobami, maksymalne uniezależnienie się od dostaw zewnętrznych (wprowadzenie modelu rozproszonego w miejsce scentralizowanego) a także rozwijanie nowych, alternatywnych metod pozwalających na „samowystarczalność” szczególnie w sytuacji kryzysowej.

Należy zwrócić szczególną uwagę na pojęcie bezpieczeństwa surowcowego, często pomijanego w aspekcie wykorzystania lokalnych (krajowych) źródeł potencjalnego surowca, oznaczającego stopień zbilansowania potrzeb surowcowych z podażą surowca ze źródeł wewnętrznych (wydobycie i przeróbka) i zewnętrznych (import) [9]. Należy również podkreślić, że w przypadku wystąpienia sytuacji kryzysowej w pierwszej kolejności zasoby kierowane są do zaspokojenia potrzeb infrastruktury krytycznej oraz strategicznej a dopiero po nich potrzeb konsumenta indywidualnego. Jednym z proponowanych przez UE, możliwych rozwiązań omawianego problemu jest wprowadzenie odejścia od modelu gospodarki liniowej, opierającej się na schemacie „poboru surowców – produkcji zasobu – korzystania z produktu – pozbycia się odpadów” na rzecz modelu gospodarki o obiegu zamkniętym. Według definicji Parlamentu Europejskiego „Gospodarka o obiegu zamkniętym to model produkcji i konsumpcji, który polega na: dzieleniu się – pożyczaniu – ponownym użyciu – naprawie – odnawianiu i recyklingu istniejących materiałów i produktów tak długo, jak to możliwe” (rys. 1.) [10].



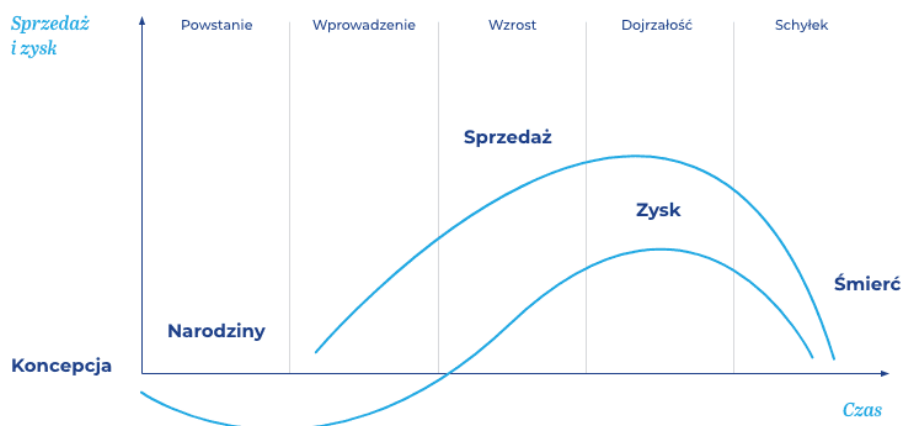
Rysunek 1 Schemat gospodarki o obiegu zamkniętym [10]

Kolejnym proponowanym rozwiązaniem problemu, uzupełniającym model gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ), jest wprowadzenie modelu gospodarki zasobooszczędnej zwanej również gospodarką niskoemisyjną. W założeniu koncentruje się ona na maksymalizacji efektywności wykorzystania zasobów naturalnych z jednoczesną minimalizacją strumienia odpadów oraz jednoczesnej redukcji emisji do środowiska szkodliwych substancji. W odniesieniu do tworzyw sztucznych oznacza to podejście, które promuje technologie recyklingu mechanicznego, ponowne użycie materiałów, projektowanie produktów z myślą o ich długowieczności oraz minimalizację zużycia surowców pierwotnych. Kluczowe aspekty gospodarki zasobooszczędnej w kontekście tworzyw sztucznych obejmują: recykling, redukcję zużycia surowców, ponowne użycie, eko-projektowanie oraz edukację i podnoszenie świadomości społeczeństwa [11]. W założeniu powinniśmy już na etapie projektowania produktu mieć na względzie jego możliwość negatywnego oddziaływania na środowisko, ewentualną możliwość jego naprawy, warianty zagospodarowania odpadów powstałych po zakończeniu funkcjonalności. Założenia te wpisują się w definicję ekoprojektowania. Zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/125/WE z dnia 21 października 2009 r. „ekoprojektowanie” oznacza uwzględnienie aspektów środowiskowych przy projektowaniu produktu w celu poprawy jego ekologiczności podczas całego cyklu życia („od kołyski po grób”) – LCA (ang. life cycle assessment) [12]. Wspomnieć również należy o zasadzie 6R czyli Rethink » Refuse » Reduce » Reuse » Recycle » Recover (rys. 2) oznaczające kolejno: Pomyśl » Odmawiaj » Ograniczaj » Używaj wielokrotnie » Odzyskaj » Naprawiaj [13].



Rysunek 2 Schemat zasady 6R [14]

Jednym z pojęć bezpośrednio związanych z ideą ekoprojektowania jest określenie śladu węglowego produktu. Mianem śladu węglowego (ang. carbon footprint), określa się wyliczenie całkowitej emisji gazów cieplarnianych podczas pełnego cyklu życia wytworzonego produktu. Wyrażany jest on jako ekwiwalent dwutlenku węgla na jednostkę funkcjonalną produktu (CO<sub>2</sub>e/jedn. funkcj.) [15]. Kolejnym pojęciem jest ślad wodny określający sumę pośredniego i bezpośredniego zużycia wody do wytworzenia produktu. Pojęcie to dotyczy również bezpośrednio przeciętnego konsumenta przez zużycie wody we wszystkich codziennych czynnościach takich jak: picie, kąpiel, pranie, gotowanie [16]. Ostatnim pojęciem związanym z ideą GOZ i racjonalnym podejściem do produkcji wyrobów jest pojęcie cyklu życia produktu (ang. product lifecycle), oznaczające czas funkcjonowania danego produktu na rynku, na który składa się kilka etapów: wprowadzenie na rynek, wzrost sprzedaży, dojrzałość rynkowa i spadek sprzedaży (rys. 3) [17].



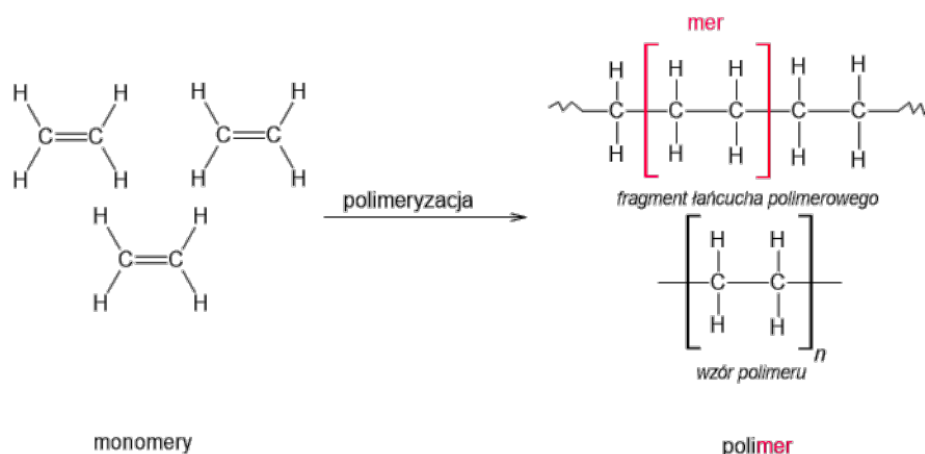
Rysunek 3 Wykres faz cyklu życia produktu [18]

Ocenę optymalnego charakteru cyklu życia produktu określamy za pomocą techniki LCA. Technika ta ma na celu ocenę zagrożeń środowiskowych związanych z systemem wyrobu lub działaniem, zarówno poprzez identyfikowanie oraz ocenę ilościową zużytych materiałów i energii oraz odpadów wprowadzanych do środowiska, jak i ocenę wpływu tych materiałów, energii i odpadów na środowisko naturalne [19].

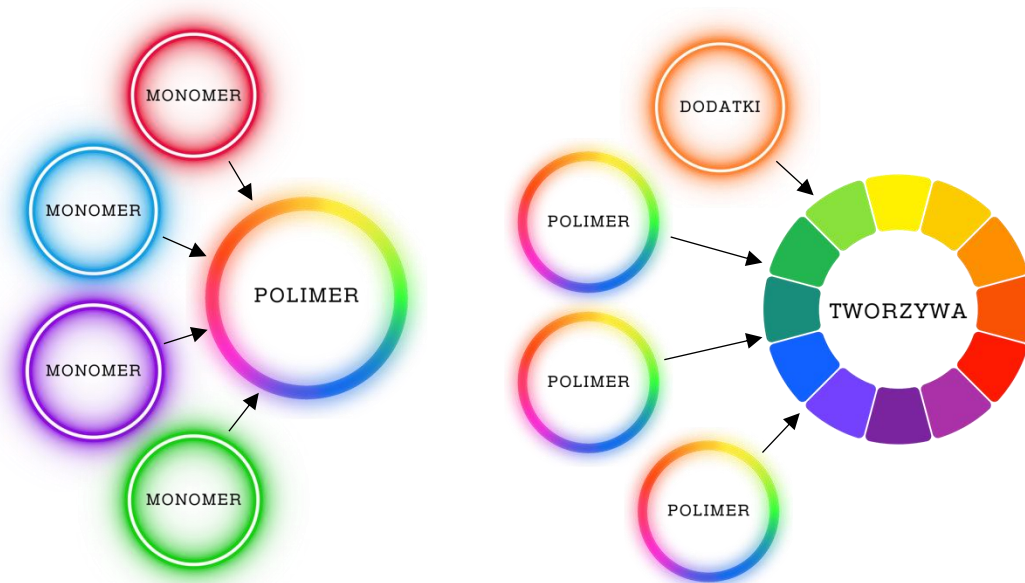
Bazując na powyższych argumentach obecnie stale wymagane jest rozwijanie już dostępnych jak również poszukiwanie nowych, innowacyjnych rozwiązań alternatywnych, pozwalających na ograniczenie wykorzystania tradycyjnych tworzyw sztucznych poprzez np. zastąpienie ich odpowiednikami charakteryzującymi się powinowactwem do procesów biologicznego rozkładu.

### 1.1 Klasyfikacja polimerów

Polimery (gr. polymerēs „wieloczęściowy”, poly – „wiele”, mer – „część”) to złożone z makrocząsteczek organicznych lub (rzadziej) nieorganicznych, związki powstające w procesie polimeryzacji, w którym małe cząstki (monomery) reagują i łączą się w długie makrocząsteczki łańcucha lub sieci, o znacznej masie cząsteczkowej ( $10^4 - 10^7$  atomowych jednostek masy), składające się z wielokrotnie powtórzonych jednostek zwanych merami (rys. 4) [20]. Wszystkie cząsteczki monomeru mogą być takie same lub reprezentować dwa i więcej różnych związków. Często wiele tysięcy jednostek monomeru jest połączonych w pojedynczą cząsteczkę polimeru (rys. 5).



Rysunek 4 Przykład reakcji polimeryzacji [21]



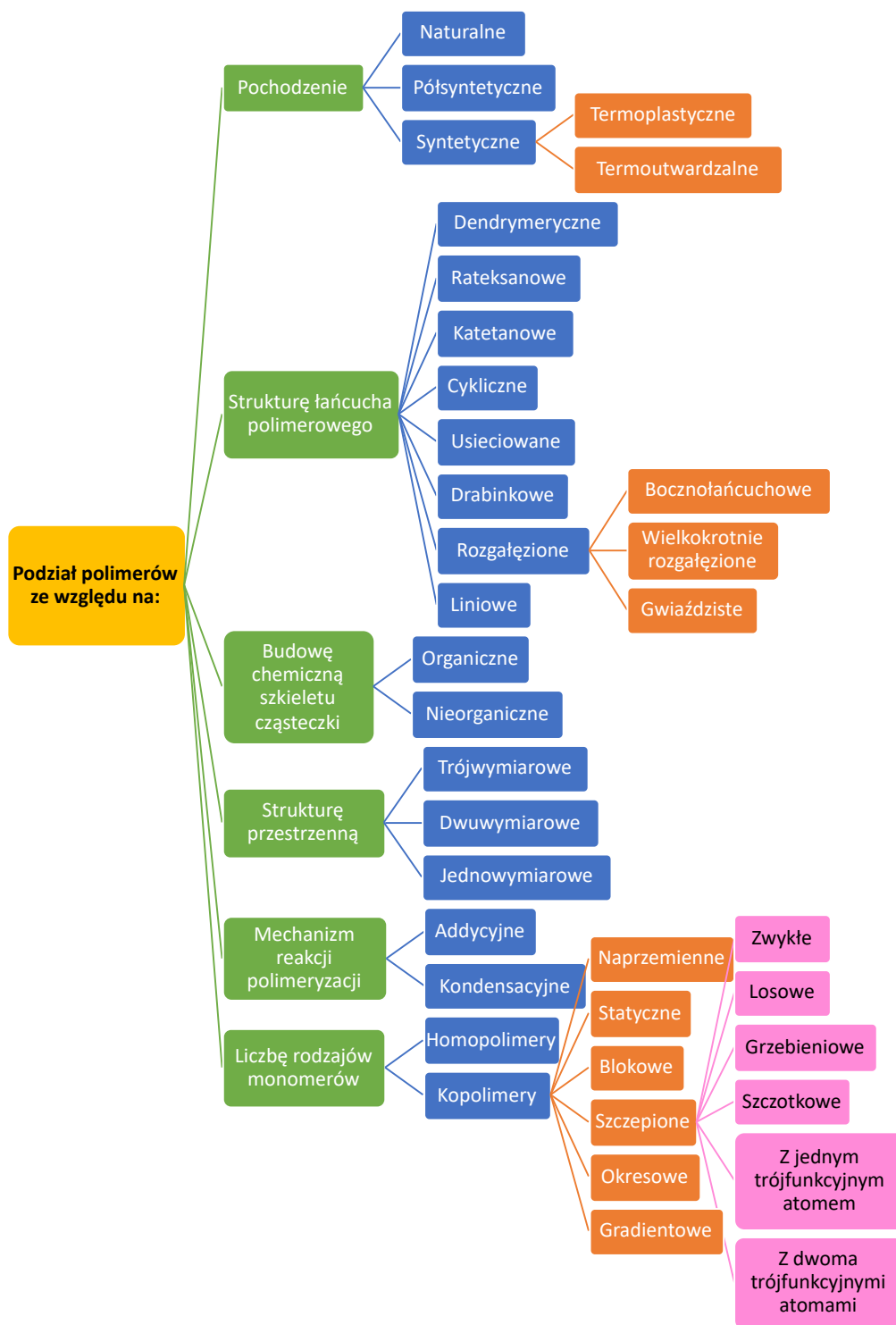
Rysunek 5 Schemat budowy polimerów oraz tworzyw sztucznych

Polimery występują również naturalnie w organizmach żywych (są przez nie produkowane), wchodzą w skład komórek, pełnią również funkcję budulca w obszarach międzykomórkowych. Szczególnie ważną rolę pełnią biopolimery posiadające wiele grup funkcyjnych. Trzy najważniejsze grupy biopolimerów to:

- polisacharydy – celuloza, skrobia, pektyna, chityna, glikogen, inulina i inne,
- polinukleotydy – DNA i RNA,
- polipeptydy i białka (w tym białka enzymatyczne).

Biopolimerami nienależącymi do powyższych grup są na przykład lignina, kauczuk naturalny, melaniny [22]. Jednakże większość polimerów szeroko stosowanych w przemyśle to tworzywa syntetyczne, często są one też formułowane lub „projektowane” przez chemików lub inżynierów chemików, aby służyły konkretnemu, określonymu celowi [18–20]. Mając na uwadze złożoną strukturę, różne zachowania i szerokie zastosowania nie można zaklasyfikować polimerów do jednej kategorii. Polimery klasyfikuje się na podstawie (rys. 6):

- pochodzenia;
- struktury łańcucha polimerowego;
- budowy chemicznej szkieletu cząsteczki;
- struktury przestrzennej;
- mechanizmu reakcji polimeryzacji;
- liczby rodzajów monomerów [23,24].



Rysunek 6 Podział polimerów [23]

Polimery są niezwykle wszechstronnymi materiałami, które odgrywają kluczową rolę we współczesnym przemyśle i technologii zapewniając innowacyjne rozwiązania w wielu dziedzinach życia. Jednakże, rosnąca produkcja i użytkowanie polimerów wiąże się również z wyzwaniami środowiskowymi. Problemy związane z zanieczyszczeniem środowiska przez



polimery oraz trudności w ich recyklingu stanowią poważne wyzwania dla przemysłu i społeczeństwa [25]. W odpowiedzi na te wyzwania, prowadzone są intensywne badania nad nowymi rodzajami polimerów biodegradowalnych oraz metodami efektywnego recyklingu.

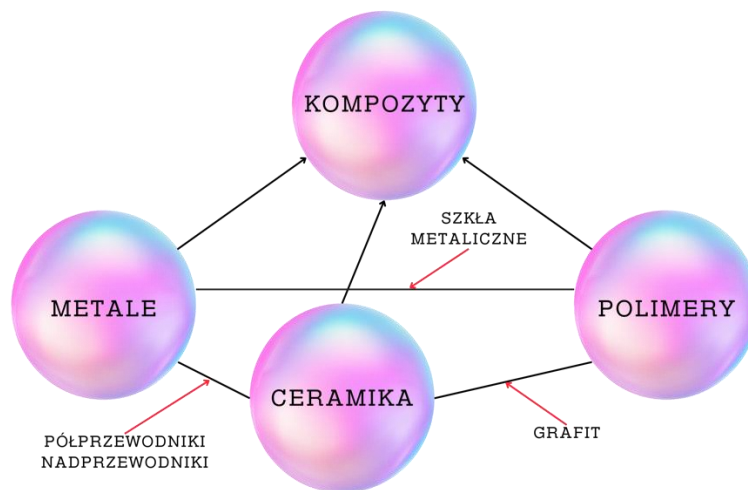
### *1.1.1. Tworzywa sztuczne*

Tworzywa polimerowe oraz kompozyty stanowią osobne grupy materiałów inżynierskich obok materiałów ceramicznych oraz metali i ich stopów (rys. 7). Tworzywa sztuczne to szeroka grupa materiałów syntetycznych lub półsyntetycznych, których głównym składnikiem są polimery (najczęściej pochodzenia organicznego). Mogą być otrzymywane z czystego polimeru (np. PMMA, PS, PE), z kopolimerów (BS, ABS, PEVA, ASA) lub z mieszanek polimerów (PC/ABS) [26]. Otrzymuje się je często z polimerów modyfikowanych metodami chemicznymi (np. hydroliza), fizykochemicznymi (np. degradacja) lub przez dodatek takich substancji pomocniczych, jak:

- napelniacze (dodawane w celu polepszenia właściwości polimerów, np.: zwiększenia wytrzymałości polimerów),
- plastyfikatory (inaczej zmiękczacze, dodawane w celu osłabienia oddziaływań polimer-polimer, zwiększenia mobilności łańcuchów a przez to obniżenia temperatury zeszklenia, co wpływa na zwiększenie plastyczności polimerów w określonym przedziale temperatur),
- stabilizatory (spowalniające procesy degradacji łańcuchów polimerowych zachodzących pod wpływem utleniania, podwyższonej temperatury lub promieniowania UV, poprzez wyłapywanie wolnych rodników i terminację reakcji),
- środki smarujące (środki poślizgowe – najczęściej krótkołańcuchowe węglowodory, dodawane w celu ułatwienia przetwórstwa mechanicznego polimerów),
- uniepalniacze (antypireny, środki zmniejszające palność, to związki redukujące zdolność do podtrzymywania i rozprzestrzeniania płomieni),
- barwniki (środki barwiące nadają polimerom żądane zabarwienie).

Zaletami materiałów polimerowych są: niewielka gęstość (najczęściej ok.  $1 \text{ g/cm}^3$ ), odporność na czynniki atmosferyczne i środowisko aktywne chemicznie (bardzo słabe oddziaływania), duża wytrzymałość mechaniczna w stosunku do masy, duża zdolność kształtowania gotowych produktów. Dzięki rozwiniętym technologiom przetwórczym tworzywa sztuczne można formować w różnorodne kształty i produkty przez co mają one ogromne znaczenie w wielu

branżach gospodarki wytwórczej: od przemysłu opakowaniowego przez przemysł motoryzacyjny po budownictwo, elektronikę, medycynę, inżynierię środowiska, rolnictwo i wiele innych [27]. Najczęściej stosowanymi technikami formowania tworzyw sztucznych są: wytłaczanie, wtrysk, odlewanie, prasowanie tworzyw sztucznych oraz kalandrowanie. Ponadto w przetwórstwie tworzyw stosuje się również obróbkę plastyczną, zgrzewanie, laminowanie oraz spiekanie. Do głównych wad tworzyw sztucznych zaliczyć można: niską odporność na pełzanie, ograniczony zakres temperatury długotrwałego użytkowania, problemy związane z recyklingiem odpadów z tworzyw sztucznych [28].

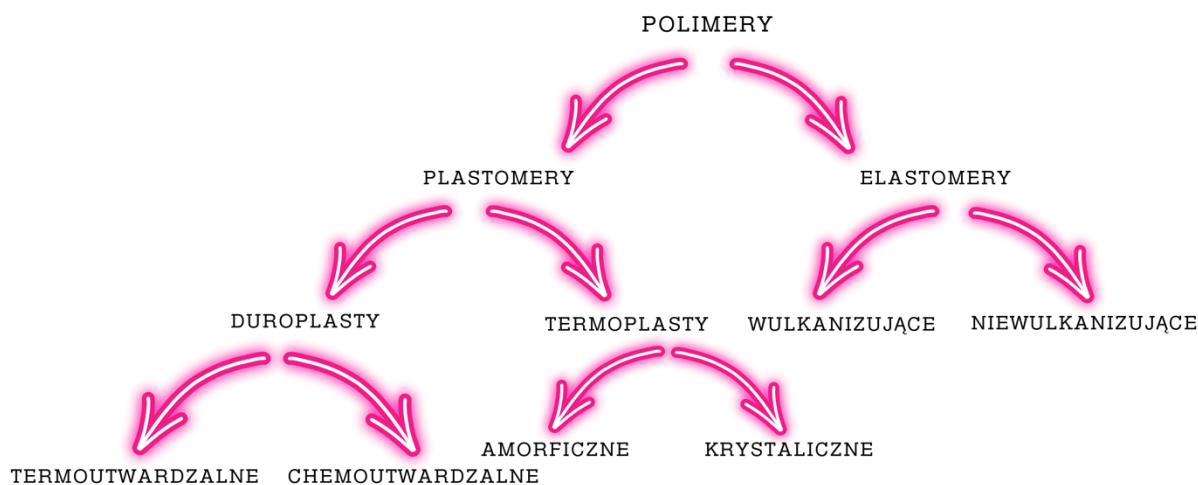


Rysunek 7 Podstawowe grupy materiałów inżynierskich

Przyjmując właściwości użytkowe i technologiczne jako podstawę klasyfikacji tworzyw można podzielić je na dwie podstawowe grupy (rys. 8):

- a) Elastomery – tworzywa, które podczas statycznej próby rozciągania w jednoosiowym stanie naprężeń (prowadzonej w temperaturze pokojowej) wykazują wydłużenie powyżej 100%. Do tej grupy zalicza się wszystkie odmiany kauczuku oraz poliizobutylen.
- b) Plastomery – tworzywa, których wydłużenie podczas statycznej próby rozciągania w jednoosiowym stanie naprężeń (prowadzonej w temperaturze pokojowej) nie przekracza 100%. Pod niewielkim obciążeniem ulegają one nieznacznym odkształceniom, zaś poddawane wzrastającemu obciążeniu zaczynają odkształcać się plastycznie, a następnie ulegają mechanicznemu zniszczeniu. W grupie plastomerów wyróżnia się [18]:
  - tworzywa termoplastyczne (termoplasty),
  - tworzywa duroplastyczne (duroplasty), które dzielą się na:

- termoutwardzalne,
- chemoutwardzalne.



Rysunek 8 Klasyfikacja polimerów [18]

Termoplasty, ze względu na brak poprzecznego sieciowania, wykazują właściwość do przechodzenia (każdorazowo) w stan plastyczny podczas ogrzewania i twardnienia po oziębieniu (odzyskują poprzednie własności). Ten typ tworzyw może być wielokrotnie przetwarzany i reformowany. Przetwórstwo tworzyw termoplastycznych w temperaturach podwyższonych w sposób wyraźny nie prowadzi do zmian chemicznych ani zaniku plastyczności i zdolności formowania. Do grupy tworzyw termoplastycznych zalicza się wszystkie tworzywa polimeryzacyjne, a dodatkowo polisulfony, poliwęglany, poliamidy i termoplastyczne pochodne celulozy [17].

Duroplasty, ze względu na fakt, że ich struktura jest przestrzenna, a między łańcuchami powstają wiązania poprzeczne (sieciowanie poprzeczne) wykazują właściwość do jednorazowego przejścia w stan plastyczny.

Tworzywa termoutwardzalne podczas dłuższej ekspozycji na temperaturę początkowo miękną, lecz narażone na dłuższe działanie podwyższonych temperatur utwardzają się nieodwracalnie. Po utwardzeniu stają się one nierozpuszczalne i nietopliwe, zatem mogą być kształtowane jednokrotnie. Przedstawicielami tej grupy tworzyw są fenoplasty i aminoplasty [17].

Tworzywa chemoutwardzalne w przeciwieństwie do omawianych wcześniej tworzyw termoutwardzalnych utwardzeniu ulegają już w temperaturze pokojowej, lecz pod wpływem działania substancji chemicznych zwanych utwardzaczami (wzrost temperatury prowadzi

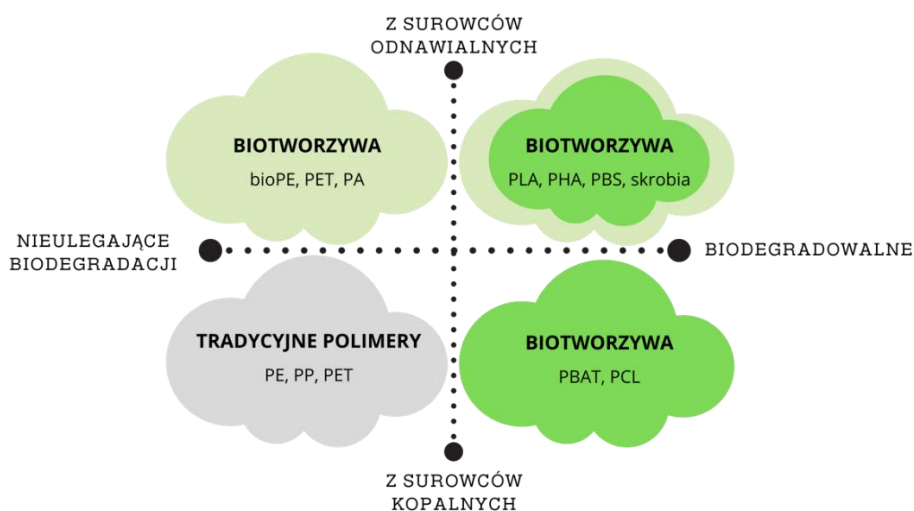
do zwiększenia kinetyki reakcji utwardzania). Najczęściej stosowanymi przedstawicielami tej grupy tworzyw są żywice poliestrowe i epoksydowe [17].

Reasumując, tworzywa sztuczne są obecnie kluczowym materiałem w wielu dziedzinach gospodarki ze względu na swoje wyjątkowe właściwości. Jednak ich masowe użycie wiąże się z poważnymi wyzwaniami ekologicznymi. Zrównoważony rozwój i innowacje w dziedzinie recyklingu i biodegradowalnych materiałów są niezbędne, aby minimalizować negatywny wpływ tworzyw sztucznych na środowisko [17].

### ***1.1.2. Biotworzywa***

W obliczu rosnących problemów związanych z zanieczyszczeniem środowiska oraz koniecznością ograniczania zużycia surowców nieodnawialnych, biotworzywa zyskują na znaczeniu jako alternatywa dla tradycyjnych tworzyw sztucznych. Biotworzywa to grupa obejmująca tworzywa ulegające procesom biologicznego rozkładu (biodegradacja) i tworzywa pochodzące z zasobów odnawialnych. Niekiedy biotworzywa nie posiadają zdolności do biodegradacji, ale czynnikiem kluczowym dla określenia ich mianem biotworzyw jest to, że wytwarzane są z surowców pochodzących ze źródeł/surowców odnawialnych (rys. 9). Na podstawie powinowactwa do procesu biologicznego rozkładu oraz źródła pochodzenia biotworzywa dzielimy na:

- nieulegające biodegradacji i pochodzące z surowców pochodzenia naturalnego,
- biodegradowalne i pochodzące z surowców naturalnych,
- biodegradowalne, pochodzenia petrochemicznego,
- niebiodegradowalne, których źródłem są surowce petrochemiczne.



Rysunek 9 Klasyfikacja tworzyw ze względu na źródło pochodzenia i właściwość biologicznego rozkładu [29]

W ostatnich latach obserwuje się znaczący postęp w produkcji polimerów, które ulegają biodegradacji [30]. Polimery biodegradowalne ulegają procesom biologicznego rozkładu (określanego także, choć niezbyt precyzyjnie, jako: recykling biologiczny lub recykling organiczny) a produktami ich rozkładu są nietoksyczne, proste związki chemiczne. Kompostowanie (proces tlenowy) lub fermentacja (proces beztlenowy) materiałów biodegradowalnych przeprowadzone w warunkach kontrolowanych przy udziale mikroorganizmów, prowadzą do ich rozkładu i wytworzenia w atmosferze tlenowej: stabilizowanego kompostu, dwutlenku węgla ( $\text{CO}_2$ ) i wody ( $\text{H}_2\text{O}$ ), a w atmosferze beztlenowej dodatkowo powstaje metan ( $\text{CH}_4$ ). Polimery biodegradowalne są zazwyczaj wytwarzane z surowców pochodzenia naturalnego i odnawialnego np. kukurydzy, trzciny cukrowej, pancerzy skorupiaków, odpadów rolnych itp. Tego typu polimery nazywane są często polimerami przyjaznymi środowisku lub tworzywami podwójnie zielonymi. Produkcja biotworzyw opiera się na różnych technologiach, które można podzielić na kilka etapów:

- Pozyskiwanie surowców – np. uprawa roślin bogatych w skrobię lub celulozę.
- Przetwarzanie surowców – hydroliza, fermentacja, ekstrakcja, mielenie.
- Synteza i polimeryzacja – procesy chemiczne, takie jak kondensacja czy polimeryzacja monomerów.

Te same właściwości tworzyw sztucznych, które sprawiają, że stały się one niezbędnym materiałem we współczesnym życiu, są równocześnie przyczyną obecnych problemów środowiskowych. Trwałość wyrobów z nich wykonanych jak i wszechobecność prowadzą również do problematycznych sytuacji w przypadku niewłaściwego postępowania z powstającymi z nich odpadami. Wśród przyczyn wymienić należy te systemowe

(w tym technologiczne), jak: problemy z selektywną zbiórką odpadów, zaleganie odpadów z tworzyw sztucznych na składowiskach odpadów (frakcja zmieszana), czy niskie poziomy recyklingu, oraz społeczne (niska świadomość w zakresie zasad zbiórki selektywnej. W ostatnich latach nastąpiła drastyczna zmiana w postrzeganiu tworzyw sztucznych w środowisku i zaistniała wyraźna potrzeba lepszego gospodarowania tworzywami sztucznymi po zakończeniu ich okresu użytkowania. Jak już wspomniano zdecydowana większość produkowanych materiałów nie ulega biodegradacji, co sprawia, że są one poważnym zagrożeniem dla środowiska naturalnego. Do produkcji tworzyw sztucznych dodawane są często substancje takie jak: pigmenty, fosforoorganiczne plastyfikatory, stabilizatory zawierające metale ciężkie (sole organiczne tych metali), które pozostawione w warunkach niekontrolowanych (składowisko frakcji zmieszanej) będą ulegały procesom ułatwiającym ich migrację do środowiska naturalnego, a w efekcie stanowić bezpośrednie zagrożenie w zakresie toksycznego oddziaływania na środowisko naturalne [31]. Jednym z potencjalnych rozwiązań tego problemu jest zachęcanie do stosowania (tam, gdzie to możliwe) tworzyw pochodzenia biologicznego i ulegających procesom biodegradacji.

Ze względu na swoje właściwości i pochodzenie, biotworzywa oferują szereg korzyści środowiskowych, takich jak:

- redukcja emisji gazów cieplarnianych: produkcja biotworzyw wiąże się z mniejszym zużyciem energii i emisją CO<sub>2</sub> w porównaniu do tworzyw sztucznych.
- ograniczenie zanieczyszczenia tworzywami sztucznymi, w zakresie niekontrolowanych procesów dekompozycji i zalegania: biodegradowalne tworzywa pomagają zmniejszyć problem zanieczyszczenia środowiska wodnego oraz glebowego.
- zrównoważone zarządzanie zasobami: wykorzystanie do produkcji odnawialnych surowców roślinnych.

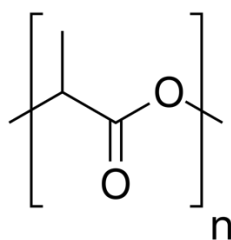
Pomimo wielu zalet, biotworzywa nie są pełnoprawnym konkurentem tworzyw sztucznych, w kontekście ich właściwości jak i pola zastosowań oraz strony ekonomicznej. Pierwszym z problemów są wysokie koszty produkcji wynikające z wysokich kosztów technologicznych i kosztów surowców, nie bez znaczenia jest też zależność wolumenu surowca naturalnego od warunków pogodowych czy możliwość korzystania z upraw nie przeznaczonych do celów konsumpcyjnych. Kolejnym problemem jest skalowalność produkcji, aby pokryć zapotrzebowanie na materiały należy zwiększać wydajność produkcji (co w przypadku procesów i technologii niezbędnych do produkcji biotworzyw) może stanowić utrudnienie. Ostatnim, choć nie najmniej istotnym problemem są właściwości fizyko-mechaniczne

biotworzyw, skutecznie zawężające pole wykorzystania. Ponadto sektor biotworzyw nadal nie jest wysoce popularny co przekłada się na ceny granulatów oraz niski procent udziału w rynku tworzyw. W perspektywach rozwoju branży biotworzyw należy zatem zwrócić uwagę na: postęp w dziedzinie biotechnologii (nowe technologie enzymatyczne i genetyczne mogą wpłynąć na obniżenie kosztów produkcji i poprawić właściwości materiałów), zmiany polityki i regulacji (wsparcie rządowe oraz regulacje prawne mogą przyspieszyć adaptację biotworzyw na rynku) oraz zwiększenie świadomości konsumenckiej (wzrost świadomości ekologicznej konsumentów sprzyja popytowi na produkty z biotworzyw).

Podsumowując, biotworzywa posiadają znaczący potencjał jako bardziej zrównoważone alternatywy tradycyjnych tworzyw sztucznych, oferując szereg korzyści ekologicznych i gospodarczych. Rozwój i wdrożenie biotworzyw na szeroką skalę może przyczynić się do zrównoważonego rozwoju i ochrony środowiska. Jednak, aby w pełni wykorzystać ich potencjał, konieczne jest dalsze inwestowanie w badania i rozwój technologii produkcji (aby mogły spełniać warunki konkurencyjności względem standardowych tworzyw sztucznych a w perspektywie mogły w pełni zastąpić konwencjonalnie używane tworzywa na szeroką skalę) oraz tworzenie sprzyjających warunków rynkowych i regulacyjnych.

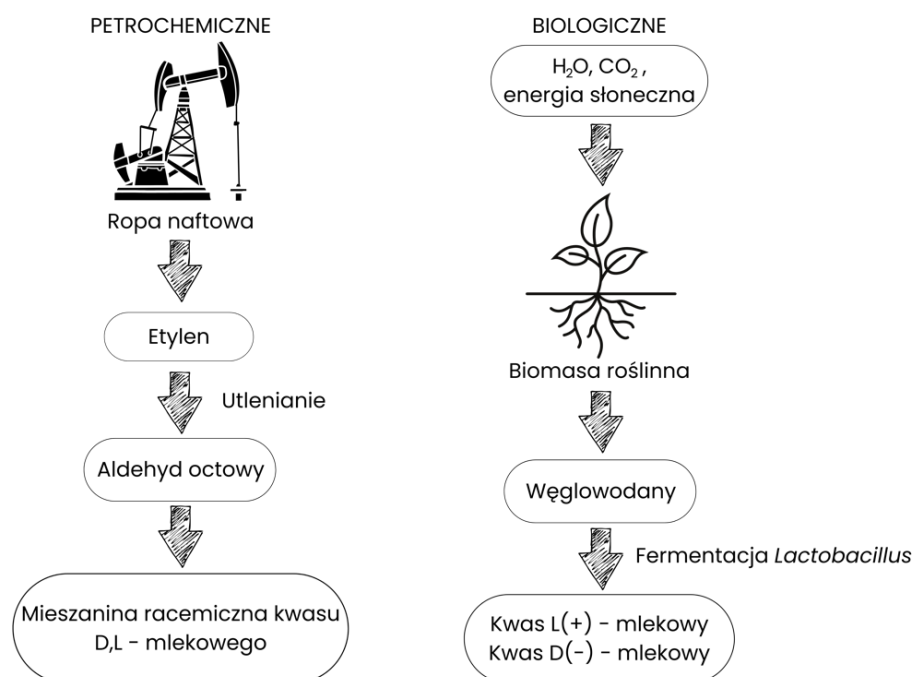
### ***1.1.3. Poli(kwas mlekowy)***

Poli(kwas mlekowy), nazywany również polilaktydem (ang. polylactic acid) – PLA to polimer należący do poliestrów alifatycznych (rys. 10). Jest on biokompatybilny, co oznacza, że w organizmie człowieka ulega bioresorbowalności, rozkładając się całkowicie do nieszkodliwych produktów wydalanych z organizmu [32]), oraz biodegradowalności ze względu na obecność w łańcuchu głównym wiązań podatnych na działanie enzymów hydrolitycznych głównie lipaz, estraz oraz kutynaz [33]. Z tego względu PLA znajduje szerokie zastosowanie szczególnie w branży biomedycznej (resorbowalne nici chirurgiczne, implanty, rusztowania tkankowe, aby zapewnić tymczasowe wsparcie konstrukcyjne do mocowania i wzrostu uszkodzonych tkanek) oraz farmaceutycznej (bardzo dobry nośnik leków o kontrolowanym uwalnianiu podczas długotrwałego leczenia). Obecność polilaktydu można odnaleźć także w produktach gospodarstwa domowego: butelki, kubki, naczynia stołowe, może być również wykorzystywany w sektorze elektrycznym i elektronicznym (do wytwarzania kabli pokrytych powłoką zawierającą PLA i PVC).



Rysunek 10 Wzór strukturalny jednostki polilaktydu

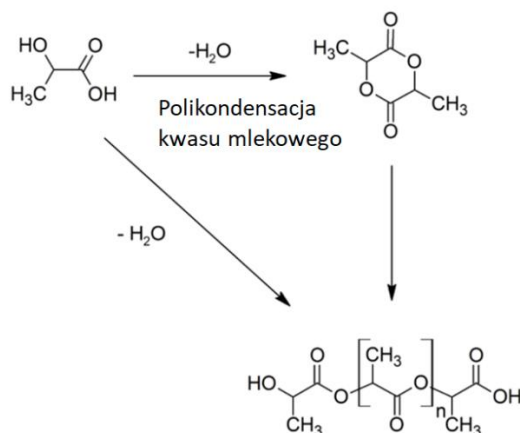
Podstawową jednostką budującą PLA jest kwas 2-hydroksy propanowy (zwany potocznie kwasem mlekowym) oznaczany jako (LAc). To słaby, rozpuszczalny w wodzie kwas organiczny zawierający asymetryczny atom węgla. Kwas mlekowy można uzyskać dwoma metodami: na drodze syntezy chemicznej jak i syntezy biologicznej. Z syntezy chemicznej otrzymujemy go z półproduktów odnawialnych (etanol lub aldehyd octowy) bądź półproduktów uzyskiwanych z węgla (acetylen) lub ropy naftowej uzyskuje się wówczas mieszaninę racemiczną izomerów L i D [34]. Ze względu na łatwość kontrolowania reakcji stereoselektywnej na drodze biologicznej, prowadzącej do selektywnej syntezy izomeru lewo i prawoskrętnego, proces syntezy tego kwasu jest najczęściej prowadzony jest w oparciu o bakteryjną fermentację skrobi i innych łatwo dostępnych węglowodanów pochodzących z kukurydzy, trzciny cukrowej, korzeni manioku, buraków cukrowych czy ziemniaków (rys. 11) [34].



Rysunek 11 Źródła pochodzenia kwasu mlekowego

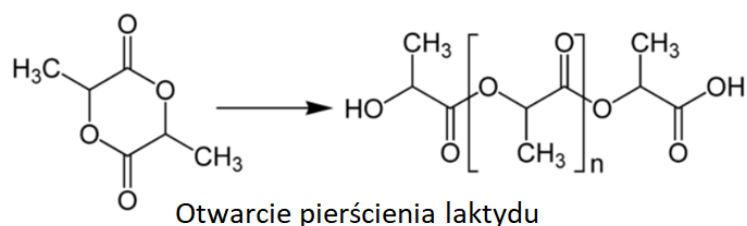


Produkcja PLA rozpoczyna się od fermentacji surowców roślinnych w celu uzyskania kwasu mlekowego. Następnie kwas mlekowy jest poddawany procesowi polikondensacji (rys. 12) lub polimeryzacji z otwarciem pierścienia laktydu (Rys. 13), prowadząc do powstania polimeru PLA.



Rysunek 12 Otrzymywanie PLA w reakcji polikondensacji kwasu mlekowego [35]

Proces polikondensacji należy przeprowadzać w temperaturze niższej niż 200°C, gdyż powyżej tej temperatury, wytwarzany jest entropicznie uprzywilejowany monomer laktydowy. Produktem ubocznym jest cząsteczka wody, którą ze względu na odwracalny charakter reakcji estryfikacji należy usuwać, aby główny produkt charakteryzował się możliwie wysoką masą cząsteczkową [36,37]



Rysunek 13 Otrzymywanie PLA w reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia laktydu [38]

Polimeryzacja z otwarciem pierścienia laktydu może przebiegać dwoma mechanizmami jonowymi: anionowymi lub kationowymi (w zależności od miejsca pęknięcia wiązania w pierścieniu). Rozerwaniu może ulegać wiązanie między atomem tlenu a atomem węgla grupy acylowej (mechanizm anionowy) lub atomem tlenu a atomem węgla grupy alkilowej (kationowy).

Jak wspomniano, cząsteczka PLA jest aktywna optycznie dzięki obecności asymetrycznego atomu węgla. Różnice, oprócz aktywności optycznej są zauważalne także w podstawowych właściwościach fizycznych izomerów. Gęstość L-PLA mieści się w przedziale 1,25 – 1,29 g/cm<sup>3</sup> a D-PLA 1,27 g/cm<sup>3</sup> [39]. Formy L- i D-PLA są półkryształiczne, podczas gdy DL-PLA ma budowę charakterystyczną dla substancji amorficznych. Wykorzystanie danego izomeru PLA jest uzależnione od jego właściwości fizyko-chemicznych (skład, masa cząsteczkowa), które bezpośrednio determinują jego właściwości mechaniczne i chemiczne (np. powinowactwo do procesów biologicznego rozkładu czy bioresorbowalność – L-PLA), a co za tym idzie potencjalny obszar zastosowania.

PLA charakteryzuje się dobrą wytrzymałością mechaniczną, sztywnością oraz przezroczystością (tabela 1). Jednak jego termoplastyczny charakter oraz wrażliwość na wilgoć mogą stanowić ograniczenie w niektórych zastosowaniach.

Tabela 1 Porównanie właściwości mechanicznych wybranych materiałów

Material	Moduł Young'a [MPa]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Udarność [kJ/m <sup>2</sup> ]	Wydłużenie względne [%]
<b>PLA</b>	3600	62	16	3,5
<b>PCL</b>	350 – 400	45	90	15
<b>PBS</b>	630	40	83	170
<b>PS</b>	3000 – 3500	30 – 60	110	55
<b>HDPE</b>	800 – 1300	10	40	100
<b>PP</b>	1500 – 2000	18 – 22	34	>50

Głównymi producentami poli(kwasu mlekowego) w Europie są firmy:

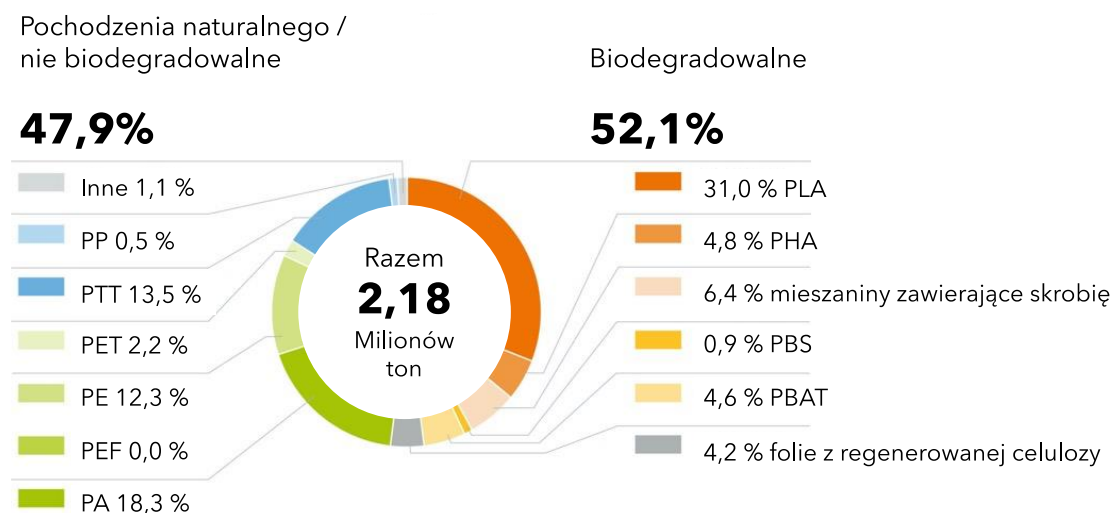
- TotalEnergies Corbion (Królestwo Niderlandów),
- Futerro (Królestwo Belgii),
- Sulzer (Konfederacja Szwajcarska),
- Biofutura (Królestwo Niderlandów),
- BASF (Republika Federalna Niemiec),
- Hycail B.V. (Królestwo Niderlandów),
- Purac Biochem (Królestwo Niderlandów),
- NaturePlast (Republika Francuska)

natomiast do producentów spoza Europy zaliczamy:

- NatureWorks (Stany Zjednoczone Ameryki),
- Aritech Chemazone (Republika Indii),

- Triple W (Izrael),
- Polysciences Inc. (Stany Zjednoczone Ameryki),
- Bio Invigor (Królestwo Tajlandii),
- Shimadzu Corporation (Japonia),
- Mitsui Chemicals (Japonia)

Poliaktyd jest jednym z najbardziej popularnych tworzyw na rynku w sektorze tworzyw biodegradowalnych i odgrywa w nim znaczącą rolę ze względu na jego właściwości oraz szeroki zakres zastosowań. Poli(kwas mlekowy) zajmuje dominującą pozycję – szacuje się, że PLA stanowi około 31% globalnego rynku biotworzyw, według danych za rok 2023 (rys. 14).



Rysunek 14 Udział poszczególnych biotworzyw w rynku światowym (dane za 2023r.) [40]

Postępujący rozwój technologii produkcji poli(kwasu mlekowego) oraz rosnąca świadomość ekologiczna społeczeństwa przyczyniają się do wzrostu jego popularności. Prace badawcze skupiają się przede wszystkim na poprawie właściwości mechanicznych polilaktydu oraz obniżeniu kosztów jego produkcji. W przyszłości PLA może jeszcze bardziej zyskać na popularności zastępując w wielu dziedzinach tradycyjne tworzywa sztuczne.

Podsumowując, poli(kwas mlekowy) jest obiecującym materiałem, który łączy w sobie właściwości biodegradowalne z pochodzeniem ze źródeł odnawialnych. Pomimo pewnych ograniczeń, takich jak koszty produkcji i wrażliwość na warunki środowiskowe, PLA znajduje szerokie zastosowanie w różnych branżach (szczególnie w sektorze medycznym i biomedycznym). Jego rozwój i coraz większa dostępność mogą przyczynić się do bardziej

zrównoważonej przyszłości, zmniejszając negatywny wpływ tworzyw sztucznych na środowisko.

## ***1.2 Proces elektroprzędzenia***

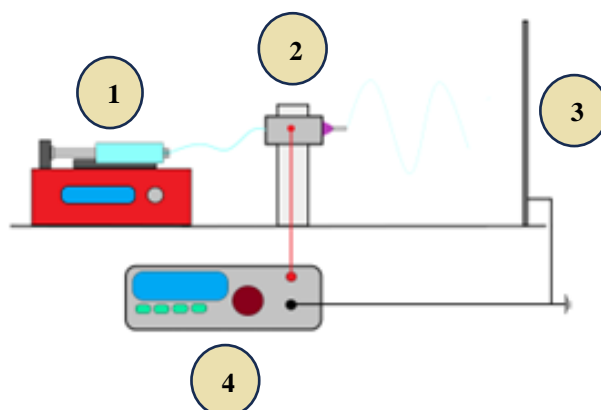
W poniższych podrozdziałach opisano technikę elektroprzędzenia z roztworu oraz ze stopu polimerowego. Przedstawiono cechy charakterystyczne każdego z nich. Omówiono parametry procesowe wpływające na przebieg procesu oraz możliwości wykorzystania. Przedstawiono charakterystykę materiałów mogących pełnić rolę surowców do procesów. Scharakteryzowano materiały ażurowe otrzymywane w poszczególnych technikach.

### ***1.2.1. Elektroprzędzenie z roztworu***

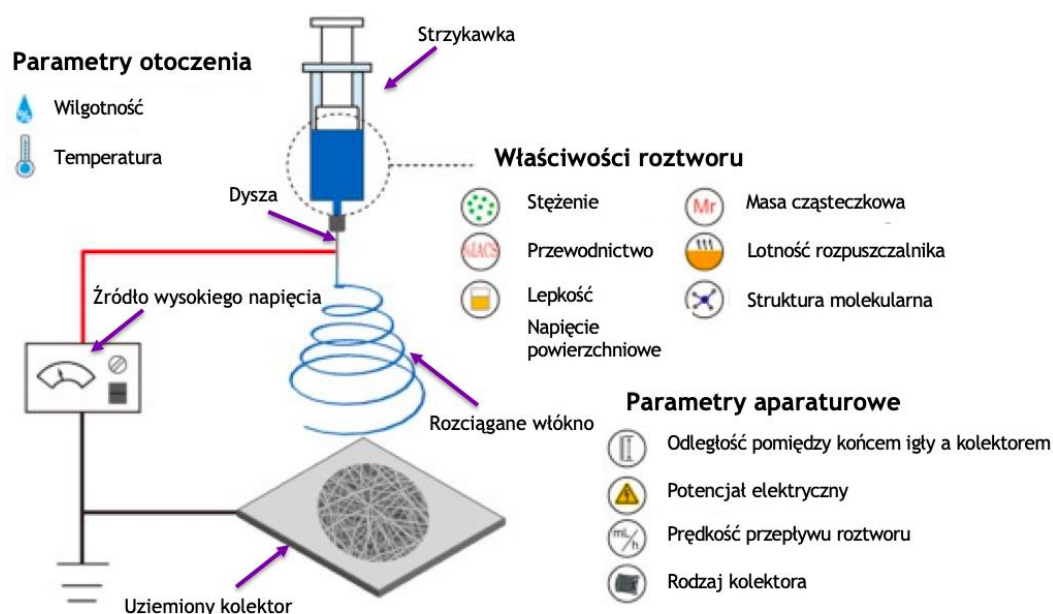
Elektroprzędzenie z roztworu (ang. solution electrospinning) to technika wytwarzania nanowłókien z roztworu polimerowego, ciekłych kryształów i zawiesin cząstek stałych z użyciem pola elektrycznego [41-43]. Technika ta jest stosunkowo prostą i efektywną metodą wytwarzania włóknistych struktur polimerowych o szerokim spektrum zastosowań w skali mikro- lub nanometrycznej [44-46]. Roztwory polimerowe, poddawane są działaniu pola elektrycznego, które oddziałuje na roztwór i znajdujące się w nim jony [41,42]. Metoda ta wraz z elektrosprayem należy do grupy technik elektrohydrodynamicznych w których wykorzystywane są siły elektrostatyczne do indukcji ładunków elektrycznych w kropli roztworu polimerowego [47,48]. Dodatkową zaletą tej metody jest możliwość kontroli morfologii wytwarzanej struktury, zaczynając od średnicy włókien przez możliwość kontroli ich porowatości a kończąc na orientacji przestrzennej w zależności od zakładanego wykorzystania [48]. Podstawowy układ do prowadzenia procesu elektroprzędzenia składa się z:

- pompy infuzyjnej,
- zasilacza wysokonapięciowego prądu stałego (DC),
- iniektora zakończonego igłą lub dyszą,
- uziemionego kolektora (najczęściej w postaci płaskiej metalowej płyty lub w kształcie walca)

Schemat graficzny podstawowego układu przedstawiono na rysunku 15 i 16.



Rysunek 15 Uproszczony schemat układu do elektroprzędzenia:  
1. Pompa infuzyjna, 2. Iniektor zakończony igłą, 3. Uziemiony kolektor, 4. Zasilacz wysokonapięciowy



Rysunek 16 Podział parametrów procesowych elektroprzędzenia

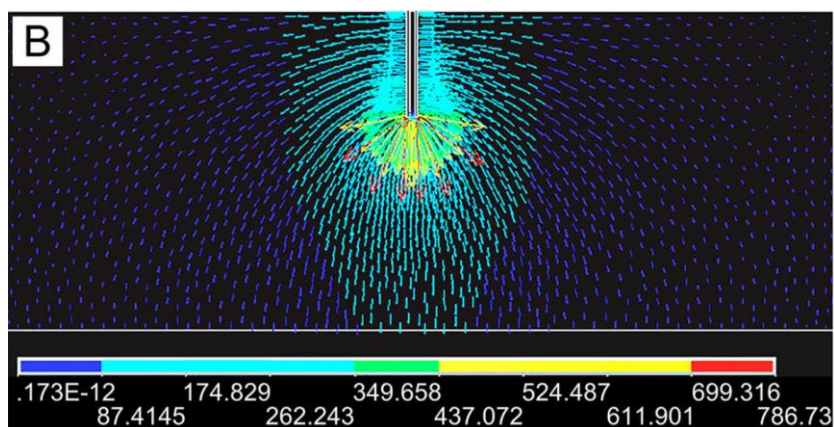
Dekady prac badawczych i rozwoju tej techniki pozwoliły na rozszerzenie gamy przetwarzanych materiałów z tworzyw oraz polimerów pochodzenia naturalnego o metale oraz materiały ceramiczne [49]. Ze względu na wysoką elastyczność w tym aspekcie oraz wysoką wydajność produkcji elektroprzędzenie znalazło zastosowanie w wielu dziedzinach życia i nauki zaczynając od aktywnych systemów dostarczania leków czy rusztowań tkankowych, przez struktury filtracyjne do oczyszczania wody i powietrza a kończąc na zawansowanych materiałach przewodzących i superkondensatorach [50-52]. Co ciekawe technika elektroprzędzenia, pozwala uzyskać struktury o rozmiarach poniżej 100 nm, klasyfikowanych jako nanomateriały. Została ona rozwinięta znacznie wcześniej i bardziej

dynamicznie niż techniki laboratoryjne pozwalające analizować morfologie wytwarzanych struktur. Wydajne i tanie urządzenia do elektroprzędzenia były dostępne na rynku już w latach 60. XX wieku, podczas gdy podstawowe narzędzia do bezpośredniej wizualizacji struktur tj. mikroskopy elektronowe (SEM) i transmisyjne (TEM) – upowszechniły się w laboratoriach dopiero niecałe pół wieku później.

Pierwsze rozpylenie roztworu polimerowego do formy aerozolu przy użyciu oddziaływań elektrostatycznych zostało przeprowadzone już w 1747 roku przez A. Nolleta, sam koncept został następnie udoskonalony czego efektem było powstanie pierwszych patentów pochodzących z początku dwudziestego wieku (rok 1900 i 1902), których autorami byli J.F. Cooley i W.J. Morton. Następnie metoda ta była dopracowywana przez J. Zelnye’go (rok 1914) i A. Formahls’a (rok 1934) [49]. W kolejnych dekadach technika ta została częściowo zapomniana, a jej renesans nastąpił w latach 90. XX wieku i trwa do dziś, co wiąże się z upowszechnieniem metod analizy i obserwacji struktur w skali nanometrycznej (mikroskopia SEM i TEM) [42].

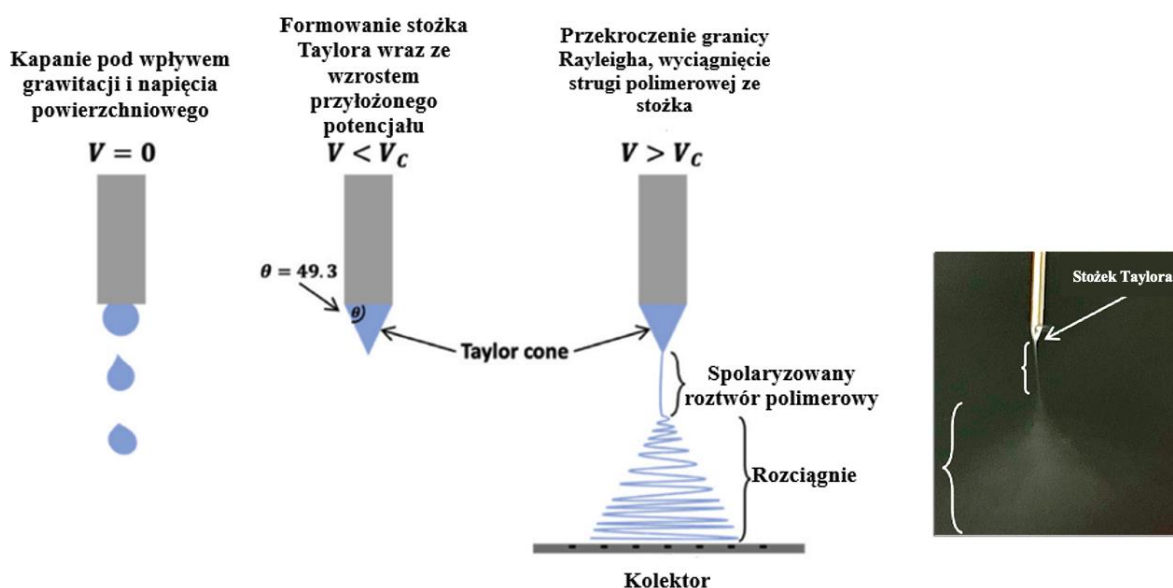
#### ***1.2.1.1. Podstawy procesu***

Główną siłą motoryczną procesu elektroprzędzenia jest pole elektryczne ( $\vec{E}$ ) wytwarzane w obszarze pomiędzy końcem igły a uziemionym kolektorem. Pozwalające na wyciągnięcie kropli roztworu polimerowego i jej formowanie do postaci włókien [41,42,53]. Ze względu na rodzaj oddziaływania (elektrostatyczne), sposób interakcji roztworu polimerowego z polem (polaryzowalność, moment dipolowy) jest uzależniony od właściwości stosowanych roztworów. Kluczową cechą jaką musi się on charakteryzować jest odpowiednio wysokie przewodnictwo elektryczne, opierające się na mechanizmie jonowych nośników ładunku elektrycznego [48,54]. Poddanie roztworu polimerowego działaniu pola elektrycznego powoduje polaryzację znajdujących się w nim nośników ładunków i ich przesunięcie do powierzchni międzyfazowej ciecz–gaz [55]. Działanie pola elektrycznego na kroplę roztworu znajdującego się na końcu igły, przedstawiono na rysunku 17.



Rysunek 17 Analiza numeryczna działania pola elektrycznego na kroplę roztworu polimerowego [56]

Odziaływanie pola elektrycznego na roztwór prowadzi do bardzo charakterystycznego zjawiska jakim jest wytworzenie tzw. stożka Taylora. Jego formowanie spowodowane jest efektem antagonistycznego działania pola elektrycznego i napięcia powierzchniowego [42,57]. Wzrost przyłożonego potencjału elektrycznego prowadzi do zwiększenia wartości pola elektrycznego, a co za tym idzie intensyfikacji oddziaływania z roztworem polimerowym. W efekcie, dalsze zwiększanie potencjału doprowadzi do przełamania równowagi pomiędzy oddziaływaniami elektrostatycznymi a napięciem powierzchniowym czego efektem jest rozciągnięcie kropli do formy stożka i jego dalsze rozciąganie do postaci strugi (rys. 18) [58]. Dzieje się tak gdy gęstość ładunków elektrycznych na powierzchni roztworu przekroczy granicę Rayleigha. Wartość ta została wyznaczona przez L. Rayleigha w 1882 roku i określa teoretyczną, maksymalną gęstość ładunku elektrycznego, po przekroczeniu której następuje deformacja powierzchni roztworu do formy stożka [48,57]. W źródłach literaturowych stożek Taylora jest określany jako miara stabilności procesu elektroprzędzenia, a jego optymalna wartość definiowana jest na kąt wynoszący  $98,6^\circ$  [41].



Rysunek 18 Etapy powstawania stożka Taylora i wyciągania włókna polimerowego [59]

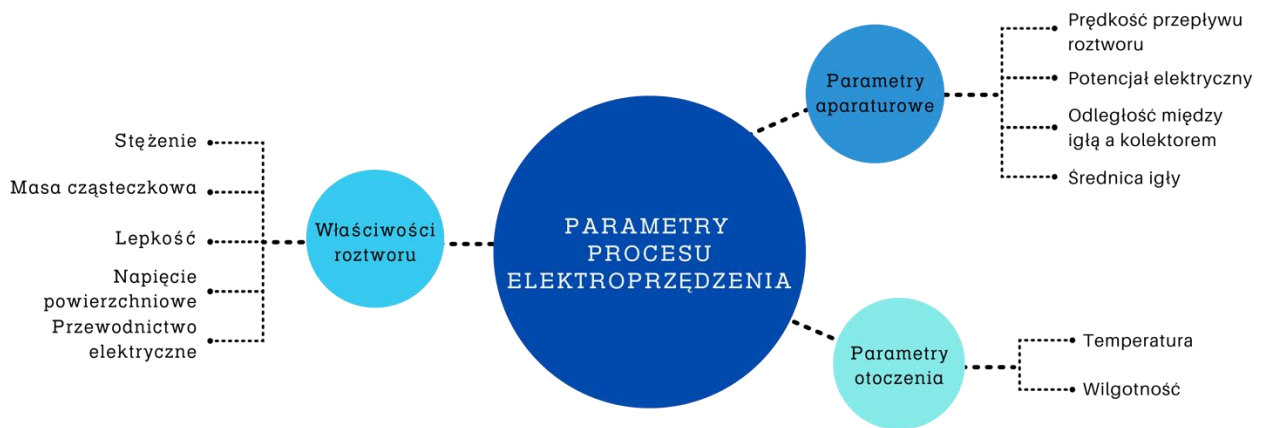
Należy zauważyć, że nie zawsze założenie to zostaje spełnione a proces można prowadzić w warunkach, gdzie wartość kąta jest daleka od zdefiniowanego optimum. Wpływ na stożek może mieć również geometria dyszy lub igły, która może powodować jego zniekształcenie.

### 1.2.1.2. Parametry w procesie elektroprzędzenia

W procesie elektroprzędzenia można wyróżnić szereg parametrów charakteryzujących jego przebieg (rys. 19). Ich odpowiedni (optymalny) dobór oraz korelacja wpływa bezpośrednio na morfologię wytwarzanych struktur [41,42,48,60]. Ze względu na ich charakter można je podzielić na:

- **właściwości roztworu** w skład których wchodzi: stężenie, lepkość, napięcie powierzchniowe, masa cząsteczkowa polimerów oraz przewodnictwo elektryczne. (wszystkie z wymienionych właściwości dotyczą roztworu używanego podczas procesu i są determinowane w momencie jego przygotowania) [41,42,48,61],
- **parametry aparaturowe** do tej grupy należą: potencjał elektryczny, prędkość przepływu roztworu, odległość między końcem igły a kolektorem oraz średnica wewnętrzna igły,
- **parametry otoczenia** do których należą: temperatura oraz wilgotność względna występujące podczas procesu elektroprzędzenia.

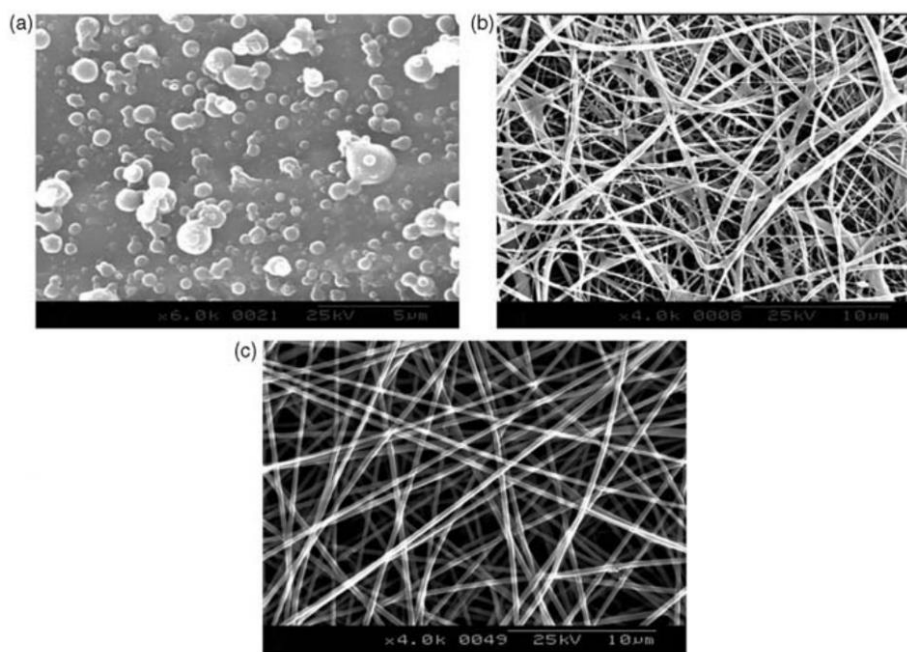




Rysunek 19 Parametry występujące w procesie elektroprzędzenia

### 1.2.1.3. Stężenie i lepkość roztworu

Ze względu na szereg właściwości, na które bezpośrednio wpływa, stężenie polimeru jest często uważane za najważniejszy parametr charakteryzujący roztwór polimerowy [62,63]. W literaturze przyjęto, że stężenie można podzielić na trzy zakresy: niskie, optymalne i zbyt wysokie. Ma to bezpośredni wpływ na wytwarzane w procesie struktury. Do każdego z powyższych zakresów stężeń można przypisać jedną z trzech najczęściej występujących morfologii tj.: sferoidalną, wrzecionowatą oraz włóknistą, co przedstawiono na rysunku 20.



Rysunek 20 Typowe morfologie struktur możliwych do wytworzenia w procesie elektroprzędzenia (roztwór PA-6) [64]

Uważa się, że zwiększenie zawartości polimeru w roztworze może być wystarczającym zabiegiem do zmiany morfologii wytwarzanych struktur bez konieczności ingerencji w parametry procesowe. Przejście między nimi wiąże się z przekroczeniem tzw. stężenia granicznego, czyli granicznej wartości stężenia po której następuje przejście do innej morfologii [48]. Należy podkreślić, że granica ta nie jest stała i różni się w zależności od zastosowanego polimeru oraz jego właściwości.

Lepkość roztworu jest determinowana w głównej mierze poprzez oddziaływania między łańcuchami polimerowymi a cząsteczkami rozpuszczalnika, a zaraz po nich wpływ na nią ma również wartość stężenia oraz długość łańcuchów polimerowych [57,65]. Jest to parametr kluczowy dla procesu elektroprzędzenia, ponieważ, to siły lepko sprężyste odpowiadają za zachowanie integralności strugi roztworu polimerowego poddawanej działaniu pola elektrycznego. Zakresy lepkości można podzielić analogicznie do zakresów stężeń. Jest to związane z efektem splątania łańcuchów polimerowych w roztworze. Gdy ilość splątania jest niska może dojść do ich rozplątania czego efektem jest porywanie pojedynczych łańcuchów i powstawanie tworów sferoidalnych [48,66]. Przejście między strukturą wrzecionowatą a włóknami jest bardziej złożone, ponieważ wpływ na nie może mieć ilość splątania w obrębie łańcuchów lub dobrane parametry aparaturowe. Gdy wartość pola elektrycznego pozostaje w równowadze z działaniem sił lepko sprężystych następuje rozplątanie łańcuchów bez ich rozrywania. Zbyt wysoka lepkość i poziom splątania powodują niemożność ich całkowitego rozplątania i powstawanie form wrzecionowatych.

#### ***1.2.1.4. Masa cząsteczkowa polimerów***

Masa cząsteczkowa polimerów ma znaczący wpływ na proces elektroprzędzenia ze względu na efekt jaki ma na lepkość oraz napięcie powierzchniowe roztworów [41,42,57]. Zakresy mas cząsteczkowych można podzielić analogicznie jak w przypadku stężenia i lepkości [48]. Wiąże się ona bezpośrednio z omawianym powyżej efektem splątania łańcuchów polimerowych. Według źródeł literaturowych [70-74] wykorzystanie polimerów o niższych masach cząsteczkowych promuje powstawanie włókien o mniejszych średnicach, jednak jest to okupione wyższym prawdopodobieństwem powstawania deformacji w postaci wrzecion lub sfer. W takiej sytuacji często stosuje się wyższe stężenia polimerów w roztworze co pozwala na zwiększenie poziomu splątania między łańcuchami. Optymalnym rozwiązaniem jest zastosowanie polimerów o dłuższych masach cząsteczkowych co pozwala na zwiększenie ilości splątania oraz zredukowanie wpływu pola elektrycznego na formujące się włókna. Pozwala to na stabilne prowadzenie procesu elektroprzędzenia z jednoczesnym wzrostem średnic wytwarzanych struktur.

#### ***1.2.1.5. Napięcie powierzchniowe***

Do rozpoczęcia procesu elektroprzędzenia wymagane jest rozciągnięcie kropli roztworu polimerowego, wydostającej się z końca igły do postaci strugi, która jest następnie rozciągana do postaci włókna i deponowana na kolektorze [57,69,72]. W tym celu wartość przyłożonego potencjału elektrycznego musi przewyższyć wartość napięcia powierzchniowego kropli roztworu polimerowego. Wpływ na ten parametr mają głównie oddziaływania między cząsteczkami rozpuszczalnika i łańcucha polimerowego. Istotnym jest, aby intensywność działającego pola elektrycznego nie była zbyt wysoka w stosunku do sił napięcia powierzchniowego, ponieważ może to prowadzić do rozerwania strugi polimerowej i formowania tworów sferoidalnych lub włókien z defektami [41]. Stosowanie roztworów z przeciwnego krańca spektrum może prowadzić do podobnych efektów lub nawet całkowitej niemożności prowadzenia procesu, co jest bezpośrednim następstwem zasychania roztworu na końcu dyszy. W celu przeciwdziałania temu zjawisku stosowane są surfaktanty, które pozwalają obniżyć napięcie powierzchniowe roztworów, a co za tym idzie zwiększyć ich okno procesowe [75].

### **1.2.1.6. Przewodnictwo elektryczne**

Jak wspomniano we wcześniejszych rozdziałach pracy, przewodnictwo elektryczne jest istotnym parametrem dla procesu elektroprzędzenia. Roztwór, który poddawany jest działaniu pola elektrycznego musi charakteryzować pewna zawartość jednoimiennie naładowanych jonów w celu jego przetwarzania [46,76]. Jest to bardzo ważne ze względu na oddziaływania repulsywne (odpychające), pozwalające efektywnie rozciągać strugę polimerową, im wyższa gęstość ładunków w roztworze, tym niższa jest wartość pola elektrycznego wymagana do prowadzenia procesu, co za tym idzie efektywność rozciągania strugi polimerowej. Typowe roztwory używane w procesie elektroprzędzenia oparte na rozpuszczalnikach organicznych i polimerach nie charakteryzują się wysokimi wartościami przewodnictwa elektrycznego (z pewnymi wyjątkami) przez co często są domieszkowane solami nieorganicznymi ze względu na prostotę tego rozwiązania i niskie koszty. Dodatek soli takich jak NaCl lub LiCl w ilości do 1% wagowego jest wystarczający do podniesienia wartości przewodnictwa elektrycznego do poziomu, w którym następuje zmniejszenie wartości średniej średnicy włókien z jednoczesnym obniżeniem przyłożonego potencjału elektrycznego [77-79]. Wiąże się to z obniżeniem krytycznej wartości pola elektrycznego, czyli progu, po przekroczeniu którego wartość pola jest wyższa od napięcia powierzchniowego pozwalającego na wyciągnięcie włókna polimerowego ze stożka Taylora. Należy jednak mieć na uwadze, że domieszkowanie również ma pewne granice. W przypadku gdy stężenie jonów w roztworze będzie zbyt wysokie średnia średnica uzyskiwanych w procesie włókien ulegnie zwiększeniu lub zaczną pojawiać się na nich deformacje. Dzieje się tak ze względu na zbyt dużą intensyfikację procesów odpychania między ładunkami, ale również samych jonów które zaczynają oddziaływać między sobą [79].

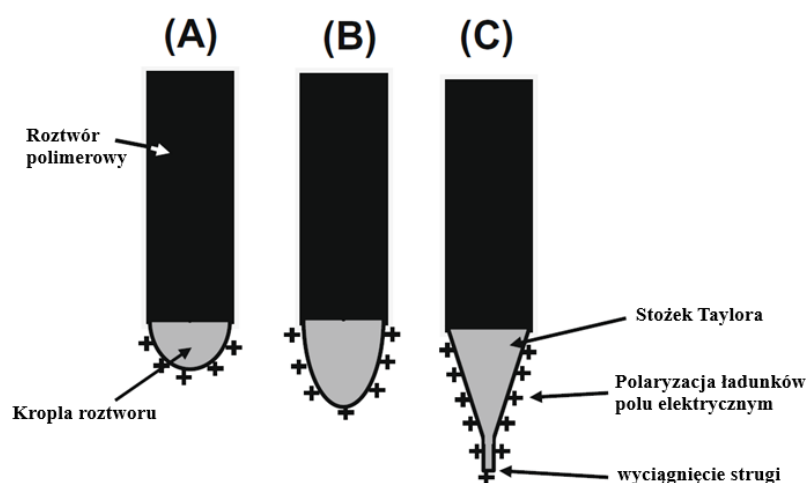
### **1.2.1.7. Prędkość przepływu**

Prędkość przepływu jest parametrem, który bezpośrednio określa jaka objętość roztworu polimerowego jest poddawana działaniu sił pola elektrycznego [41,42,48,58]. Najczęściej spotykanym układem zapewniającym optymalny transport nadawy roztworu jest pompa infuzyjna. Zapewnia ona pompowanie roztworu w sposób stabilny i powtarzalny nawet przez wiele godzin. Bardzo ważne, w przypadku tego parametru, jest ustalenie równowagi pomiędzy podawaną do iniektora objętością roztworu polimerowego, a jego rozbiorem powodowanym przez działanie pola elektrycznego czego efektem jest powstanie stożka Taylora i uchodzącej z niego strugi [49,57]. W momencie, gdy równowaga ta zostaje zachwiana na korzyść,

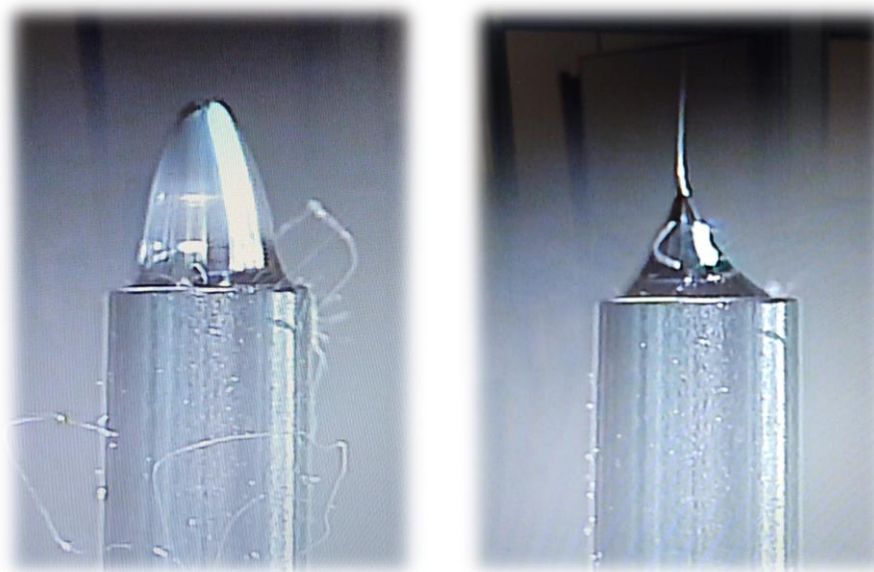
któreś ze stron może dochodzić do deformacji wytwarzanej struktury włóknistej lub nawet przerwania procesu. Gdy rozbiór jest wyższy niż nadawa, dochodzi do rozrywania strugi roztworu czego efektem jest powstawanie tworów sferoidalnych lub włókien z wrzecionami [48]. Wiąże się to ze zbyt intensywną elongacją włókna. W momencie, gdy sytuacja jest odwrotna a dostarczana objętość roztworu jest zbyt wysoka w stosunku do sił pola elektrycznego, może dochodzić do deformacji stożka Taylora i nadbudowania kropli roztworu, która po pewnym czasie zostanie porwana i zdeponowana na kolektorze. Jednocześnie zwiększenie prędkości przepływu powyżej wartości optymalnej spowoduje zwiększenie średniej średnicy włókien lub powstawanie wrzecion przez niemożność rozciągnięcia splątanych łańcuchów polimerowych [80].

#### 1.2.1.8. Potencjał elektryczny

Zastosowany potencjał elektryczny jest kluczowym parametrem dla procesu elektroprzędzenia i pełni w nim główną siłę motoryczną. To właśnie potencjał elektryczny wpływa na polaryzację roztworu i formowanie strugi polimerowej do postaci włókna [41,42,48,49]. Potencjał wpływa bezpośrednio na natężenie wytwarzanego pola elektrycznego i intensywność z jaką działa ono na roztwór polimerowy. Dopiero zastosowanie odpowiednio wysokiego potencjału elektrycznego, którego wartość będzie wyższa od napięcia powierzchniowego roztworu, pozwoli na wyciągnięcie strugi polimerowej ze stożka Taylora [71]. Proces powstawania stożka przedstawiono na rysunku 21 oraz rysunku 22.



Rysunek 21 Etapy formowania stożka Taylora [81]



Rysunek 22 Rzeczywiste formowanie stożka Taylora z roztworu polimerowego, PLA 3052D

Wraz ze wzrostem przyłożonego potencjału elektrycznego następuje intensyfikacja procesu odpychania jednoimiennie naładowanych jonów powodując rozciąganie i pocienianie strugi polimerowej do formy włókien [82]. Należy jednak zauważyć, że wpływ na to zjawisko mają również inne czynniki takie jak: gęstość używanego roztworu, założona prędkość przepływu czy odległość między końcem igły a kolektorem [48,82]. Ze względu na konieczność korelacji potencjału z tak dużą ilością parametrów jego wpływ na proces elektroprzędzenia jest złożony i nie zawsze jednoznaczny. Z jednej strony im wyższy jest potencjał tym intensywniej będzie rozciągane włókno polimerowe, jednak istnieją tu pewne ograniczenia. Zbyt intensywnie zachodzące zjawiska niestabilności pola mogą prowadzić do powstawania defektów na włóknach, co jest spowodowane niejednorodnym rozciąganiem włókna w całej jego długości [49,62]. Maksymalna wartość przyłożonego potencjału jest ograniczona wytrzymałością dielektryczną, po przekroczeniu której nastąpi przebiecie elektryczne [57].

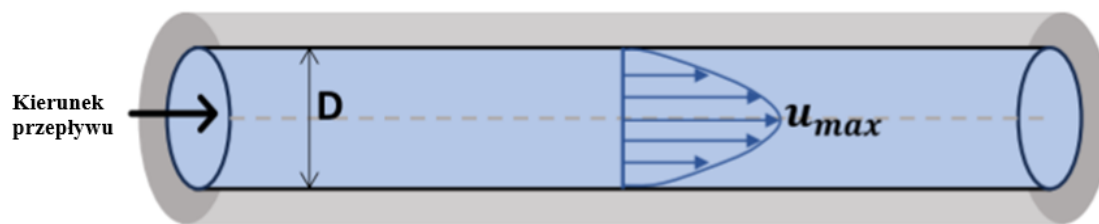
#### ***1.2.1.9. Odległość między końcem igły a kolektorem***

Odległość między końcem igły a kolektorem zwana inaczej odległością roboczą wpływa bezpośrednio na: czas odparowania rozpuszczalnika i intensywność z jaką pole elektryczne oddziałuje na formujące się włókno polimerowe [42,48,49]. Zwiększenie odległości pomiędzy igłą a kolektorem może powodować konieczność zwiększenia przyłożonego potencjału elektrycznego. Dla efektywnego procesu elektroprzędzenia ważne jest jej ustalenie

pozwalające na maksymalne rozciągnięcie strugi polimerowej z jednoczesnym całkowitym odparowaniem znajdującego się w niej rozpuszczalnika [48,71]. Następstwem zbyt dużego skrócenia tej odległości będzie deponowanie na kolektorze struktur mokrych, wciąż zawierających śladowe ilości rozpuszczalnika, co może prowadzić do ich zlepiania, jak również deformacji włókien [41]. Zmniejszenie odległości igła – kolektor wpływa z kolei na zwiększenie wartości pola elektrycznego ( $\vec{E}$ ) pomiędzy nimi, co może powodować rozciąganie włókna w niekontrolowany sposób i prowadzić do powstawania struktur wrzecionowatych i koralii [41,42,57]. Teoretycznie najbardziej zasadnym procesowo jest dążenie do jak największego wydłużenia drogi na jakiej prowadzony jest proces elektroprzędzenia, ze względu na czas wydłużania włókien. Potwierdzają to również źródła literaturowe, według których działanie to prowadzi do wytworzenia włókien o mniejszych średnicach, choć nie jest to regułą [41,42,48,49,58]. Prowadzenie procesu w warunkach skrajnych, jest obarczone wysokim prawdopodobieństwem powstania deformacji obniżającej jakość jak i potencjał aplikacyjny gotowego wytworu.

#### ***1.2.1.10. Średnica igły***

Średnica wewnętrzna wykorzystywanej w procesie elektroprzędzenia igły jest parametrem bezpośrednio wpływającym na morfologię i średnicę wytwarzanych włókien [41]. Jest to związane z wpływem jaki ma ona na prędkość wydostającego się z niej roztworu. Wykorzystywanie igieł o większych średnicach prowadzi zwykle do uzyskiwania włókien o większych średnicach, co jest spowodowane większymi prędkościami przepływu przez kapilarę i mniejszą efektywnością procesu rozciągania [83,84]. Użycie igły o mniejszej średnicy powoduje zmniejszenie objętości roztworu jaka jest poddawana działaniu pola elektrycznego, co prowadzi do stabilnego procesu elongacji porywanej strugi. Jest to związane z mniejszą podstawą powierzchni stożka Taylora, ale także charakterem przepływu cieczy lepkich w kanale o niewielkiej średnicy. Uważa się, że na to zjawisko wpływ ma szybkość ścinania i prędkość poszczególnych warstw roztworu przepływających przez igłę co ilustruje rysunek 23 [84].

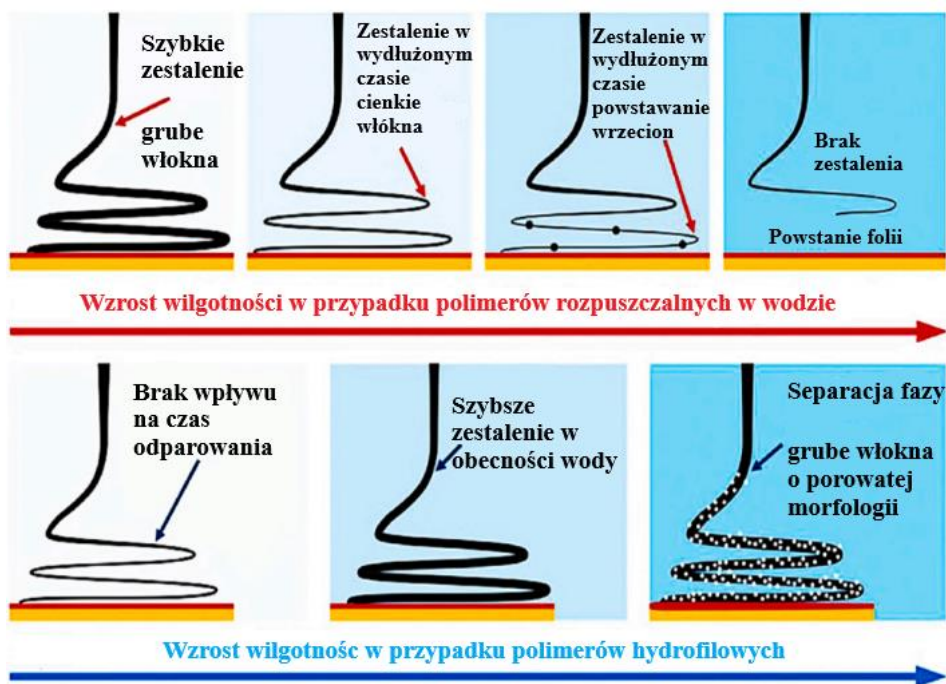


Rysunek 23 Model przepływu (warstwowy) roztworu polimerowego w igle [84]

### 1.2.1.11. Wilgotność

Badania dowodzą, że wilgotność może wpływać znacząco na szybkość odparowania rozpuszczalnika z włókien polimerowych. Fakt ten został potwierdzony dla polimerów takich jak: PLA, PVA czy PMMA poprzez znaczący wpływ na morfologię uzyskiwanych struktur wraz ze wzrostem wilgotności atmosfery procesowej [85-88]. Dzieje się tak ze względu na zmniejszenie prędkości odparowania rozpuszczalnika organicznego z powierzchni włókna w atmosferze gazu o zwiększonej zawartości pary wodnej. Nie bez znaczenia jest także sam charakter chemiczny (hydrofilowy, bądź hydrofobowy) tworzywa, którego roztwór jest przędzony, jak i stopień jego rozpuszczalności w wodzie [83]. Obrazuje to rysunek 24 na którym przedstawiono zachowanie polimerów rozpuszczalnych w wodzie oraz hydrofilowych. W pierwszym przypadku, zwiększenie wilgotności prowadzi do pocienienia wytwarzanych włókien, co wiąże się z wydłużonym czasem elongacji na założonej odległości. W momencie, w którym zostanie przekroczona krytyczna wartość tego parametru, na włóknach zaczynają pojawiać się deformacje a w ostateczności brak jego zestalenia i powstawanie filmu lub folii. W przypadku materiałów hydrofilowych wzrost wilgotności prowadzi do wytwarzania włókien o większych średnicach i porowatej powierzchni. Jest to spowodowane zjawiskiem separacji fazy i mieszanym rozpuszczalnika zawartego w strudze roztworu z cząsteczkami wody.

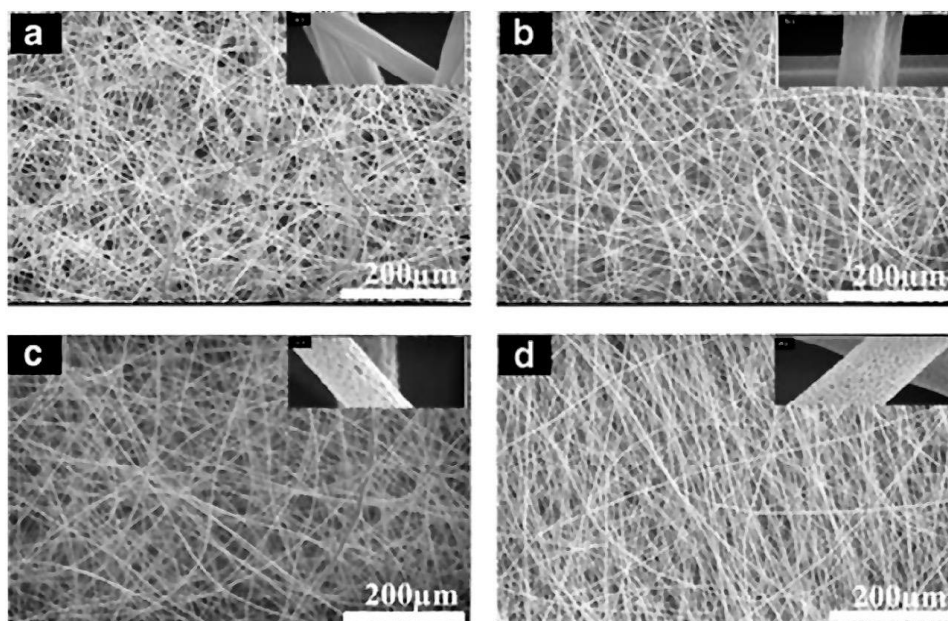




Rysunek 24 Wpływ wilgotności na formowanie oraz morfologię włókien opartych o tworzywa rozpuszczalne w wodzie i hydrofilowych [89]

Interesującym zagadnieniem jest sposób w jaki zawartość pary wodnej w powietrzu wpływa na porowatość formujących się włókien. Jedną z nich jest formowanie się lodu na powierzchni struktur w układach opartych na rozpuszczalnikach o niskiej temperaturze wrzenia [85,86]. Procesy przejścia fazowego ciec-z-gaz (parowanie) wiążą się z dostarczeniem energii do fazy ciekłej, która to pobierana jest z otoczenia. W przypadku procesu elektroprzędzenia, odparowanie rozpuszczalnika z powierzchni włókien skutkuje transferem energii zarówno z powietrza (faza gazowa w której prowadzony jest proces) jak i samego włókna [88]. Szybkie odparowanie cząsteczek rozpuszczalnika powoduje zatem miejscowe obniżenie temperatury na powierzchni włókna w miejscu przemiany fazowej ciec-z-gaz, co z kolei powoduje (przy odpowiednio wysokiej wilgotności) zawiązanie się kryształków lodu [83]. Układ ten nie jest trwały, gdyż z powodu różnic w masie fragmentów lodu i otaczającego powietrza (zazwyczaj o temperaturze pokojowej lub zbliżonej do niej), następuje topnienie fazy stałej a następnie jej wolne odparowanie, co powoduje powstanie porów. Istotą jest różnica w dynamice parowania rozpuszczalnika organicznego i wody, która to zostaje usunięta z powierzchni włókna po znacznie dłuższym czasie niż rozpuszczalnik organiczny a przede wszystkim z powierzchni już uformowanego włókna. Podobne zjawisko zostało zaobserwowane w przypadku systemów dwurozpuszczalnikowych o znacznie różniących się temperaturach wrzenia. Jednym z tego typu układów jest roztwór PMMA w mieszaninie dichlorometanu (DCM – 39,6°C) i dimetyloformamidu (DMF – 153,0 °C). Szybko parujący

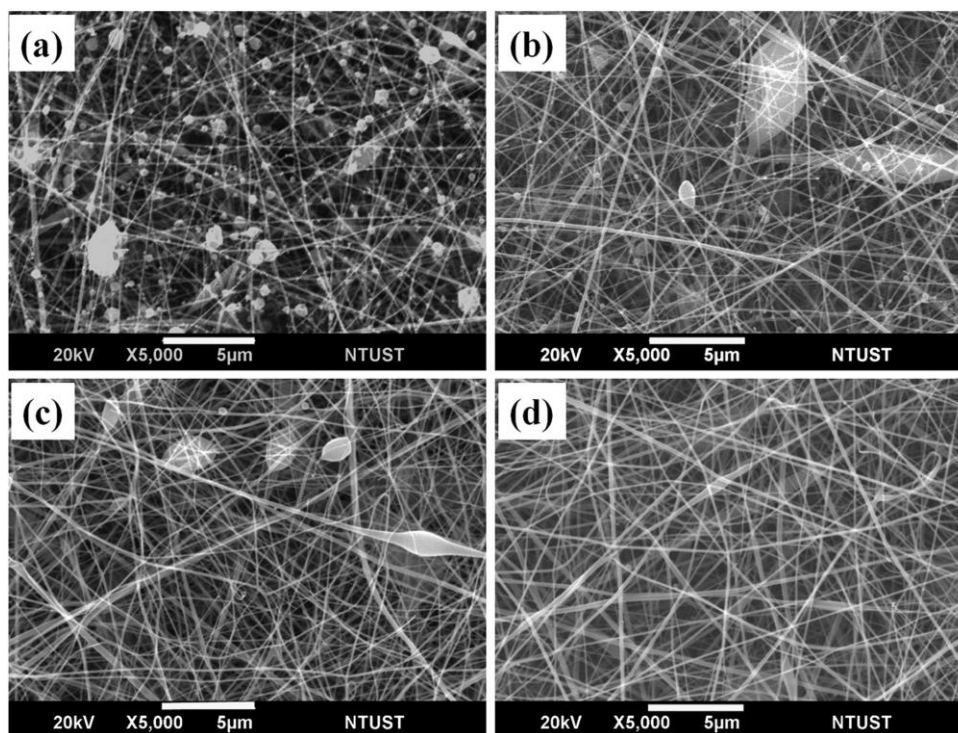
dichlorometanu powoduje znaczące, lokalne obniżenie temperatury wokół włókna powodując efekt podobny do „pocenia” [90]. Proces porowania został przedstawiony na rysunku 25.



Rysunek 25 Wpływ wilgotności na porowatość nanowłókien z polimetakrylanu metylu (PMMA):  
a) 15-25% RH, b) 26-40% RH, c) 41-55% RH, d) 56-70% RH [90]

#### 1.2.1.12. Temperatura

Większość prac związanych z elektroprzędzeniem skupia się na wpływie właściwości roztworu i parametrów aparaturowych na końcową morfologię wyrobu pomijając wpływ jaki może mieć na nią temperatura w jakiej prowadzony jest proces. Jest to spowodowane faktem, że proces elektroprzędzenia najczęściej prowadzony jest w temperaturze otoczenia (często zbliżonej do temperatury pokojowej), jednak przeprowadzone badania wskazują, że jej podniesienie może pozytywnie wpływać na zmniejszenie średnicy włókien. Procesy prowadzone w wyższych temperaturach charakteryzują się większą prędkością odparowania rozpuszczalnika [48,91]. Z jednej strony skraca to czas elongacji włókna czego efektem może być uzyskanie włókien o większych średnicach lub posiadających deformacje. Z drugiej jednak strony powoduje obniżenie lepkości roztworu pozwalając na jej bardziej efektywne rozciągnięcie w zewnętrznym polu elektrycznym [91]. Oczywiście, co trywialne, zbyt wysoka temperatura otoczenia ostatecznie doprowadzi do powstawania deformacji a nawet zatrzymania procesu poprzez zaschnięcie roztworu na końcu igły. Ilustruje to poniższy przykład procesu elektroprzędzenia chitozanu (CS) w mieszaninie dichlorometanu (DCM) i kwasu trifluoroctowego (TFA) w różnych temperaturach (rysunek 26) [92].



Rysunek 26 Wytworzone w procesie elektroprzędzenia struktury z chitozanu (CS) w różnych temperaturach: a) 20°C, b) 22°C, c) 27°C i d) 32°C [92]

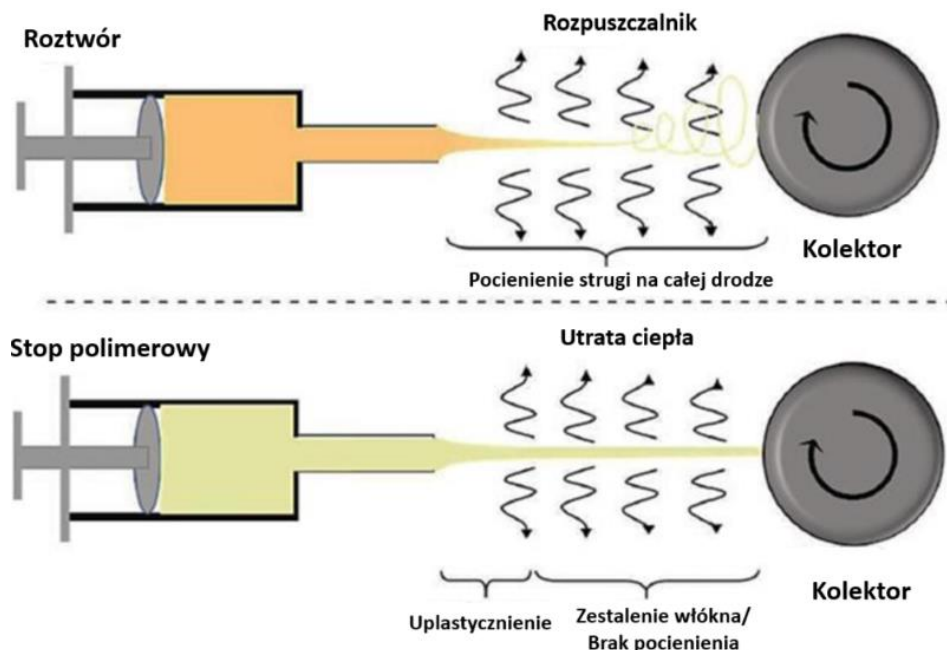
### 1.2.2. Elektroprzędzenie ze stopu

Ze względu na potencjał aplikacyjny nanomateriałów jak i ich właściwości, ciągle trwają prace nad nowymi, ekonomicznie uzasadnionymi metodami ich wytwarzania. Jedną z proponowanych metod jest elektroprzędzenie ze stopu, której podstawy fizyczne nie różnią się znacząco od swojego starszego odpowiednika opartego na roztworach. Pierwszy patent związany z wytwarzaniem włókien polimerowych wykorzystując pole elektryczne i stop polimerowy został zgłoszony przez C. Nortona w 1936 roku [93-95]. Układ procesowy składał się z pojemnika wykonanego z gliny lub metalu, który można było podgrzewać za pomocą grzałki elektrycznej lub palnika gazowego, kompresora oraz źródła potencjału elektrycznego. Jako źródła napięcia użyto zasilacza o maksymalnej mocy 100 kV podłączonego z jednej strony do pojemnika a z drugiej do kolektora oddalonego o około 1,8 m [94]. Stop polimerowy, w porównaniu do roztworu, charakteryzuje się znacznie wyższą lepkością co przekłada się na konieczność prowadzenia procesu przy dużo wyższych wartościach pola elektrycznego, a zatem stosowania zasilaczy wysokiego napięcia o wyższej mocy [96]. Uplastyczniony stop wypływał z rezerwuaru, a następnie był on porywany przez strugę powietrza, która rozciągała go do postaci włókna. Metoda ta jest najczęściej stosowana w przypadku materiałów trudnych

do rozpuszczenia lub gdy koszt rozpuszczalnika jest zbyt wysoki. Dotyczy to w szczególności polipropylenu (PP) i polietylenu (PE) [96]. Stopy polimerowe składają się z dwóch lub więcej polimerów zmieszanych razem w celu uzyskania pożądanych właściwości mechanicznych, termicznych i chemicznych [96,97]. W kontekście elektroprzędzenia, stopy polimerowe oferują znaczne korzyści, takie jak lepsze właściwości mechaniczne oraz zwiększoną stabilność termiczną i chemiczną [93]. Przykłady stosowanych stopów polimerowych opisano poniżej.

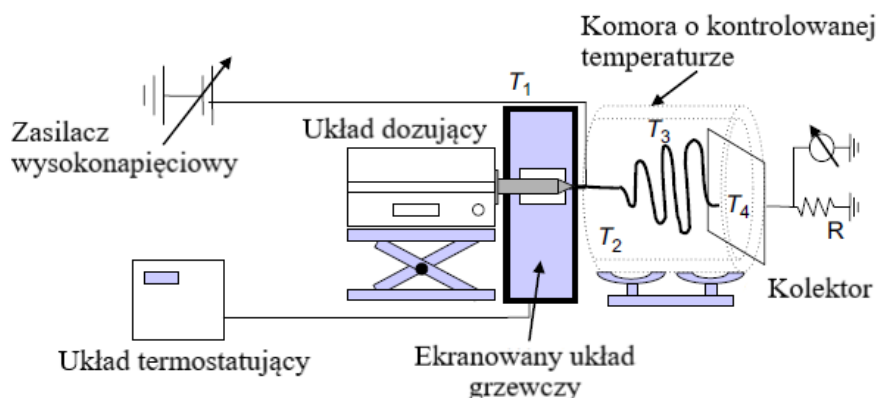
- Poli(kwas mlekowy)/Polikaprolakton – kombinacja ta jest używana do produkcji biokompatybilnych nanowłókien, które są stosowane w inżynierii tkankowej i medycynie regeneracyjnej.
- Poliwinylpirolidon/Poli(metakrylan metylu) – stop ten jest wykorzystywany w filtracji i oczyszczaniu, dzięki swoim doskonałym właściwościom mechanicznym i chemicznym.

Podstawowy układ do elektroprzędzenia ze stopu nie różni się znacząco od tego opartego na roztworze. Największą różnicą jest występowanie układu uplastyczniającego stop polimerowy [93,97]. Podobnie jest również w przypadku występujących w nim parametrów procesowych, które są tożsame z tymi występującymi dla roztworów. Wadą struktur wytwarzanych ze stopu jest znacznie większa średnia średnica włókien, co jest związane z ograniczoną możliwością ich elongacji [97]. Z tego względu struktury włókniste wytwarzane ze stopu najczęściej osiągają rozmiary submikronowe [98,99]. W przypadku prostego układu niezawierającego dmuchawy lub układu podciśnieniowego na elongację wpływ ma jedynie temperatura stopu oraz czas. Trwa ona do momentu, w którym temperatura włókna spadnie poniżej temperatury mięknięcia ( $T_m$ ) kończąc proces jego formowania [95]. Wykorzystanie systemów opartych na roztworach pozwala na znaczne wydłużenie czasu formowania włókien poprzez jego odpowiedni dobór i kontrolę parametrów otoczenia. Różnice między procesami przedstawiono na rysunku 27.



Rysunek 27 Różnice w procesie formowania włókien polimerowych w procesie elektroprzędzenia ze stopu i roztworu [100]

Obecnie trwają intensywne prace związane z modyfikacją układu procesowego, których ostatecznym efektem ma być wytwarzanie struktur włóknistych w nanoskali [96]. Często stosowanym rozwiązaniem jest modyfikacja warunków otoczenia pomiędzy iniektorem a kolektorem. Jednym z nich jest zastosowanie komory umożliwiającej ustalenie temperatury otoczenia (niższej od temperatury mięknięcia) pozwalając na lepszą kontrolę czasu elongacji włókna. Zastosowanie tego typu układu pozwoliło na wykonanie włókien z poli(kwasu mlekowego) o średnicy 800 nm [101]. Schemat budowy układu użytego do ich wytworzenia przedstawiono na poniższym rysunku 28.



Rysunek 28 Schemat układu do procesu elektroprzędzenia ze stopu z możliwością kontroli temperatury otoczenia [101]

Elektroprzędzenie ze stopów polimerowych to zaawansowana technika, która umożliwia produkcję nanowłókien o szerokim zakresie zastosowań. Dzięki możliwości łączenia różnych

polimerów, proces ten pozwala na dostosowanie właściwości końcowych materiałów do specyficznych potrzeb aplikacyjnych [93,95,97]. Dalszy rozwój tej technologii może prowadzić do jeszcze bardziej zaawansowanych materiałów i nowych możliwości ich zastosowania, w tym w dziedzinach, które wymagają precyzyjnie dostosowanych właściwości mechanicznych, termicznych i chemicznych. Należy tu zwrócić uwagę także na lepszy analityczny opis materiałów użytych do przędzenia ze stopu. Dostępne narzędzia – reometry – pozwalają na precyzyjny opis zmian charakteru lepkosprężystego stopu polimerowego w dużo szerszym zakresie temperatur i prędkości ścinania, w porównaniu do charakterystyki roztworu polimerowego używanego w bliźniaczej metodzie elektroprzędzenia z roztworu. To z kolei pozwala na bardziej analityczny opis zachowania się strugi w procesie, a co za tym idzie – ustalenie warunków brzegowych do sterowania procesem w kierunku uzyskania żądanych struktur.

### ***1.2.3. Elektroprzędzenie polilaktydu***

Elektroprzędzenie to zaawansowana technika wykorzystywana do produkcji ultracienkich włókien polimerowych. Dzięki swoim właściwościom (biodegradowalność i biokompatybilność), poli(kwas mlekowy) znajduje szerokie zastosowanie w inżynierii oraz ochronie środowiska. W niniejszej pracy skupiono się na praktycznych zastosowaniach elektroprzędzonych struktur PLA w tych dziedzinach, porównując je z innymi materiałami elektroprzędzonymi, a także omówiono zalety i problemy związane z użyciem polilaktydu do wytwarzania włóknistych materiałów porowatych. Do podstawowych zalet materiałów elektroprzędzonych wykonanych z poli(kwasu mlekowego) zaliczamy przede wszystkim: biodegradowalność (PLA ulega biodegradacji w środowisku naturalnym, co zmniejsza problem generowania strumienia odpadów z tworzyw sztucznych), biokompatybilność (PLA jest nietoksyczny i bezpieczny dla organizmów żywych, co czyni go idealnym materiałem do zastosowań medycznych), pochodzenie z odnawialnych źródeł (PLA jest wytwarzany z surowców pochodzenia odnawialnego, co powoduje uniezależnienie od surowców kopalnych lub petrochemicznych), dobre właściwości mechaniczne (PLA charakteryzuje się wysoką wytrzymałością na rozciąganie, porównywalną do polistyrenu (PLA – około 62 MPa, PS w zakresie 30 – 60 MPa) i sztywnością, co jest korzystne w wielu zastosowaniach inżynierskich) [102-104]. Do wad jakie posiadają struktury ażurowe wykonane w procesie elektroprzędzenia z roztworu PLA zaliczamy: wrażliwość na wilgoć (PLA ma charakter hydrofilowy, co może prowadzić do degradacji jego właściwości mechanicznych w wilgotnym

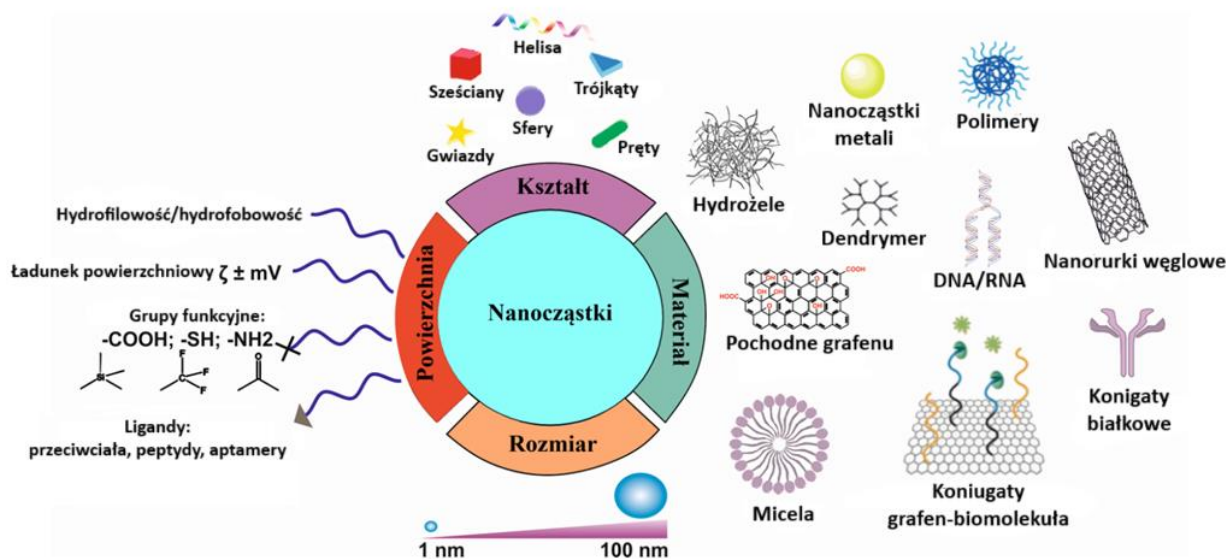
środowisku), ograniczoną trwałość termiczną (PLA ma stosunkowo niską temperaturę topnienia, co ogranicza jego zastosowanie w warunkach wysokotemperaturowych), koszty produkcji (mimo że surowce do produkcji PLA są odnawialne, sam proces produkcji może być kosztowny w porównaniu do tradycyjnych tworzyw sztucznych) [103,105,106]. Struktury elektroprzędzone z roztworu poli(kwasu mlekowego) charakteryzują się unikalnymi właściwościami, które są zależne od zastosowanych parametrów w procesie elektroprzędzenia oraz składu roztworu. Oto kilka kluczowych czynników wpływających na te właściwości [41,42,48,57]:

- stężenie roztworu – wyższe stężenie polimeru w roztworze prowadzi do powstawania grubszych i bardziej wytrzymałych włókien,
- rodzaj rozpuszczalnika – rozpuszczalniki o różnych właściwościach mogą wpływać na rozpuszczalność PLA oraz na proces formowania włókien,
- zastosowany potencjał elektryczny – wzrost napięcia prowadzi do zwiększenia prędkości strugi polimerowej, co może wpływać na średnicę włókien,
- odległość końca igły od kolektora – optymalnie dobrana odległość zapewnia odpowiednią rozciągliwość i formowanie jednorodnych włókien.

Struktury elektroprzędzone z roztworu poli(kwasu mlekowego) stanowią obiecujące rozwiązanie w inżynierii i ochronie środowiska. Dzięki swoim unikalnym właściwościom, takim jak biodegradowalność, biokompatybilność oraz dobre właściwości mechaniczne, PLA ma przewagę nad wieloma tradycyjnymi materiałami elektroprzędzonymi. Jednak, aby w pełni wykorzystać potencjał PLA, konieczne jest dalsze badanie i optymalizacja procesów produkcyjnych oraz rozwiązanie problemów związanych z jego trwałością i kosztami produkcji.

### ***1.3 Nanomateriały***

Nanomateriały to grupa stosunkowo nowych materiałów, które pojawiły się w latach 90. ubiegłego wieku [107]. Materiały te mają co najmniej jeden wymiar w zakresie nanometrycznym (1-100 nanometrów). Ta skala wielkości jest unikalna, ponieważ o tym, czy dany materiał zaliczamy do grupy nanomateriałów, nie decyduje tylko wielkość cząstek, ale przede wszystkim uzyskiwane odmienne właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne w porównaniu do ich makroskopowych odpowiedników [107,108] (rysunek 29).



Rysunek 29 Podział nanomateriałów ze względu na ich właściwości [109]

Synteza nanomateriałów obejmuje różne metody, które można podzielić na dwie główne kategorie: metody odgórne (top-down) i metody oddolne (bottom-up). Metody odgórne (top-down): Polegają na redukcji rozmiarów większych struktur do nanoskali [110]. Przykładem jest litografia, gdzie wzory są wytrawiane na powierzchni materiału oraz mechaniczne mielenie. Metody oddolne (bottom-up): polegają na budowaniu struktur nanomateriałów od podstawowych jednostek, takich jak atomy czy cząsteczki. Przykładem jest chemiczne osadzanie par (CVD), gdzie materiały są osadzane na podłożu z gazowej fazy prekursora [111]. Nanomateriały charakteryzują się unikalnymi właściwościami, które związane są bezpośrednio z ich rozmiarem. Materiały opracowane w tak małej skali często określa się mianem nanomateriałów technicznych (ang. engineered nanomaterials, ENM), często posiadają one wyższą wytrzymałość i twardość niż ich makroskopowe odpowiedniki (np. nanorurki węglowe, które są kilkukrotnie mocniejsze od stali). Mają dużą powierzchnię właściwą, co zwiększa ich reaktywność chemiczną [112]. Są często wykorzystywane jako katalizatory w reakcjach chemicznych. W nanoskali materiały mogą wykazywać unikalne zachowania elektroniczne, takie jak kropki kwantowe, które mają zastosowania w elektronice i optoelektronice. Właściwości optyczne nanomateriałów, takie jak absorpcja i emisja światła, mogą być dostosowywane poprzez zmianę ich rozmiarów i kształtów [110]. Na przykład nanocząstki złota wykazują różne kolory w zależności od ich rozmiaru. Nanomateriały znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach ze względu na swoje unikalne właściwości: w sektorze medycznym (nanocząstki są wykorzystywane w diagnostyce i terapii, na przykład w obrazowaniu medycznym i dostarczaniu leków do komórek



nowotworowych), w elektronice (nanomateriały, takie jak grafen i nanorurki węglowe, są badane jako potencjalne materiały do tworzenia tranzystorów i innych komponentów elektronicznych), w sektorze energetycznym (wykorzystywane do produkcji bardziej wydajnych ogniw słonecznych i magazynów energii) [112] oraz w ochronie środowiska [113], gdzie wykazują ogromny potencjał:

- Oczyszczanie wody – nanomateriały, takie jak nanocząstki żelaza, tlenku tytanu i nanofiltry, są wykorzystywane do usuwania zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych z wody. Nanocząstki żelaza mogą być używane do redukcji i detoksykacji zanieczyszczeń, takich jak metale ciężkie i związki organiczne. Nanofiltry z kolei są efektywne w usuwaniu bakterii i wirusów z wody. Nanocząstki i nanomateriały mogą być wykorzystywane do absorpcji i usuwania rozlewów olejów i innych zanieczyszczeń chemicznych z powierzchni wody. Na przykład, nanocząstki węglowe mają dużą powierzchnię właściwą, co pozwala na efektywne usuwanie oleju z wody.
- Oczyszczanie powietrza: nanomateriały, takie jak nanocząstki platyny i tlenku ceru, są stosowane w katalizatorach samochodowych, aby redukować emisje spalin. Nanomateriały mogą również być wykorzystywane w filtrach powietrza do usuwania zanieczyszczeń, takich jak lotne związki organiczne (VOC) i cząstki stałe.
- Gospodarka odpadami: nanomateriały mogą być używane do przetwarzania i recyklingu odpadów. Przykładem jest wykorzystanie nanotechnologii w procesach biodegradacji odpadów organicznych, gdzie nanomateriały mogą przyspieszać rozkład materiałów organicznych przez mikroorganizmy.
- Fotokataliza: nanocząstki tlenku tytanu są używane jako fotokatalizatory do rozkładu zanieczyszczeń pod wpływem światła słonecznego. Proces ten może być wykorzystywany do oczyszczania ścieków i powietrza z różnych zanieczyszczeń chemicznych.

Aby w pełni wykorzystać potencjał nanomateriałów, konieczne są dalsze badania i rozwój technologii, które pozwolą na ich bezpieczne i efektywne wykorzystanie w różnych zastosowaniach środowiskowych. Problemy związane z toksycznością nanomateriałów oraz ich wpływem na środowisko muszą być dokładnie zbadane. Ponadto, konieczne są dalsze badania nad metodami syntezy, aby były bardziej efektywne i opłacalne, należy podkreślić, jednak fakt, że z pewnością będą one odgrywać kluczową rolę w przyszłości technologii.

## ***1.4 Materiały porowate***

Polimerowe materiały porowate to klasa materiałów o strukturze zawierającej pory lub kanały, które nadają im unikalne właściwości. Charakteryzują się one niską gęstością, dużą powierzchnią właściwą oraz zdolnością do sorpcji różnych substancji. Te właściwości sprawiają, że polimerowe materiały porowate znajdują szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach, takich jak medycyna, inżynieria środowiska, elektronika czy przemysł chemiczny [114,115].

Rodzaje polimerowych materiałów porowatych przedstawiono poniżej [114-118]:

- Poliuretany porowate – stosowane w medycynie jako materiały na opatrunki, implanty i protezy. Ich struktura pozwala na dobrą przepuszczalność powietrza i płynów biologicznych.
- Polimery piankowe – używane w budownictwie jako materiały izolacyjne oraz w przemyśle opakowaniowym. Mają doskonałe właściwości termoizolacyjne i akustyczne.
- Polimery mikroporowate – charakteryzują się porami o rozmiarach poniżej 2 nm. Stosowane są w katalizie oraz jako materiały filtracyjne.
- Polimery mezoporowate – posiadają pory o rozmiarach od 2 do 50 nm. Wykorzystywane w magazynowaniu gazów oraz w separacji i oczyszczaniu chemikaliów.
- Polimery makroporowate – z porami powyżej 50 nm, używane w biotechnologii oraz jako matryce w procesach hodowli komórkowej.

Metody otrzymywania polimerowych materiałów porowatych:

- Techniki szablone – Polegają na użyciu szablonów (np. kulek polimerowych lub cząstek mineralnych), które są usuwane po polimeryzacji, pozostawiając po sobie pory.
- Techniki rozpuszczania – Wykorzystują rozpuszczalniki, które są odparowywane po polimeryzacji, tworząc pory w strukturze polimeru.
- Emulsyjna polimeryzacja – Polega na polimeryzacji monomerów w obecności emulgatorów, co prowadzi do powstania materiałów z porowatą strukturą.

- Elektroprzędzenie – pozwalające na wytworzenie materiałów włóknistych charakteryzujących się szeroką gamą wykorzystywanych tworzyw i manipulacją parametrów procesowych wpływającą na porowatość materiałów.

W perspektywie, rozwój technologii i metod syntezy polimerowych materiałów porowatych może prowadzić do odkrycia nowych zastosowań materiałów porowatych oraz poprawy tych już istniejących. Szczególną uwagę zwraca się na zastosowania w dziedzinie medycyny, gdzie materiały te mogą przyczynić się w znaczącym stopniu do postępu w leczeniu i regeneracji tkanek. Polimerowe materiały porowate mają również wysoki potencjał rozwojowy w dziedzinie ochrony środowiska (poprawa efektywności procesów filtracji i oczyszczania wody, polepszenie właściwości adsorpcyjnych zanieczyszczeń gazowych, takich jak VOC (lotne związki organiczne), tlenków azotu i dwutlenku węgla, co przyczyni się do poprawy jakości powietrza). W perspektywach nowych kierunków badań i rozwoju materiałów porowatych należy zwrócić uwagę na:

- biomimetykę czyli tworzenie porowatych materiałów na wzór struktur naturalnych, takich jak kości czy muszle, w celu uzyskania lepszych właściwości mechanicznych i chemicznych,
- zaawansowane techniki wytwarzania i otrzymywania: rozwój metod, takich jak druk 3D, do precyzyjnego formowania porowatych struktur na mikroskalę, co umożliwia tworzenie materiałów o zdefiniowanych właściwościach,
- zrównoważony rozwój: badania nad materiałami porowatymi pochodzącymi z surowców odnawialnych oraz rozwój technologii produkcji o niskim poziomie negatywnego oddziaływania na środowisko.

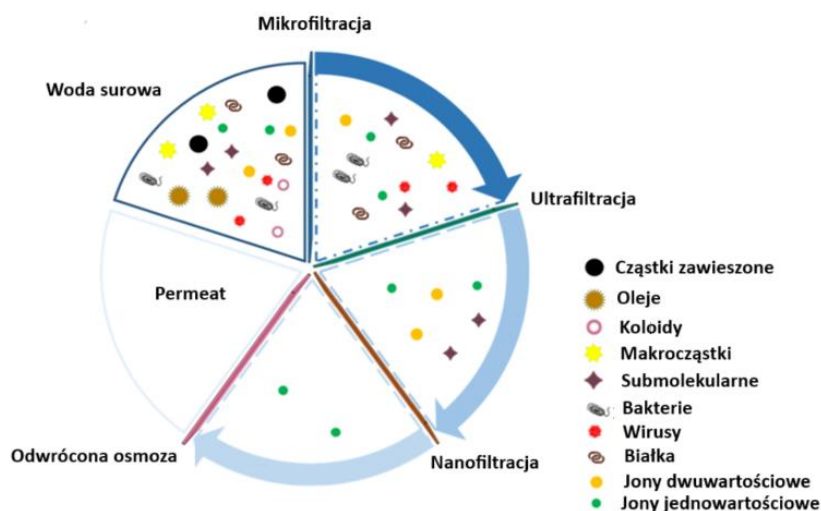
Pomimo znaczących postępów, przed polimerowymi materiałami porowatymi wciąż istnieją wyzwania, związane głównie ze skalowalnością produkcji (problemy z zastosowaniem rozwiązań laboratoryjnych w skali przemysłowej oraz wysokie koszty produkcji na skalę przemysłową), kosztami oraz stabilnością porowatych materiałów w warunkach przemysłowych (w warunkach przemysłowych porowate materiały mogą ulegać degradacji chemicznej lub mechanicznej, co ogranicza ich długoterminową efektywność jak również w przypadku zastosowań, takich jak filtracja, porowate materiały mogą ulegać zużyciu mechanicznemu, co z czasem prowadzi do zmniejszenia ich efektywności). Przyszłe badania koncentrują się zatem na poprawie tych aspektów oraz na odkrywaniu nowych zastosowań,

które mogą przyczynić się do dalszego rozwoju technologii inżynieryjnych i ochrony środowiska.

## 1.5 Zastosowanie ażurowych struktur elektoprzędzonych

### 1.5.1 Procesy oczyszczania i odnowy wody

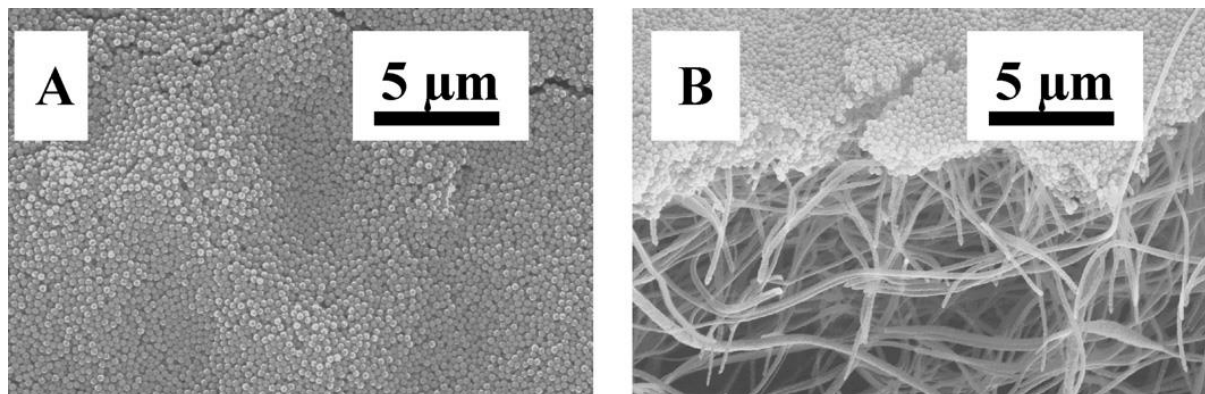
Woda słodka jest jednym z najważniejszych zasobów dla funkcjonowania i przeżycia człowieka, a której zasoby co roku kurczą się. Zmiany klimatu oraz rozwój cywilizacji będą powodowały w najbliższej przyszłości coraz większe problemy z jej dostępnością. Już teraz można zauważyć obszary, na których występują deficyty tego zasobu [119-121]. Jednym ze sposobów przeciwdziałania temu zjawisku i zapewnienia dostaw wody społeczeństwu jest jej odzysk oraz odsalanie. Bardzo duże znaczenie w tych procesach mają procesy membranowe [122]. Klasyczne metody oczyszczania wody takie jak filtracja czy procesy biologiczne nie zapewniają wystarczającego poziomu oczyszczenia wody do poziomów pozwalających na jej bezpieczne spożycie lub przeznaczenie dla niektórych gałęzi przemysłu np. produkcja żywności i jej przetwórstwo. Pozwalają na to natomiast procesy membranowe, które najczęściej w sposób fizyczny pozwalają usunąć zanieczyszczenia stałe a nawet chemiczne [123]. Można je podzielić ze względu na przyłożone ciśnienie robocze oraz usuwane zanieczyszczenia na: mikro-, ultra- i nanofiltrację oraz odwróconą osmozę [124]. Podział przedstawiono na rysunku 30 wraz z usuwanymi zanieczyszczeniami.



Rysunek 30 Zanieczyszczenia usuwane w poszczególnych procesach membranowych [122]

Na rynku najczęściej występującymi membranami z materiałów polimerowych są te wytworzone przy użyciu procesów: odlewania, separacji faz oraz naświetlania. W dużych zakładach komercyjnych używane są membrany ceramiczne ze względu na osiągnięte wydajności oraz możliwość ich regeneracji i ponownego użycia [125]. Membrany wytworzone w procesie elektroprzędzenia są rozwijane ze względu na szereg właściwości, których nie można uzyskać wykorzystując klasyczne metody ich wytwarzania. Pierwszą z nich jest szeroka gama materiałów, które można przetwarzać w porównaniu do wcześniej wymienionych metod. W ich przypadku najczęściej stosowanymi materiałami są: polisulfon (PS), polieterosulfon (PES), acetyloceluloza (CA), poli(tetrafluoroetylen) (PTFE) czy poliamid (PA) [122]. Lista możliwych do wykorzystania materiałów nie jest zbyt długa ze względu na szereg właściwości jakimi muszą się one charakteryzować w celu uzyskania odpowiedniej ilości i wielkości porów. Elektroprzędzenie pozwala znacząco rozszerzyć tę listę i zaimplementować w roli membrany nawet tworzywa biodegradowalne [126]. Możliwość manipulacji parametrami podczas procesu umożliwia zaprojektowanie morfologii wytwarzanej struktury pod kątem usuwania zanieczyszczenia poprzez regulację powierzchni właściwej wpływając na grubość włókien oraz ich porowatość [122]. Kolejną zaletą jest łatwość modyfikacji właściwości fizycznych oraz chemicznych elektroprzędzonej membrany poprzez dodatki oraz procesy obróbki. Wykorzystanie roztworów polimerowych pozwala na łatwą implementację dodatków aktywnych oraz funkcyjnych pozwalając na nadanie nowej funkcjonalności strukturze membranowej. Do tej grupy można zaliczyć dodatki biostatyczne, unieczyniające zagrożenia natury biologicznej takie jak mikroorganizmy chorobotwórcze. Jednym z takich dodatków są szeroko stosowane nanocząstki srebra, których właściwości biostatyczne są dobrze poznane i opisane [127]. Inną metodą jest wytworzenie włókniny złożonej z dwóch rodzajów polimerów. Struktury tego typu można wykonać na dwa sposoby. Pierwszym z nich jest wykonanie roztworu zawierającego dwa polimery. Zabieg ten stosuje się w celu obniżenia kosztu końcowego wyrobu poprzez domieszkowanie drogiego polimeru takiego jak np. polianilina lub chitozan w małych ilościach, ale wystarczających do oddziaływania z konkretnym zanieczyszczeniem, np. jonami metali ciężkich [122,124]. Drugą metodą jest współprzędzenie dwóch roztworów polimerowych opartych na różnych polimerach, gdzie jeden ma funkcję rusztowania o większej wytrzymałości mechanicznej, a drugi służy jako sito rozciągnięte pomiędzy kapilarami pierwszego. Inną wariacją tej metody jest wytworzenie membrany włóknistej i następnie naniesienie na nią warstwy wykonanej z układów sferoidalnych. Przykładem takiego rozwiązania jest membrana wykonana z nanowłókien poliakrylonitrylu (PAN) i sferoidów z politereftalanu etylenu (PET) [128]. Badania

tak przygotowanej struktury filtracyjnej wykazały, że charakteryzuje się ona porównywalnymi a nawet lepszymi właściwościami od membrany komercyjnej w usuwaniu zanieczyszczeń o średnicy 0,20  $\mu\text{m}$  (rysunek 31).



Rysunek 31 Membrana wykonana z nanowłókien poliakrylonitrylu (PAN) i sferoidów z politereftalanu etylenu (PET), a) czoło membrany, b) przekrój [128]

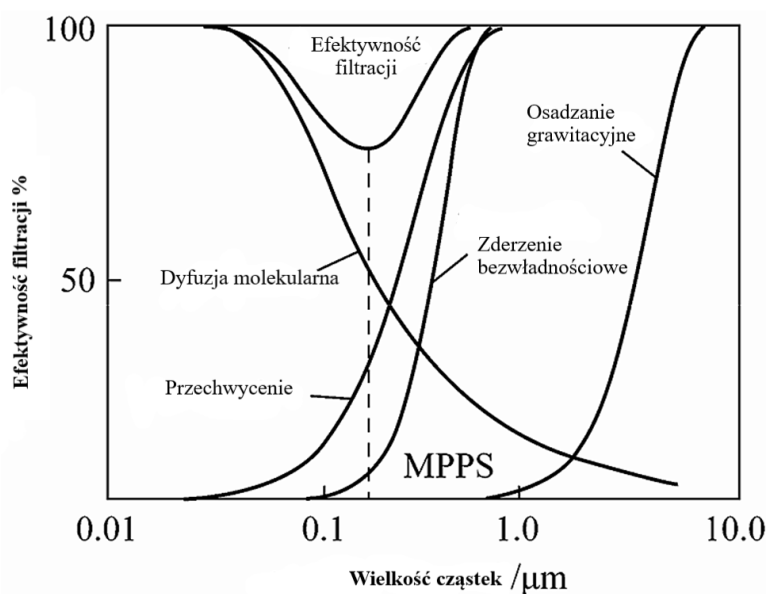
### 1.5.2 Procesy filtracji powietrza

Jakość powietrza staje się coraz większym problemem dla wielu społeczności jak i środowiska naturalnego [129]. Wzrost koncentracji zanieczyszczeń w formie stałej i chemicznej można w prosty sposób skorelować z dużymi ośrodkami miejskimi oraz obszarami o wysokim stopniu uprzemysłowienia, które odpowiadają za większość emisji tego typu zanieczyszczeń [130,131]. Również Światowa Organizacja Zdrowia (WHO), potwierdziła wpływ złej jakości powietrza na wzrost zachorowań ludności [131]. Pandemia COVID-19 pokazała również jak poważne skutki może mieć przenoszenie mikroorganizmów chorobotwórczych za pomocą tego medium. Co roku zwiększa się ilość zgłaszanych przypadków chorób układu oddechowego jak i krwionośnego, prowadzących do ich niewydolności, raka lub/i zgonu [130]. Wiąże się to z bezpośrednim narażeniem tych układów na działanie czynnika szkodliwego. Wraz z malejącą średnicą cząstek dostających się do organizmu człowieka maleje również możliwość obrony przed nimi. Największe zagrożenie dla zdrowia stanowi frakcja  $\text{PM}_{2.5}$  ze względu na możliwość penetracji w głąb pęcherzyków płucnych [132]. W obrębie jamy nosowej efektywnie filtrowane są zanieczyszczenia czterokrotnie większe z tego powodu tak ważne jest usunięcie ze strumienia cząstek o mniejszych średnicach. Nowo projektowane materiały muszą charakteryzować się wysoką sprawnością wychwytywania zanieczyszczeń połączoną z niskimi oporami przepływu. Wiąże się to z koniecznością wykorzystania jednostek wentylacyjnych o mocach umożliwiających dostarczenie odpowiedniej objętości powietrza

w czasie bez przerwania membrany filtracyjnej i jak najniższych kosztach [129]. Ten sam warunek obowiązuje dla środków ochrony osobistej takich jak maseczki jednorazowe czy pełne maski przeciwgazowe. Osoba używająca ją musi być w stanie przetoczyć powietrze w wydłużonym czasie, np. personel szpitalny czy górnicy. Proces elektroprzędzenia pozwala na znacznie lepszą kontrolę morfologii wytwarzanego włóknistego medium filtracyjnego w porównaniu do metod tradycyjnych takich jak metoda pneumotermiczna czy pultruzja [129-131]. Charakteryzują się one znacznie większymi średnimi średnicami włókien, najczęściej w skali mikrometrycznej oraz brakiem możliwości kontroli morfologii powierzchniowej. Ogranicza je również gama materiałów możliwych do przetwarzania przy ich pomocy, są to najczęściej polietylen (PE), polipropylen (PP) oraz krzemionka. Spektrum materiałów dostępnych dla techniki elektroprzędzenia jest znacznie szersze, począwszy od tworzyw sztucznych i biodegradowalnych a kończąc na materiałach ceramicznych i metalicznych [133,134]. Dodatkowo metoda ta posiada jeszcze jedną zaletę w porównaniu do ww. metod, a jest nią szczątkowy ładunek elektrostatyczny. Efektem ubocznym procesu jest nabudowanie ładunku elektrostatycznego na powierzchni włókien, który utrzymuje się na nich przez około 24 godziny. Czas ten można wydłużyć poprzez dodatki oraz ładowanie [134]. W zależności od wielkości granicznej wychwytywanego zanieczyszczenia można wyodrębnić pięć mechanizmów ich wychwytywania [134]. Są to:

- dyfuzja molekularna,
- zderzenie bezwładnościowe (inercyjne),
- przechwycenie,
- osadzanie grawitacyjne,
- oddziaływanie elektrostatyczne

Wielkość cząstek, które podlegają danej mechanice i efektywność ich usuwania przedstawiono na rysunku 32. Ze względu na inne mechanizmy działania oddziaływania elektrostatyczne nie zostały uwzględnione na wykresie.



Rysunek 32 Mechanizmy usuwania zanieczyszczeń na włóknistych materiałach filtracyjnych [135]

Podstawowym wskaźnikiem określającym efektywność filtracji na materiałach włóknistych ( $\eta$ ) jest model Kuwabara [132] opisany poniższym wzorem:

Równanie 1 Model Kuwabara

$$\eta = 1 - \exp\left(\frac{-4\eta_s \alpha L}{\pi d_f (1 - \alpha)}\right)$$

gdzie:  $\eta_s$  – oznacza zdolność filtracyjną pojedynczego włókna,  $\alpha$  – to objętość włókna, a  $d_f$  – to średnia średnica włókien,  $L$  – oznacza grubość membrany filtracyjnej.

Kolejnym ważnym wskaźnikiem charakteryzującym materiały filtracyjne jest wskaźnik jakościowy ( $QF$ ) [136]:

Równanie 2 Wskaźnik jakościowy materiału filtracyjnego

$$QF = \frac{\ln(1/P)^n}{n\Delta P}$$

gdzie:  $\Delta P$  – oznacza różnicę ciśnienia przed i za membraną,  $n$  – to liczba warstw tego samego materiału, z którego składa się filtr.  $P$  – jest osobnym parametrem definiowanym jako zdolność penetracji przez membranę i określa go równanie [134]:



$$P = 1 - \eta$$

Efektywność filtrów wykonanych za pomocą techniki elektroprzędzenia została potwierdzona już w latach 80. ubiegłego wieku. Filtry wykonane z gładkich, nieorientowanych włókien charakteryzowały się efektywnością porównywalną a nawet wyższą niż filtry HEPA (99,993% w porównaniu do 99,97%) [137]. Do tej pory zbadano możliwość wytwarzania struktur filtracyjnych z wielu materiałów polimerowych takich jak poliamid (PA), poliuretan (PU), polistyren (PS) czy polikwas mlekowy (PLA). Efektywność różnego typu elektroprzędzonych układów filtracyjnych zestawiono w poniższej tabeli 2.

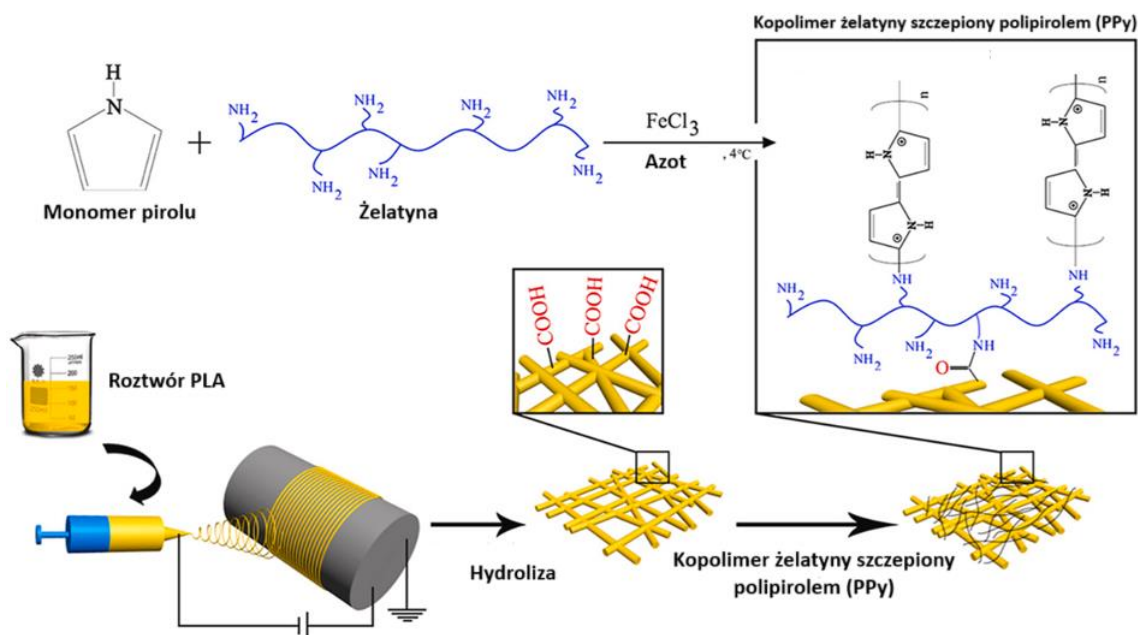
Tabela 2 Efektywność filtracji struktur filtracyjnych wytwarzanych metodą elektroprzędzenia [132]

Material	$\eta$ (%)	$\Delta P$	QF (Pa <sup>-1</sup> )
PAN	99.71	40	-
PVC	94.33	154	0,19
PA-56	99.995	111	0,891
PVDF	99.99	93	0,110
PLA	98.56	29	0,140

### 1.5.3 Medycyna

Jednym z sektorów, w których elektroprzędzenie z roztworu znalazło szczególne zastosowanie jest medycyna. Nanostruktury wytwarzane za jego pomocą służą do przygotowywania aktywnych nośników leków oraz jako rusztowania tkankowe w przypadku hodowli tkankowych i medycyny regeneracyjnej [138,139]. Dzieje się tak z kilku względów, pierwszym z nich jest rozwinięta powierzchnia właściwa nanomateriałów pozwalająca na znacznie lepsze oddziaływanie między fazowe pomiędzy materiałem a środowiskiem (ciecz lub gaz). Umożliwia to znacznie dokładniejsze projektowanie materiałów mogących w znacznie większym stopniu oddziaływać z tkankami żywymi i modeli uwalniania środków aktywnych biologicznie [140]. Kolejnym argumentem, dzięki któremu elektroprzędzenie jest w tej dziedzinie tak popularne jest gama materiałów, które można przetwarzać do zakładanej formy [141]. Ze względu na brak podniesionej temperatury czy innych czynników fizycznych występujących w przypadku klasycznych metod przetwórczych możliwym jest przetwarzanie materiałów pochodzenia naturalnego takich jak białka, polisacharydy czy polimery biodegradowalne, które charakteryzują się wysoką biokompatybilnością [139]. W przypadku tego typu materiałów konieczny jest optymalny dobór rozpuszczalnika w celu uniknięcia

potencjalnego uszkodzenia ich struktury chemicznej. Zastosowanie nanomateriałów jako aktywnych form dostarczania leków wiąże się z kilkoma z powyższych cech. Najważniejszą z nich jest dawka leku. Zwiększone oddziaływania międzyfazowe połączone z możliwością dostarczenia środka czynnego bezpośrednio do miejsca aplikacji wiąże się z obniżeniem stężenia skutecznej dawki [142,143]. W przypadku klasycznych form podawania leków w formie tabletek, syropów czy iniekcji konieczne jest zwiększenie dawki podawanej substancji. Wiąże się to z transportem do miejsca docelowego i możliwością unieczynnienia jeszcze w układzie pokarmowym [142,143]. Drugą zaletą zastosowania tego procesu jest możliwość projektowania sposobu dyfuzji środka czynnego do środowiska. Istnieje szereg metod przy pomocy, których można związać lek w różnych częściach włókna. Najprostszą z nich jest wprowadzenie jej do roztworu polimerowego. Bardzo ważnym jest dobór odpowiedniej matrycy ze względu na możliwość jednostkowego wyrzutu całej zawartej w nim substancji do środowiska [48]. Wiąże się to z rozpuszczalnością większości stosowanych leków w wodzie oraz hydrofilowym charakterem większości materiałów nośnikowych. Sposobem ograniczenia dyfuzji jest wytworzenie struktury typu rdzeń – osnowa (core-shell) [142]. Umożliwia to limitowanie dyfuzji poprzez wprowadzenie dodatkowej bariery fizycznej. Układy tego typu regulują dyfuzję wiążąc ilość uwolnionego leku ze stopniem degradacji osnowy polimerowej. Innym przykładem typu rdzeń – osnowa, jest przygotowanie porowatej warstwy zewnętrznej. Pozwala to ograniczyć kontakt międzyfazowy pomiędzy rdzeniem a komórkami limitując powierzchnię desorpcji tylko do całkowitej powierzchni porów. Materiał osnowy może charakteryzować się znacząco odmiennymi właściwościami do rdzenia np. hydrofobowością dodatkowo ograniczając penetrację płynów w głąb porów. Wykorzystanie struktur elektroprzędzonych w formie rusztowań tkankowych jest spowodowane tym w jak dokładny sposób potrafią naśladować naturalne ułożenie tkanek. Uzyskanie tego typu struktury jest bardzo trudne lub wręcz nie możliwe w przypadku procesu odlewania i liofizacji [139]. Dodatkowo topografia tak przygotowanych rusztowań nie jest optymalna pod kątem hodowli tkankowych nie pozwalając na swobodne oddziaływania pomiędzy komórkami. Dodatkowym benefitem wytwarzania rusztowań za pomocą techniki elektroprzędzenia jest możliwość wytwarzania struktur kompozytowych jeszcze bardziej upodabniając je do tych występujących naturalnie. Przykładem takiego rusztowania jest materiał oparty na mieszaninie nanowłókien PLA do którego grup hydroksylowych dołączono kopolimer żelatyny szczepiony polipirole (PPy), którego schemat przygotowania przedstawiono na rysunku 33 [144].



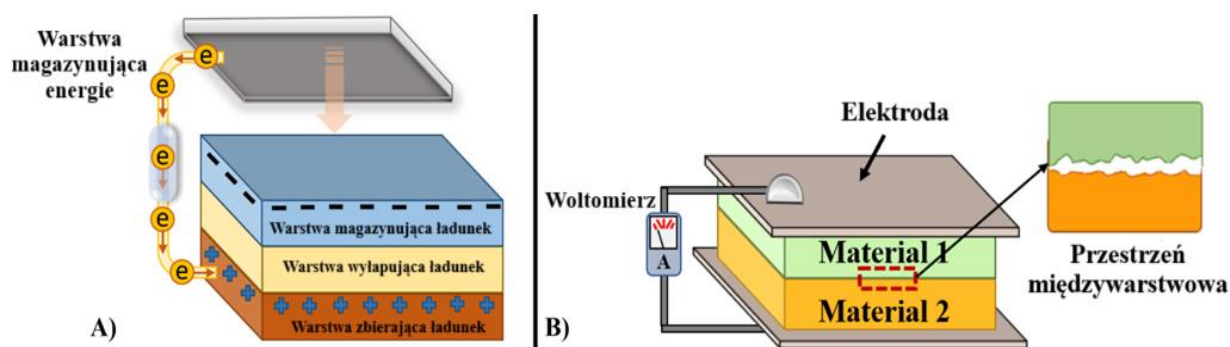
Rysunek 33 Schemat wytwarzania rusztowania tkankowego z modyfikowanego PLA [144]

Materiał ten był badany pod kątem wykorzystania w medycynie regeneracyjnej do leczenia uszkodzonych komórek nerwowych. Ze względu na pełnione funkcje rusztowanie musiało charakteryzować się biokompatybilnością zapewnianą przez poli(kwas mlekowy) i żelatynę oraz stosunkowo wysokim przewodnictwem elektrycznym zapewnianym przez polipirol. Rozwiązanie to charakteryzowało się wysoką biokompatybilnością, lecz odnotowano, że dodatek syntetycznego polipirolu może działać toksycznie w zwiększonych ilościach, jednakże testowane dawki (do 20%) nie powodowały tego efektu [144].

#### 1.5.4 Elektronika

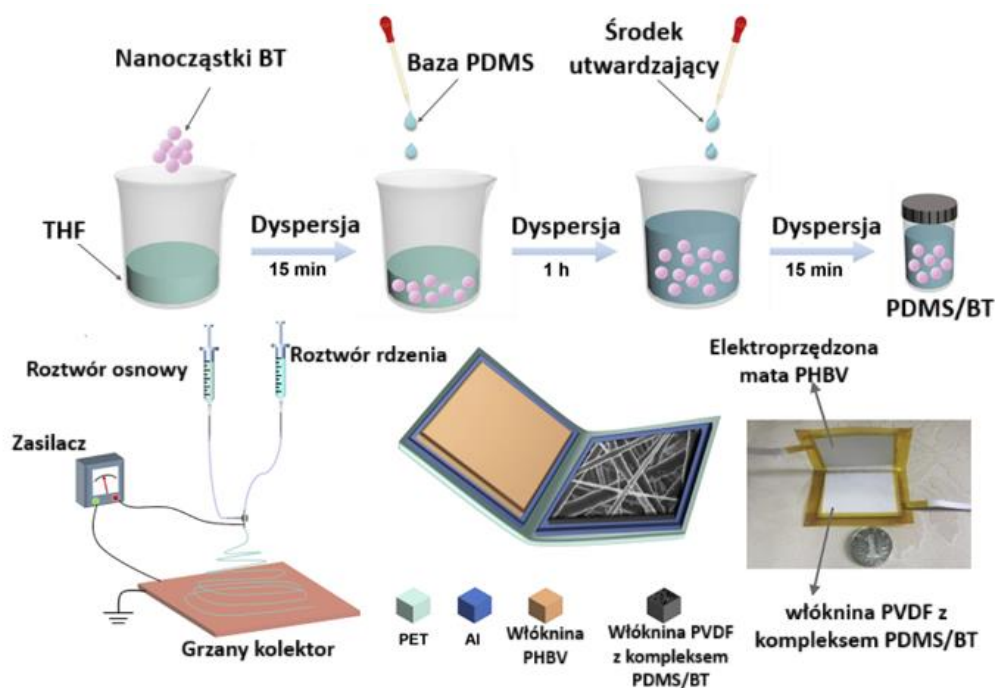
Ciągły rozwój technologii i postępująca cyfryzacja kolejnych dziedzin życia wymusza konieczność poszukiwania nowych materiałów do budowy układów scalonych czy magazynowania energii i miniaturyzacji istniejących. W roli tej doskonale sprawdzają się nanomateriały [107,108]. Struktury wytwarzane w procesie elektroprzędzenia znalazły zastosowanie w wielu aplikacjach zaczynając od elektroniki ubieralnej przez superkondensatory, aż po magazyny energii [52,145]. Jest to spowodowane z jednej strony wysoce rozwiniętą powierzchnią właściwą a z drugiej ilością materiałów które można stosować w tego typu rozwiązaniach. Największą zaletą wykorzystania tej metody jest możliwość szerokiej funkcjonalizacji wytwarzanej struktury poprzez zastosowanie dodatków na poziomie

przygotowania roztworu lub modyfikacja powierzchni gotowego wyrobu [142]. Obecnie szeroko stosowaną metodą wytwarzania nanowłókien metalicznych lub ceramicznych jest ich wytworzenie w procesie elektroprzędzenia z cząstek zawieszonych w roztworze polimerowym. Po ich wyprzędzeniu gotowa włóknina jest poddawana procesom obróbki termicznej mających usunąć matrycę polimerową i połączyć cząstki zawieszane. Ten sam sposób postępowania jest stosowany w większości drukarek 3D do produkcji detali z metalu. Struktury tego typu są często stosowane w aplikacjach służących do magazynowania energii. Jedną z nich jest superkondensator oparty na nanowłóknach z azotku tytanu (TiN) i wanadu (VN) wykonanych metodą rdzeń–osnowa [146]. Proces ich przygotowania składał się z elektroprzędzenia roztworu poliwinylpirolidonu (PVP) w którym zawieszono  $Ti(OBu)_4$  oraz  $V(C_5H_7O_2)_3$ . Kolejnym etapem było usunięcie matrycy polimerowej i przeprowadzenie tlenków metali do form azotków. Efekt ten osiągnięto poprzez obróbkę cieplną w temperaturze  $800^\circ C$  w atmosferze amoniaku. Zmierzona efektywność prądowa wykazała znaczną poprawę w stosunku do rozwiązań dostępnych komercyjnie [146]. Nanomateriały mogą służyć nie tylko do magazynowania energii, ale również ją generować. Ze względu na coraz większą ilość urządzeń i czujników jaką otacza się człowiek np. w celu analizy danych biometrycznych. Rozwiązaniem o wysokim potencjale w tym zakresie są generatory tryboelektryczne umożliwiające konwersję energii mechanicznej wytwarzanej przez ruch lub drgania na elektryczną ze względu na sprzężone efekty elektryfikacji kontaktowej i indukcji elektrostatycznej [147]. Oznacza to, że efekt tryboelektryczny występuje, gdy stykają się dwa różne materiały i elektrony migrują z jednego materiału do drugiego. Generator tego typu charakteryzuje się stosunkowo prostą konstrukcją składającą się z minimum dwóch warstw materiałów umieszczonych między elektrodami odbierającymi wytworzony ładunek elektryczny. Schemat budowy generatora przedstawiono na rysunku 34.



Rysunek 34 Schemat budowy generatora tryboelektrycznego: A) z warstwą magazynującą energię, B) Układ podstawowy, bez możliwości magazynowania energii [147]

Układy te są bardzo mocno rozwijane ze względu na ich niski koszt, wysoką wydajność oraz przyjazność środowisku. Dodatkowo można je w łatwy sposób skalować, co oznacza, że mogą generować energię z wiatru, pływów morskich czy bicia serca. W celu zwiększenia powierzchni, na której zachodzi indukcja ładunków stosuje się włókniny wytwarzane w procesie elektroprzędzenia [148]. Przykładem takiego rozwiązania jest generator tryboelektryczny oparty na dwóch warstwach elektroprzędzonych z czego jedna została wykonana z polihydroksymaślanu (PHBV) a druga z poli(fluorku winylidenu) (PVDF) stanowiącego rdzeń i poli(dimetylosiloksanu) (PDMS) szczepiony tytanianem baru (BT). To właśnie ta warstwa odpowiada za oddziaływanie elektrostatyczne [148]. Przygotowanie roztworów oraz budowę ogniwa przedstawiono na poniższym rysunku 35.



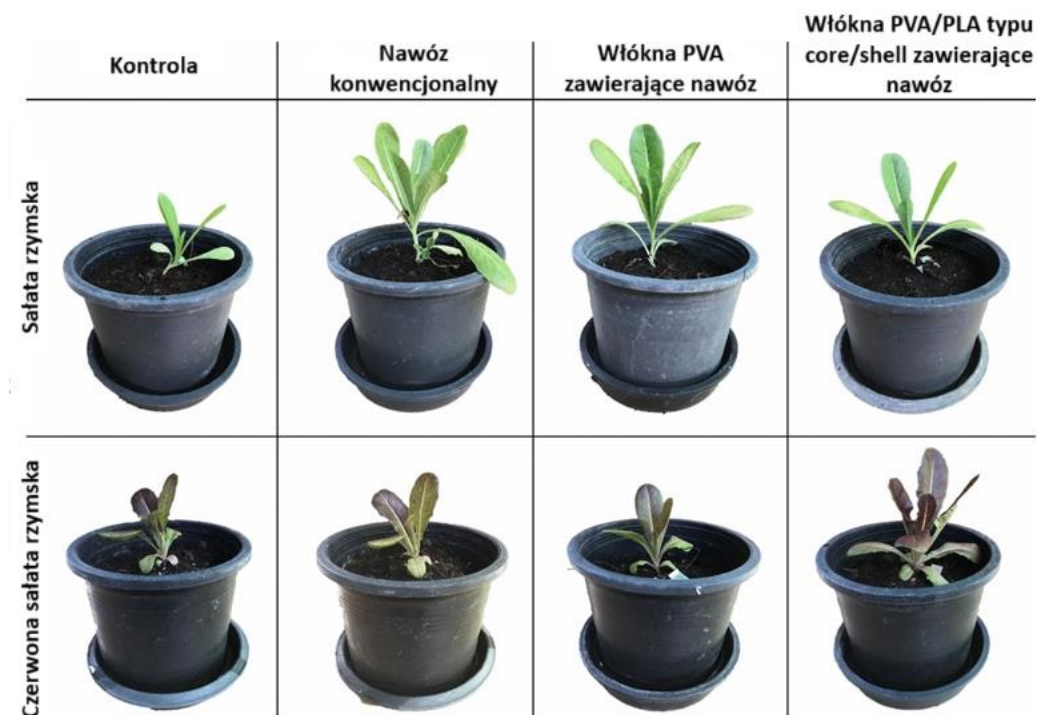
Rysunek 35 Schemat wytwarzania generatora tryboelektrycznego opartego na nanowłóknach [108]

Wytworzony generator charakteryzował się doskonałymi parametrami pracy, osiągając średnie wartości generowanego napięcia na poziomie 1020 V i prąd zwarciový o natężeniu 29  $\mu$ A.

### 1.5.5 Rolnictwo

Zmiany klimatyczne i wzrost liczby ludności powodują konieczność poszukiwania nowych rozwiązań efektywnej i zrównoważonej produkcji rolnej. Ekstremalne zjawiska pogodowe oraz niewłaściwe prowadzenie upraw powodujących wyjałowienie gleby oraz jej skażenie przez

nadużywanie pestycydów prowadzą do ograniczenia efektywnego arealu upraw zdolnych do produkcji rolnej przeznaczonej do spożycia lub produkcji przemysłowej. Wpływa na to również konieczność dostosowania się do wymogów legislacyjnych narzucanych przez Komisję Europejską zakładających zmniejszenie wpływu wielu gałęzi gospodarki na środowisko naturalne i ich zasobożerności. W tym celu implementowane są nowoczesne systemy zarządzania, optymalizacji i automatyzacji oparte na rozwiązaniach cyfrowych. Wpisuje się to w założenia rolnictwa 4.0 zakładające ograniczenie śladu węglowego i lepsze zarządzanie zasobami [149]. W założenia te wpisuje się również zastosowanie nanomateriałów ze względu na ich właściwości oraz szerokie spektrum zastosowań. Najczęściej wykorzystuje się je w roli materiałów do ochrony upraw, wydłużenia przydatności do spożycia zebranych plonów, a także jako środki ochrony osobistej [150-152]. Do ich wytworzenia doskonale nadaje się technika elektroprzędzenia, pozwalając na opracowanie rozwiązań dopasowanych do konkretnego zastosowania. Wpływa na to również ilość dostępnych materiałów i możliwość nadawania im nowych cech poprzez zastosowanie dodatków. Przykładem takiego rozwiązania jest wytworzona w procesie elektroprzędzenia agrowłóknina, której nadano nowe cechy użytkowe poprzez wprowadzenie do jej składu normalnie niewystępujących dodatków. Włóknina tego typu nadal chroniła uprawy przed odparowaniem wody i rozwojem chwastów, ale dodatkowo zawierała środki wspierające wzrost upraw [150]. Jest to rozwiązanie korzystne pod względem ekonomicznym jak i środowiskowym, ponieważ pozwala na zastosowanie znacznie niższych dawek w porównaniu do nawożenia klasycznego. Zamknięcie nawozu w strukturze włókna pozwala na ograniczenie jego desorpcji do środowiska glebowego i przedostawanie do wód gruntowych i graniczących z uprawami cieków wodnych powodując ich eutrofizację. Zastosowaniem tej metody jest przykład włókien typu rdzeń-osnowa (core-shell) wykonanych z alkoholu poliwinylowego (rdzeń) i poli(kwasu mlekowego) (osnowa) w którym umieszczono nawóz NPK-21-21-21 [153]. Badania wykazały, że układ ten charakteryzował się wydłużoną desorpcją dodatku w czasie w zależności od grubości osłony. Potwierdziły to również badania przeprowadzone na sałacie wskazujące na różnice we wzroście w zależności od sposobu podawania nawozu (rysunek 36).



Rysunek 36 Zmiana dynamiki wzrostu nasion powlekanych strukturami elektroprzędzonymi salaty względem nasion niepowlekanych [153]

Metoda ta nie ogranicza się tylko do nawozów. Wykorzystując elektroprzędzenie wytworzono materiały, w których umieszczono środki ochrony roślin w postaci pestycydów lub feromonów owadów, znacząco zmniejszając ich toksyczność. Ciekawym rozwiązaniem znajdującym coraz szersze zastosowanie jest wykorzystanie włóknistych nanomateriałów w formie czujników [154]. Ze względu na rozwiniętą powierzchnię właściwą mogą one wykrywać nawet śladowe stężenia zanieczyszczeń w środowisku w bardzo krótkim czasie. Ze względu na konstrukcję i zasadę działania możemy je podzielić na: chemiczne, enzymatyczne, elektryczne czy optyczne [154]. Dobór zależy głównie od rodzaju zanieczyszczenia i środowiska pracy czujnika. Przykładem tego typu układu jest czujnik kolorymetryczny wykorzystywany do wykrywania formaldehydu. Jako nośnik wykorzystano nanowłókna z poliakrylonitrylu (PAN), które następnie powlekano związkiem o nazwie Fluoral – P z którym tworzy barwny kompleks [155].

## ***Cel i tezy pracy***

Poszukiwanie materiałów o mikroporowatej strukturze i dobrze rozwiniętej powierzchni nadal stanowi istotne wyzwanie dla naukowców. Dynamicznie rozwijające się technologie, takie jak zaawansowane systemy elektroniczne, nanotechnologia, biotechnologia oraz inżynieria środowiska, wymagają coraz bardziej zaawansowanych materiałów o ulepszonych właściwościach. Jednocześnie, ze względu na rosnące problemy związane z zanieczyszczeniem środowiska, produkcja materiałów z biodegradowalnych surowców przeznaczonych do aplikacji w inżynierii środowiska, staje się coraz bardziej aktualnym zagadnieniem. Materiały te mogą być wykorzystywane w procesach oczyszczania wody i ścieków (np. do usuwania pestycydów, detergentów, barwników, węglowodorów, fenoli, metali ciężkich, związków chlorowcopochodnych czy drobnoustrojów), a także do oczyszczania gazów przemysłowych, powietrza zarówno wewnętrznego, jak i zewnętrznego (np. produkty spalania, zanieczyszczenia spalin samochodowych), dezodoryzacji powietrza oraz odzyskiwania toksycznych metali czy rozpuszczalników organicznych z matryc środowiskowych.

Mimo licznych badań nad syntezą i charakterystyką nanomateriałów, ciągle istnieje potrzeba ich dalszego poznania i doskonalenia. Z tego powodu, w niniejszej pracy skoncentrowano się na opracowaniu i badaniu porowatych materiałów polimerowych, wytwarzanych z biodegradowalnych, komercyjnie dostępnych granulatów poli(kwasu mlekowego) – PLA, przy użyciu techniki elektroprzędzenia z roztworu. Elektroprzędzenie, umożliwiające formowanie włóknistych struktur o nanometrowych i mikrometrowych rozmiarach, stwarza nowe możliwości w kontrolowaniu morfologii i właściwości materiałów końcowych.

Głównym celem pracy była korelacja mikrostruktury ażurowych materiałów wykonanych z biodegradowalnych biotworzyw z warunkami procesu wytwarzania jako potencjalnych materiałów do zastosowań w inżynierii środowiska.

### ***Cel pracy***

Korelacja mikrostruktury ażurowych materiałów wykonanych z biodegradowalnych biotworzyw z warunkami procesu wytwarzania jako potencjalnych materiałów do zastosowań w inżynierii środowiska.

Cel nadrzędny został osiągnięty poprzez wypełnienie celów szczegółowych:



- Otrzymanie trójwymiarowej sieci materiału polimerowego, o wzajemnie przenikających się włóknach.
- Scharakteryzowanie morfologii włókien pod względem wzajemnego ułożenia w przestrzeni jak i na poziomie pojedynczego włókna.
- Uwzględnienie wpływu warunków otoczenia na porowatość materiałów.
- Ocena stopnia/dynamiki biodegradacji w odniesieniu do charakterystyki strukturalnej wytworu.

### *Tezy pracy*

1. Określenie zakresu i implementacja optymalnych parametrów procesu elektroprzędzenia polilaktydu pozwala na wytworzenie materiałów z potencjałem aplikacyjnym w dziedzinie inżynierii środowiska.
2. Możliwa jest korelacja mikrostruktury wytworzonych materiałów z tworzywa biodegradowalnego z warunkami procesu wytwarzania w aspekcie kontrolowanego zwiększenia powierzchni właściwej materiałów (porowatości).
3. Wykonane struktury ażurowe wykazują powinowactwo do procesu biologicznego rozkładu w testach biodegradacji, co sugeruje ich przewagę nad tradycyjnymi materiałami syntetycznymi w kontekście inżynierii środowiska i gospodarki zrównoważonego rozwoju.

## ***II. Część badawcza***

W części drugiej niniejszej pracy przedstawiono i opisano używane metody badawcze jak również procedury oraz techniki wykonywania poszczególnych działań. Przedstawiono ścieżkę badawczą prowadzonych prac, uzyskane wyniki oraz wnioski końcowe pracy w kontekście wykorzystania otrzymanych materiałów w inżynierii środowiska.

W badaniach przyjęto poniższą kolejność działań:

- 1) dobór materiału,
- 2) dobór rozpuszczalnika,
- 3) przygotowanie roztworów polimerowych o różnych stężeniach,
- 4) charakterystyka roztworów polimerowych (badanie napięcia powierzchniowego, lepkości dynamicznej),
- 5) proces elektroprzędzenia,
- 6) analiza morfologii uzyskanych struktur (SEM) – ocena jakościowa oraz ilościowa (średnica włókien i porów),
- 7) powrót do punktu 5 z modyfikacją parametrów procesowych. Parametry modyfikowano selektywnie, tj. dla roztworu o zadanym stężeniu wykonywano kolejne maty polimerowe zmieniając jeden z parametrów o zadany krok, przy niezmienności pozostałych,
- 8) powtórzenie procedury z punktów 1 – 7 dla każdego z roztworów,
- 9) analiza wyników z mikroskopii SEM oraz obserwacji prowadzonych podczas procesu elektroprzędzenia pod kątem wyznaczenia zakresów parametrów, przy których otrzymano optymalne (pod względem jakości materiału jak i przebiegu samego procesu) struktury przędzone,
- 10) implementacja parametrów z pkt 9 do procesu elektroprzędzenia dla pozostałych materiałów,
- 11) badanie i analiza właściwości fizycznych materiałów wytworzonych w poprzednich etapach.

## ***2 Materiały i metody***

## 2.1. Charakterystyka materiału – poli(kwas mlekowy)

W pierwszym etapie pracy skupiono się na doborze materiału do badań biorąc pod uwagę takie kryteria jak: cena surowca, właściwości fizykomechaniczne materiału (pod kątem przyszłej aplikacji), dostępność na rynku europejskim (w szczególności polskim). Według przeprowadzonej oceny, kryteria te spełniał poli(kwas mlekowy), którego granulaty wybrano ze względu na właściwości zbliżone do polistyrenu. Ponadto jest to materiał ze źródeł odnawialnych charakteryzujący powinowactwem do procesów biologicznego rozkładu, przy czym jego cena pozostaje konkurencyjna. Nie bez znaczenia jest powszechność i łatwa dostępność na rynku europejskim granulatów PLA pochodzących od różnych producentów (w tym z rynku kontynentalnego), co powinno ułatwić wprowadzenie na rynek nowych produktów wykonanych z tego tworzywa. W pracy badawczej wykorzystano granulaty dwóch producentów: NatureWorks (Stany Zjednoczone Ameryki) oraz NaturePlast (Republika Francuska). Poniżej, za kartą materiałową, przytoczono opis zastosowań wybranych czterech granulatów a w tabeli 3 charakterystykę ich właściwości fizyko-mechanicznych.

- NatureWorks PLA 3052D – materiał rekomendowany do procesu wtrysku
- NatureWorks PLA 2003D – materiał rekomendowany przez producenta do procesu wytłaczania
- NatureWorks PLA 3D850 – materiał rekomendowany przez producenta do produkcji filamentu, do procesu przyrostowego (druku 3D)
- Nature Plast PLI 005 – materiał rekomendowany przez producenta do procesu wtrysku

Tabela 3 Właściwości fizyko-mechaniczne badanych materiałów

Materiał	Parametr			
	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	MFR [g/10 min]	Maksymalne wydłużenie przy zerwaniu [MPa]	Moduł Young'a [MPa]
PLA 3052D	1,14	14 (210°C, 2,16 kg)	62	3600
PLA 2003D	1,24	6 (210°C, 2,16 kg)	60	3500
PLA 3D850	1,24	7 – 9 (210°C, 2,16 kg)	50	2315
PLI 003	1,25	25 – 35 (190°C, 2,16 kg)	65	3500

## **2.2. Odczynniki chemiczne**

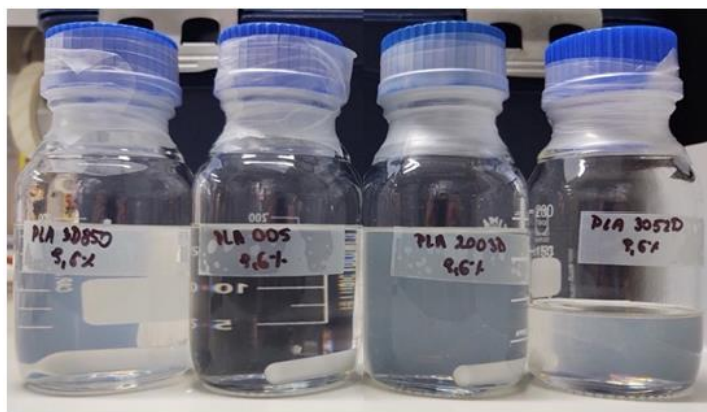
Kolejnym etapem prowadzenia badań był dobór odpowiedniego rozpuszczalnika do wykonania roztworów polimerowych. Przy wyborze kierowano się następującymi aspektami: łatwość rozpuszczania, właściwości roztworu (pod kątem jakości prowadzenia procesu elektroprzędzenia), dostępność, cena. Po dokonaniu przeglądu literatury wybrano chloroform, jednak przed przystąpieniem do właściwego eksperymentu przeprowadzono test rozpuszczalności, aby zweryfikować doniesienia literaturowe ze stanem rzeczywistym, co ostatecznie wpłynęło na decyzję o wyborze rozpuszczalnika. Wykorzystane rozpuszczalniki to:

- Chloroform (cz.d.a.) stabilizowany etanolem – producent Chempur (Rzeczpospolita Polska),
- Chloroform (cz.d.a.) stabilizowany etanolem – producent PanReac AppliChem ITW Reagents (Królestwo Hiszpanii).

## **2.3. Przygotowanie roztworów polimerowych**

Procedura przygotowania poszczególnych roztworów polimerowych obejmowała:

- a) przygotowanie roztworów (rys. 37) (o stężeniach: 9,6%; 10,3%; 12,1%; 12,2%; 12,4%, 13,5%),
- b) wykonanie charakterystyki roztworów (pomiar napięcia powierzchniowego, lepkości dynamicznej, przewodnictwa elektrycznego),
- c) umieszczenie roztworu w strzykawce a następnie strzykawki w układzie do elektroprzędzenia (montaż w pompie infuzyjnej),
- d) wytworzenie struktur ażurowych w procesie elektroprzędzenia.



Rysunek 37 Roztwory PLA (różne typy) o stężeniu 9,6%

#### **2.4. Aparatura – urządzenia do procesu elektroprzędzenia**

W niniejszej pracy proces elektroprzędzenia z roztworów polimerowych prowadzono na dwóch układach badawczych. Podstawowy, najczęściej używany to urządzenie LE-10 z horyzontalnym położeniem układu (skala laboratoryjna), model dodatkowy to LE-500 z wertykalnym położeniem układu (skala półprzemysłowa) oba urządzenia produkcji firmy Bioinicia Fluidnatek (Hiszpania). Każdy ze scharakteryzowanych szczegółowo poniżej modeli posiadał te same, podstawowe elementy składowe: zasilacz wysokiego napięcia (DC), pompa infuzyjna, iniektor, kolektor. Z modelu LE-500 korzystano podczas zagranicznych praktyk doktoranckich, w ramach programu Erasmus+, w Instytucie Agrochemii i Technologii Żywności (IATA) Hiszpańskiej Rady Badań Naukowych (CSIC) w Walencji, w laboratorium Nowych Materiałów i Nanotechnologii pod kierownictwem dr Jose Marii Lagaron Cabello.

Model LE-10 (rysunek 38) charakteryzował się horyzontalnym położeniem układu iniektor – kolektor do procesu elektroprzędzenia. Posiadał dwie pompy infuzyjne (do użycia pojedynczo lub równocześnie), z możliwością użycia strzykawek o różnej objętości. Posiadał również opcję stosowania wymiennych kolektorów: płaskiego lub obrotowego (z możliwością poruszania się iniektora tzw. „omiatanie”/swipe), jednak w prowadzonych badaniach ograniczono się wyłącznie do kolektora płaskiego. Urządzenie to nie było wyposażone w układ kontroli temperatury i wilgotności – proces prowadzony był w warunkach otoczenia, nie posiadało również kamery do obserwacji formowania się stożka Taylora jak i strugi polimerowej.



Rysunek 38 Bionicia Fluidnatek LE-10

Model LE-500 (rysunek 39) charakteryzował się wertykalnym położeniem układu iniektor – kolektor. Posiadał dwie pompy infuzyjne (możliwość używania odrębnie lub równocześnie), z możliwością stosowania strzykawk o różnych pojemnościach, jak i możliwością pracy z kolektorem płaskim lub obrotowym. Model wyposażony był w zewnętrzny układ kontroli temperatury, nie posiadał natomiast funkcji bezpośredniej kontroli wilgotności, która to była kontrolowana jedynie pośrednio w wyniku termostatowania komory procesowej. Urządzenie to, w porównaniu do LE-10, umożliwiało również pracę z większymi iniektorami w układzie wieloigłowym, jednak w prowadzonych badaniach ograniczono się wyłącznie do układu jednoigłowego. Wyposażone było ono również w kamerę, z regulacją położenia, wspomagającą obserwacje formowania stożka Taylora oraz przebiegu strugi polimerowej na zewnętrznym ekranie w czasie rzeczywistym.



Rysunek 39 Bionicia Fluidnatek LE-500

Oba urządzenia umożliwiały pracę z igłami o różnym stosunku długości grota do średnicy wewnętrznej ( $L/D$ ), co pozwalało operatorowi na fizyczne wydłużanie drogi wstępnej orientacji łańcuchów polimerowych w roztworze. W trakcie prowadzonych badań stosowano igły o geometrii zaprezentowanej w tabeli 4.

Tabela 4 Szereg igieł stosowanych w procesie elektroprzędzenia z roztworu

Kolor igły	Średnica wewnętrzna igły [mm]	Długość całkowita igły [mm]	Długość grotu igły [mm]
Igły z obudową tworzywową			
Oliwkowo zielony	1,65	29,95	12,20
Bursztynowy	1,40	29,95	12,20
Szary	1,19	29,95	12,20
Zielony	0,84	29,95	12,20
Czarny	0,71	29,95	12,20
Różowy	0,60	29,95	12,20
Fioletowy	0,51	29,95	12,20
Niebieski	0,41	29,95	12,20
Pomarańczowy	0,33	29,95	12,20
Czerwony	0,26	29,95	12,20
Biały	0,21	29,95	12,20
Jasny fiolet	0,16	29,95	12,20
Żółty	0,09	29,95	12,20
Limonkowy	0,06	29,95	12,20
Igły metalowe			
Metalowa A	0,55	59,60	40,00
Metalowa B	0,80	59,60	45,00

## 2.5. Wykorzystane metody badań i analiz

### 2.5.1. Analiza średniej masy cząsteczkowej używanych granulatów oraz struktur

Badanie średniej masy cząsteczkowej ( $M_w$ ) oraz analizę jej rozkładu (PDI) przeprowadzono dla granulatu oznaczonego PLA 3052D oraz wybranych struktur elektroprzędzonych z niego wykonanych. Pomiar ten prowadzony był techniką chromatografii żelowej (GPC), na urządzeniu Agilent serii 1200 (Agilent Technologies, Stany Zjednoczone Ameryki) połączonym z detektorem wielokątowego rozpraszania światła laserowego MiniDAWN TREOS (Wyatt Technology Corporation, Stany Zjednoczone Ameryki) (rysunek 40). Pomiary zostały wykonane na Wydziale Inżynierii Materiałowej, Politechniki Warszawskiej.



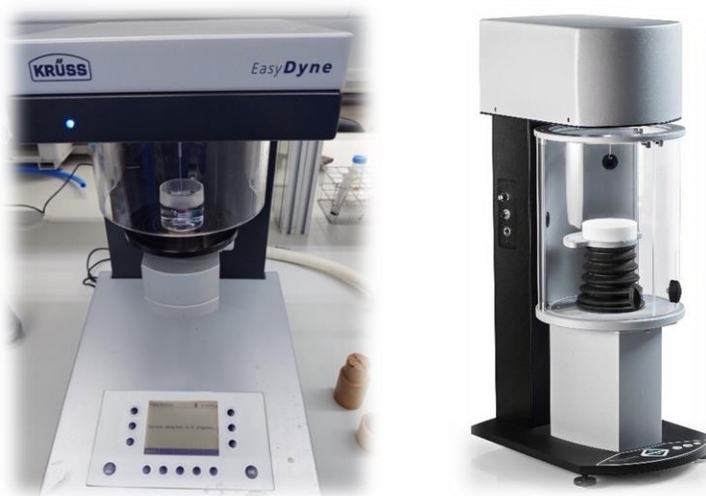
Rysunek 40 Urządzenie Agilent seria 1200 z detektorem MiniDAWN TREOS

### 2.5.2. Pomiar napięcia powierzchniowego roztworu

Pomiar napięcia powierzchniowego roztworów polimerowych wykonywano metodą płytki Wilhelmięgo. Platynowa, prostokątna płytka pokryta czernią platynową zawieszona na haku wagi, zanurzana była w badanym roztworze polimerowym, a w drugiej fazie ruchem jednostajnym wyciągana z roztworu. Bezpośrednim parametrem mierzonym było obciążenie przyłożone do haka, będące wynikiem oddziaływań na granicy faz ciało stałe (płytkę) – ciecz (roztwór polimerowy). Wartość napięcia powierzchniowego obliczona została z drugiej fazy eksperymentu. Pomiary prowadzono w trzech powtórzeniach na dwóch urządzeniach: tensjometrem EasyDyne (Krüss, Republika Federalna Niemiec) – dla roztworów przedzonych



na LE-500 oraz tensjometrem Sigma 700 (KSV Instrument Ltd., Republika Finlandii) – dla roztworów przędzonych na LE-10 (rysunek 41).



Rysunek 41 Tensjometr Krüss EasyDyne (po lewej) oraz tensometr KSV Sigma 700 (po prawej)

### ***2.5.3. Pomiar lepkości dynamicznej roztworu***

Pomiar lepkości dynamicznej roztworu polimerowego był kluczowy dla zrozumienia jego właściwości reologicznych, co pozwalało na lepsze zrozumienie jego zachowania podczas procesu elektroprzędzenia. Pomiar lepkości dynamicznej przeprowadzono w trzech powtórzeniach dla każdego z roztworów na dwóch urządzeniach: wiskozymetrem Rotaviso-vi (IKA, Republika Federalna Niemiec) – dla roztworów LE-500 oraz Ametek DV1 (Brookfield, Stany Zjednoczone Ameryki) – dla roztworów przędzonych na LE-10 (rysunek 42).



Rysunek 42 Wiskozymetr IKA Rotavisc lo-vi (po lewej) oraz wiskozymetr Brookfield Ametek DV1 (po prawej)

#### **2.5.4. Analiza uzyskanych struktur pod mikroskopem SEM**

Wykonane w procesie elektroprzędzenia struktury poddawano analizie morfologii powierzchni przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego VEGA 3 (Tescan, Republika Czeska) oraz częściowo również mikroskopu HITACHI S-4800 (Hitachi, Japonia). Próbkę przeznaczoną do obserwacji przygotowano w następujący sposób: wycinano fragment próbki ze środka otrzymanej maty, naklejało przy pomocy taśmy węglowej na stoliki mikroskopowe (rysunek 43) a następnie poddawano procesowi napyłania w napylnicy Kressington 108 (Cressington Scientific Instruments, Wielka Brytania) z użyciem elektrody złotej lub platynowej. Czas napyłania określano na 60 sek, natężenie prądu wynosiło 40 mA.



Rysunek 43 Przygotowanie próbek do analizy SEM – rozmieszczenie na stolikach



Rysunek 44 Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) VEGA Tescan 3 (z lewej) oraz HITACHI S-4800 (z prawej)



Rysunek 45 Nayplarka Kressington 108

### 2.5.5. Analiza porowatości materiałów

Charakterystyka porowatości uzyskanych w pracy układów azurowych prowadzona była na dwa sposoby. Metodą bezpośrednią polegającą na ręcznym pomiarze średnic otrzymanych włókien oraz średnic porów w układzie, w oprogramowaniu roboczym mikroskopu Tescan VEGA 3 oraz za pomocą komercyjnego oprogramowania ImageJ (opracowany przez LOCI, University of Wisconsin, Stany Zjednoczone Ameryki, <https://imagej.net/ij/index.html>).

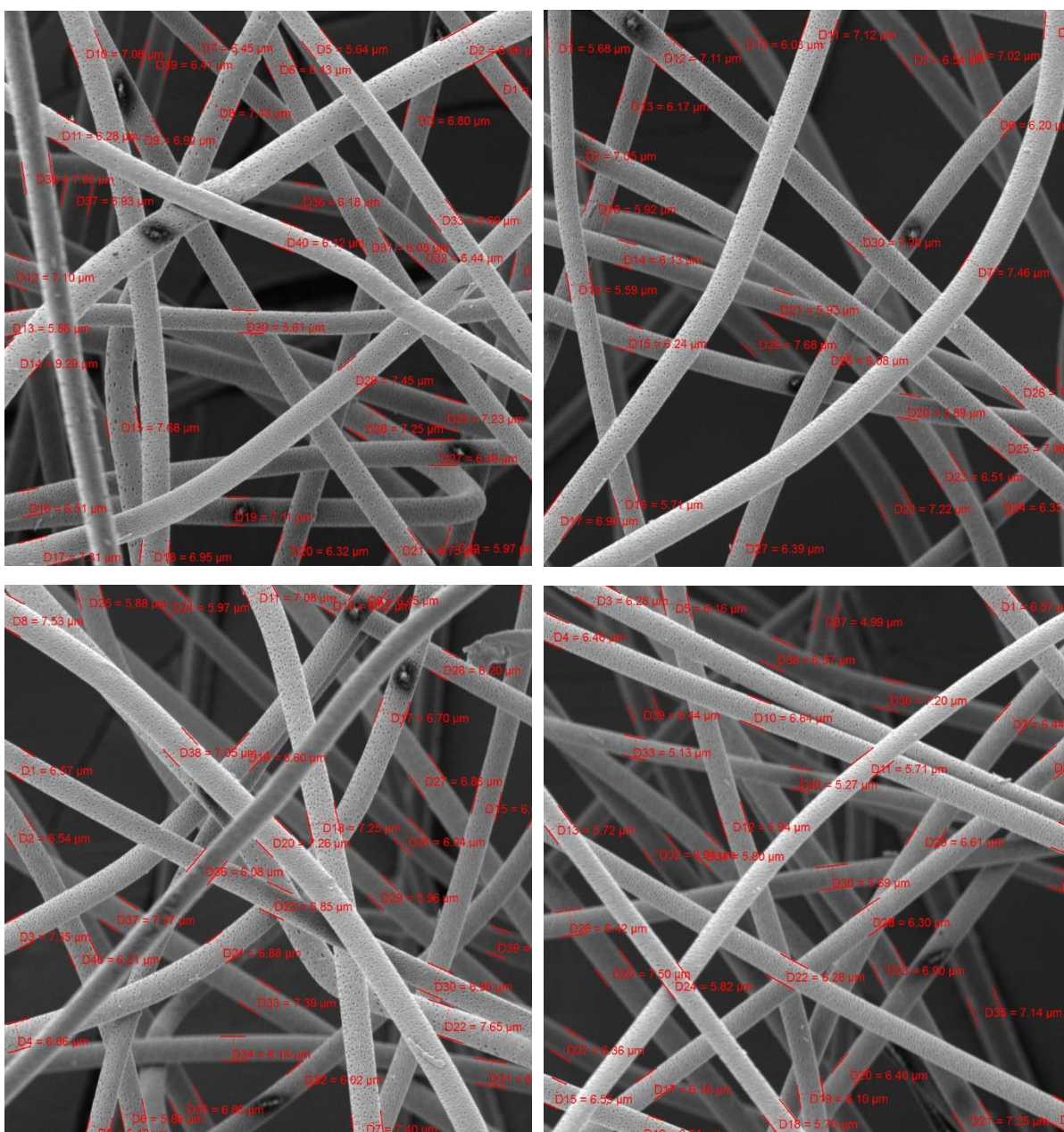
Przed przystąpieniem do analizy wszystkich otrzymanych materiałów wykonano pomiar geometrii włókien na próbkach reprezentatywnych, spełniających poniższe warunki:

- większość włókien charakteryzowanych położona była w jednej płaszczyźnie zdjęcia,
- obraz zarejestrowanych obiektów był w wysokiej rozdzielczości,

- wymiar liniowy włókien był wystarczający do wykonania rzetelnych pomiarów w przynajmniej 10 punktach.

Metodykę postępowania zaprezentowano na poniższych rysunkach: średniej średnicy włókien (rys. 46), oraz średniej średnicy porów (rys. 47).

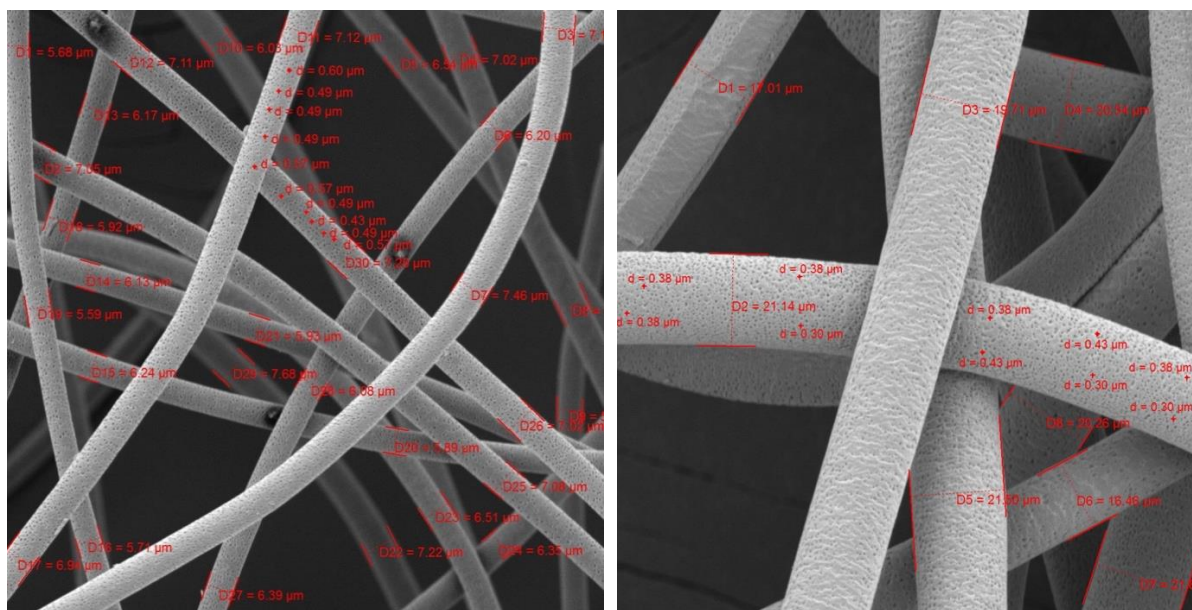
Dysponując tak zebrany pakietem danych, obliczono wartości średniej średnicy włókien (ssw), średniej średnicy porów (ssp) oraz odchylenia standardowe ich wartości średnich.



12,4% 23 cm 7,5kV 0,8 cm<sup>3</sup>/h

Średnia średnica włókna:  $6,4 \mu\text{m} \pm 0,7 \mu\text{m}$

Rysunek 46 Metoda pomiaru średniej średnicy włókien



12,4% 23 cm 7,5kV 0,8 cm<sup>3</sup>/h

Średnia średnica włókna:  $6,41 \mu\text{m} \pm 0,72 \mu\text{m}$   
Średnia średnica porów:  $0,52 \mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$

12,4% 23 cm 6,5kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h

Średnia średnica włókna:  $17,87 \mu\text{m} \pm 0,79 \mu\text{m}$   
Średnia średnica porów:  $0,37 \mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$

Rysunek 47 Metoda pomiaru średniej średnicy porów

Działanie to dostarczyło ilościowych danych na temat rzetelności przyjętej metodyki pomiarowej ssw i ssp. Pomiary obu parametrów prowadzone na kolejnych próbkach materiałów charakteryzowały się mniejszą ilością danych wejściowych (punktów pomiarowych), przy czym analizie poddawano włókna leżące w jednej płaszczyźnie zdjęcia.

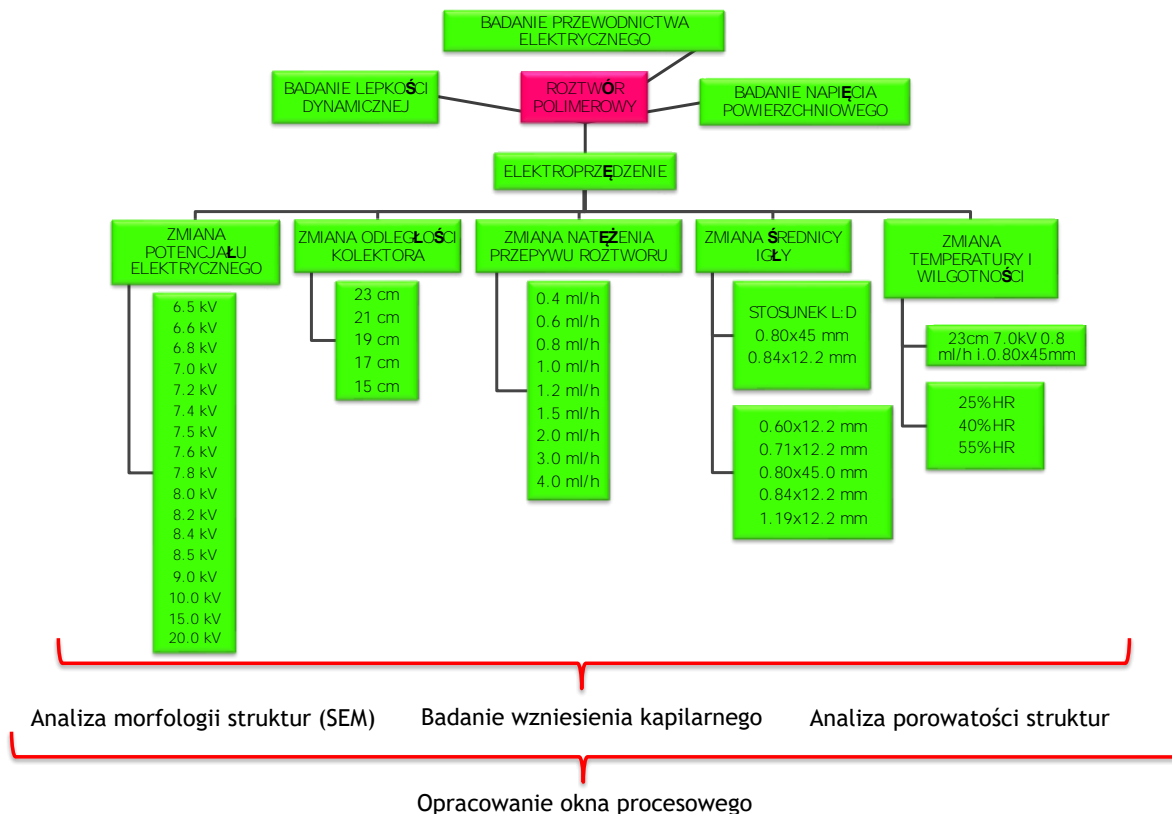
### 2.5.6. Analiza porowatości metodą wagową

W celu wykonania analizy porowatości metodą wagową wykonywano uproszczony test określenia przestrzeni wolnych w materiale opisany w innych pozycjach literaturowych [156-158]. Test wykonano dla dwóch, wybranych spośród wszystkich wytworzonych, materiałów elektroprzędzonych. Wyboru materiałów dokonano ze względu na: niewielkie wartości rozrzutu wyników (średnia średnica włókien i średnia średnica porów), nieznaczną różnicę pomiędzy parametrami początkowymi a końcowymi procesu wytwarzania (temperatura i wilgotność), jakościową ocenę wizualną zdjęć SEM oraz stabilność i ciągłość procesu elektroprzędzenia. W badaniu wykorzystano materiały wytworzone z roztworów

o stężeniu 9,6% oraz 12,4%, przy zachowaniu stałych pozostałych parametrów procesu wytwarzania. W pierwszym kroku za pomocą wybijaka wycięto z materiału próbki do badań o średnicy 12,4 mm. Grubość próbki obliczono jako wartość średnią, na podstawie wyników pomiarów z pięciu punktów wyciętego materiału. W przypadku, kiedy pomiary grubości dla pobranego fragmentu próbki znacznie różniły się grubością, przygotowywano kolejny materiał o spójnej grubości. Pierwsza próbka (pełniąca funkcję próby referencyjnej) to materiał lity (folia/płytką) wykonany z tego samego materiału PLA 3052D co próbka druga i trzecia (badane) – wytworzone struktury ażurowe. W kolejnym kroku tak przygotowane próbki ważono na wadze analitycznej RADWAG AS 60/C/2 (Radwag Balances and Scales, Rzeczpospolita Polska) z dokładnością do 0,01 mg. Porowatość bezwzględna (czyli całkowity udział przestrzeni wolnych w materiale) opisaną metodą wyznaczano z różnicy gęstości pomiędzy próbką litą a próbką ażurową.

#### ***2.5.7. Opracowanie okna procesowego dla poli(kwasu mlekowego)***

Na podstawie wykonanych analiz wszystkich materiałów ażurowych, otrzymanych w wyniku prac, dla granulatu poli(kwasu mlekowego) PLA 3052D podjęto próbę opracowania okna procesowego dla pozostałych wykorzystywanych, komercyjnie dostępnych granulatów poli(kwasu) mlekowego (tabela 3). Wybrane najlepsze, optymalne parametry procesu elektroprzędzenia opracowane dla wyżej wspomnianego granulatu zaimplementowano do procesu stosując roztwory pozostałych granulatów (o tym samym rozpuszczalniku i stężeniu jak dla granulatu PLA 3052D) wymienionych w punkcie 2.1. niniejszej pracy. Schemat postępowania eksperymentalnego, mającego na celu wyselekcjonowanie najlepszych parametrów procesowych przedstawia rysunek 48.



Rysunek 48 Schemat postępowania badawczego prowadzącego do opracowania okna procesowego

### 2.5.8. Pomiar wzniesienia kapilarnego uzyskanych struktur

Pomiar wzniesienia kapilarnego przeprowadzono metodą Washburn'a, gdzie podstawą opisu matematycznego krzywych (a co za tym idzie interpretacji wyników) jest zmodyfikowane równanie Washburn'a.

Równanie 4 Zmodyfikowane równanie Washburn'a

$$m^2 = \left[ \frac{r \cdot (\pi \cdot R^2)^2 \cdot \varepsilon^2}{2} \right] \frac{\rho^2 \cdot \gamma \cdot \cos \Theta}{\eta} \cdot t$$

Człon w nawiasie kwadratowym łączy: (r) uśrednioną średnicę wewnętrzną kapilary, średnicę wewnętrzną naczynia pomiarowego (najczęściej szklany walec wypełniony badaną próbką) – R, oraz współczynnika porowatości próbki ( $\varepsilon$ ). Ze względu na fakt, że wielkości te są immanentnymi dla układu, człon ten często oznaczany jest jako „C” a jego składowe nie są brane pod uwagę w szczegółowej analizie podczas praktyce laboratoryjnej. Założenie to jest słuszne, gdyż w trakcie całego doświadczenia parametr ten powinien pozostać niezmienny.

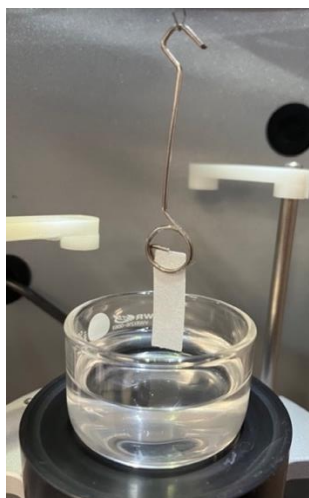
Na względzie należy mieć fakt, że nierównomierności rozmieszczenia porów w badanych ośrodkach porowatych, jak i różnice w prędkościach penetracji cieczy zwilżających (inna dla substancji o znacząco różnych napięciach powierzchniowych) będą powodowały wahania stałej „C” [159].

W opisie teoretycznym metody wzniesienia kapilarnego zastosowano następujące założenia:

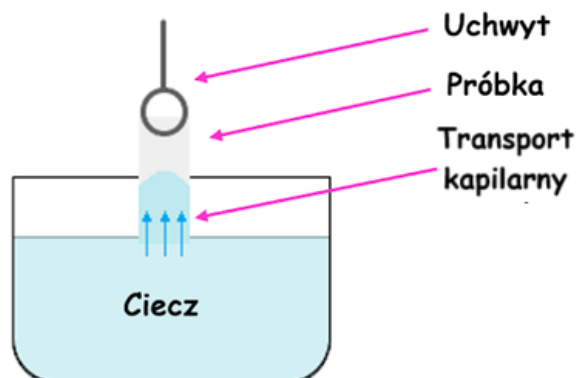
- laminarny i stacjonarny przepływ cieczy zwilżającej,
- zerowa prędkość cieczy na granicy faz ciało stałe/ciecz,
- brak ciśnienia hydrostatycznego,
- brak wpływu grawitacji na wznoszący się słup cieczy;

Pomiar wzniesienia kapilarnego wybranych struktur wykonywano do uzyskania trzech powtarzalnych wyników z wykorzystaniem tensjometru KSV Sigma 700 (KSV Instrument Ltd., Republika Finlandii). Procedura przygotowania materiału do testu obejmowała: wycięcie z otrzymanych materiałów próbek w formie prostopadłościanów o wymiarach zadanych 27x8 mm. Grubość próbek mierzono śrubą mikrometryczną w pięciu punktach (naroża i środek geometryczny), a jako wynik podawano wartość średnią. W przypadku, kiedy pobrany fragment próbki znacznie różnił się grubością, wycinano kolejny o spójnej grubości. Następnie tak przygotowane próbki umieszczano w zaprojektowanym i wykonanym we własnym zakresie uchwycie pomiarowym (rysunek 49 i 50). W metodzie Washburn’a próbkę umieszczano pionowo, z dolnym końcem zanurzonym w cieczy pomiarowej (rysunek 50).





Rysunek 49 Próbka materiału w układzie do pomiaru wzniesienia kapilarnego metodą Washburn'a



Rysunek 50 Schemat zasady pomiaru wzniesienia kapilarnego

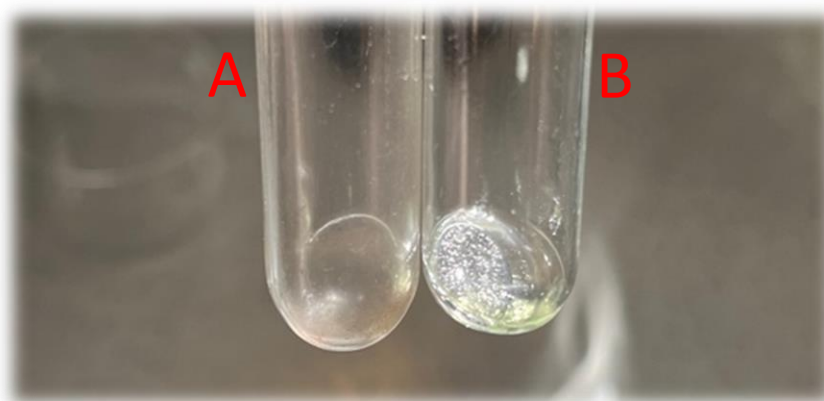
Metoda Washburn'a jest cennym narzędziem w badaniach nad materiałami włóknistymi do oceny ich właściwości kapilarnych takich jak: szybkość i zdolność wchłaniania cieczy, porowatość i rozkład wielkości porów (kluczowe dla zrozumienia transportu cieczy i gazów przez materiał), ocena zwilżalności. Metoda ta, dostarcza cennych informacji na temat mikrostruktury i właściwości użytkowych materiałów włóknistych.

### **2.5.9. Test wzniesienia kapilarnego w obecności substancji ropopochodnych**

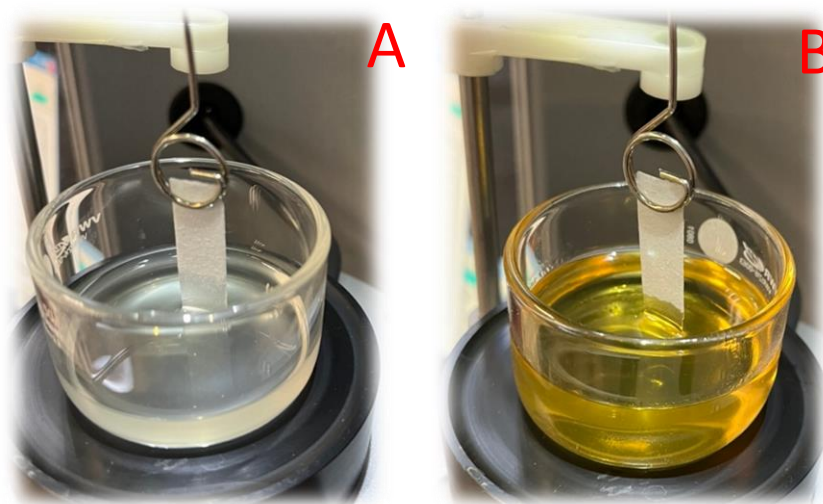
Do przeprowadzenia testu wykorzystano metodę i aparaturę opisywaną wcześniej w punkcie 2.5.. niniejszej pracy, czyli pomiar wzniesienia kapilarnego zmodyfikowaną metodą Washburn'a. Substancjami używanymi w teście były odpowiednio:

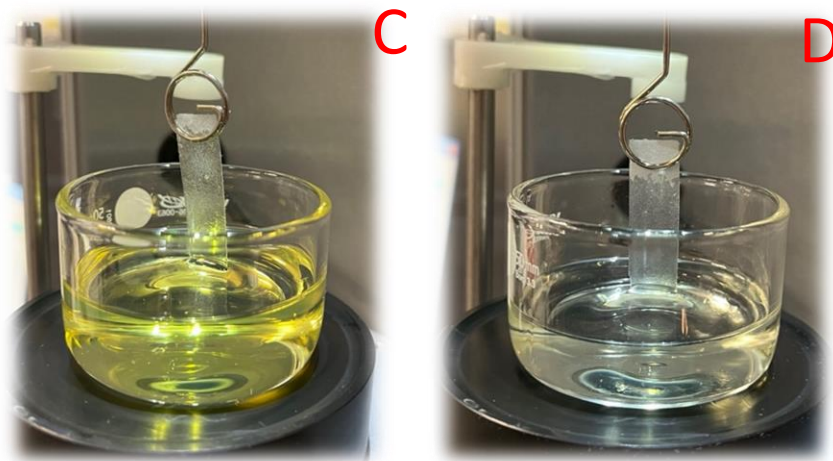
- olej silikonowy (Dow Corning 200 Fluid),
- olej syntetyczny (olej silnikowy: Agip Racing 4T SAE 5W-40),
- olej napędowy (ON BP Ultimate z technologią ACTIVE) – gęstość w temperaturze 15°C: ~ 0,82 – 0,86 [g/cm<sup>3</sup>],
- benzyna (Shell V-power Racing 95) – gęstość w temperaturze 15°C: ~ 0,72 – 0,76 [g/cm<sup>3</sup>].

Przed przystąpieniem do testu przeprowadzono próbę rozpuszczalności, mającą odpowiedzieć na pytanie czy badane materiały nie ulegają rozpuszczeniu w badanych substancjach (rys. 51). Po stwierdzeniu braku rozpuszczalności wytwarzanych mat elektroprzędzonych w wymienionych substancjach, przystąpiono do przeprowadzenia właściwego testu wzniesienia kapilarnego (rysunek 52). Jako próbę referencyjną podczas pomiarów zastosowano materiał celulozowy pochodzący z jednej warstwy chusteczki higienicznej.



*Rysunek 51 Materiały po próbie rozpuszczania w benzynie (A) i oleju napędowym (B)*





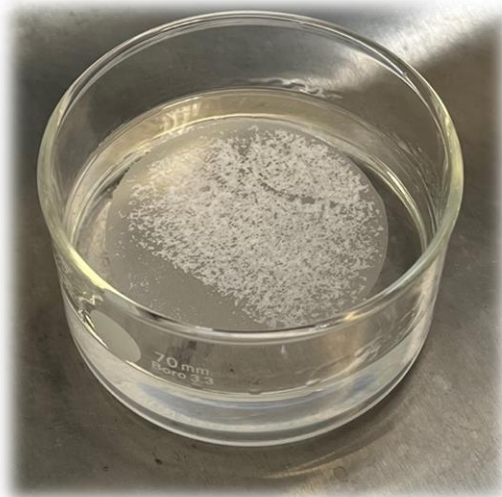
Rysunek 52 Test wzniesienia kapilarnego substancji ropopochodnych  
(A) olej mineralny (B) olej syntetyczny, (C) olej napędowy, (D) benzyna

### 2.5.10. Test zdolności sorpcyjnych substancji ropopochodnych

Test przeprowadzono jako uzupełnienie opisanego w punkcie 2.5.9 testu wzniesienia kapilarnego substancji ropopochodnych. Badanie wykonano metodą własną „plamy na wodzie” dla trzech wybranych spośród wszystkich wytworzonych materiałów elektroprzewodnych. Materiały wybrano ze względu na: najmniejsze wartości rozrzutu wyników (średnia średnica włókien i średnia średnica porów), nieznaczną różnicę pomiędzy parametrami początkowymi a końcowymi (temperatura i wilgotność), ocenę wizualną zdjęć SEM oraz stabilność i ciągłość procesu elektroprzewodzenia. Do przeprowadzenia testu użyto komercyjnie dostępnych paliw:

- olej napędowy (ON BP Ultimate z technologią ACTIVE),
- benzyna (Shell V-power Racing 95).

Do szklanego naczynia, umieszczonego na wadze laboratoryjnej, wiano odmierzoną wcześniej objętość wody destylowanej ( $60 \text{ cm}^3$ ), odczytywano masę a następnie pipetą umieszczano  $1 \text{ cm}^3$  każdego z badanych paliw na powierzchni wody, tak aby utworzyła się cienka, jednolita plama olejowa. Następnie na tak przygotowaną „plamę” nakładano przygotowaną matę elektroprzewodną w kształcie koła o średnicy 50 mm (rys. 53). W kolejnym kroku odczytywano masę pozostałego paliwa z wagi po uprzednim usunięciu zwilżonej maty. Wartość zdolności chłonnej badanych materiałów określano za pomocą różnicy mas paliw przed i po zastosowaniu struktury ażurowej.



Rysunek 53 Test chłonności paliw metodą „plamy na wodzie”

Test wykonywano metodą „plamy na wodzie”, która pozwala na symulację rzeczywistych warunków, w których materiały sorpcyjne mogłyby być używane do usuwania zanieczyszczeń w postaci rozlanych substancji ropopochodnych na powierzchni wody.

#### **2.5.11. Test zdolności rozdzielczej struktur włóknistych względem zawiesiny mikroorganizmów**

Test przeprowadzony został w trzech powtórzeniach dla każdego z wybranych materiałów, polegał na określeniu zdolności rozdzielczej trzech, wcześniej wyselekcjonowanych struktur azurowych wybranych spośród wszystkich wytworzonych w pracach materiałów elektroprzędzonych, względem zawiesiny składającej się z:

- Wariant I – całonocnej hodowli Gram-ujemnej względnie beztlenowej bakterii *Escherichia coli* (szcep NCTC1224 odpowiednik ATCC25),
- Wariant II – *Candida albicans*, grzyba drożdżowego (szcep PCM2566).

Wytworzoną strukturę elektroprzędzoną, po jej uprzednim docięciu do kształtu odpowiadającemu komercyjnie stosowanemu filtrom membranowym o średnicy 50 mm, umieszczano pomiędzy komorami sterylnej zestawy filtracyjnej. Do pierwszej komory wlewano przygotowaną zawiesinę mikroorganizmów (20 cm<sup>3</sup>) pełniącą funkcję nadawy o znanej wartości mętności, zmierzonej za pomocą densytometru Biosan DEN-1B (Biosan, Republika Łotwy) w jednostkach McFarlanda. Następnie przeprowadzony został test filtracji (z użyciem podciśnienia) oraz określenie mętności mikroorganizmów w cieczy otrzymanej

po procesie filtracji w komorze drugiej (permeat) (rys. 56). Testy wykonano w oparciu o metodykę opisaną w pracy [160] z własnymi modyfikacjami. Zarówno nadawa jak i permeaty posiewane były metodą płytek lanych (metodą wgłębną) po ich uprzednim rozcieńczeniu metodą rozcieńczeń dziesięciokrotnych w celu określenia gęstości zawiesin (określeniu liczby komórek w jednostkach tworzących kolonię w 1 cm<sup>3</sup>). Posiewy w trzykrotnych powtórzeniach wykonano dla *E. coli* na podłożu agar odżywczy a inkubację przeprowadzono w temperaturze 37°C przez 48h i na podłożu Sabourauda, dla *C. albicans*, w temperaturze 37°C przez 72h. Mętność nadaw każdorazowo wynosiła 0,77 w skali McFarlanda, co odpowiadało gęstości zawiesin odpowiednio dla *E. coli* równej 19·10<sup>7</sup> jtk/(cm<sup>3</sup>) i dla *C. albicans* równej 13·10<sup>5</sup> jtk/(cm<sup>3</sup>). Próbką kontrolną był filtr membranowy firmy Whatman (Whatman, Wielka Brytania) o średnicy porów 0,45 μm, standardowo używany do filtracji mikrobiologicznej. Wartość mętności nadaw ustalona była tak, aby po przepuszczeniu przez filtr membranowy 20 cm<sup>3</sup> uzyskać wartość 0 w skali McFarlanda. Pomiarzy densytometryczne również wykonywane były każdorazowo w trzech powtórzeniach. Testy realizowano równolegle na dwóch takich samych zestawach filtracyjnych.

Efektem końcowym przeprowadzonych testów było określenie zdolności wytworzonych struktur do procesu filtracji mikrobiologicznej. Skuteczność filtracji obliczano jako redukcja liczby mikroorganizmów w jednostkach logarytmicznych tzn. dziesiętna logarytmiczna redukcja liczby mikroorganizmów (znana również jako redukcja logarytmiczna lub redukcja log), według wzoru:

*Równanie 5 Redukcja logarytmiczna*

$$\log_{10} \left( \frac{N_0}{N} \right)$$

gdzie:  $N_0$  – początkowa liczba mikroorganizmów, liczba mikroorganizmów w nadawie w [jtk/cm<sup>3</sup>],  $N$  – końcowa liczba mikroorganizmów, liczba mikroorganizmów w permeacie w [jtk/cm<sup>3</sup>].

Redukcja liczby mikroorganizmów w jednostkach logarytmicznych pozwala określić, jak wiele rzędów wielkości (logarytmicznie) zmniejszyła się liczba mikroorganizmów w wyniku filtracji.

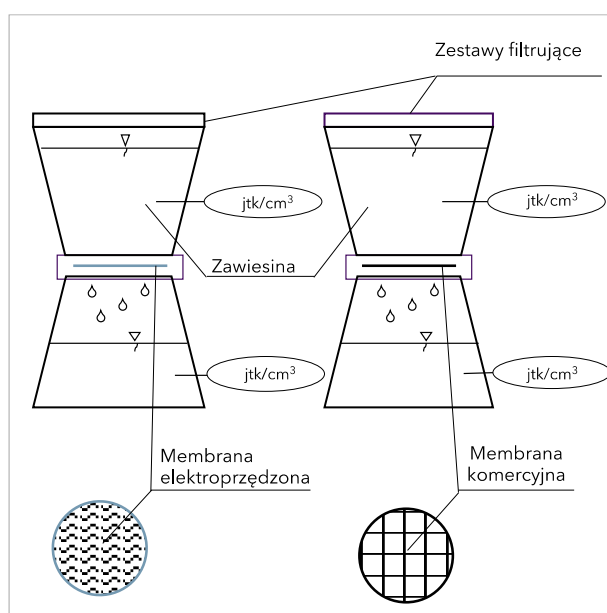
Procentową redukcję zawartości mikroorganizmów w próbce, wyznaczano według wzoru:

Równanie 6 Procentowa redukcja zawartości mikroorganizmów

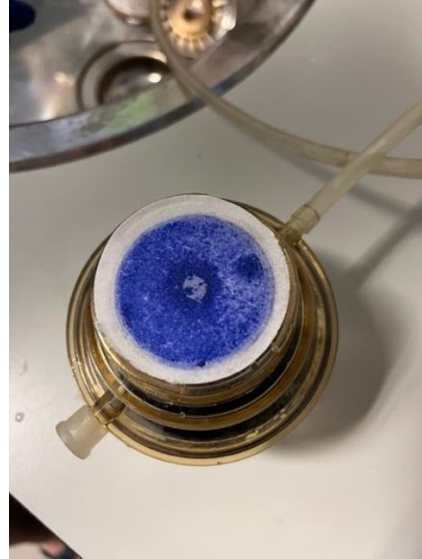
$$R_{\%} = \left( \frac{N_0 - N}{N_0} \right) \cdot 100\%$$

gdzie:  $N_0$  - początkowa liczba mikroorganizmów, liczba mikroorganizmów w nadawie w [jtk/cm<sup>3</sup>],  $N$  - końcowa liczba mikroorganizmów, liczba mikroorganizmów w permeacie w [jtk/cm<sup>3</sup>].

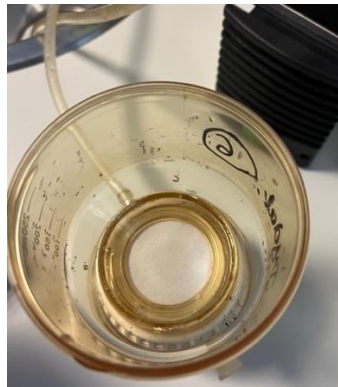
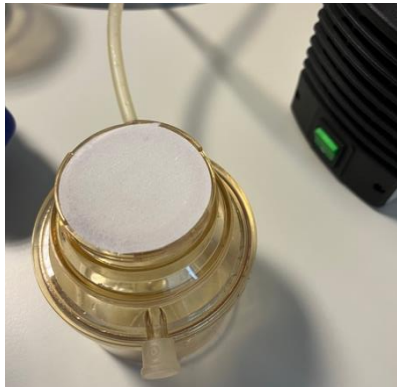
Schemat układu badawczego obrazuje rysunek 54. Przed pomiarem właściwym wykonywano test szczelności i poprawności montażu próbki w układzie obejmujący filtrację sterylnej wody destylowanej z dodatkiem barwnika (rysunek 55).



Rysunek 54 Schemat układu do badania zdolności rozdzielczej zawiesiny mikroorganizmów



Rysunek 55 Test szczelności układu do badania zdolności rozdzielczej zawiesiny mikroorganizmów



Rysunek 56 Test zdolności rozdzielczej zawiesiny mikroorganizmów

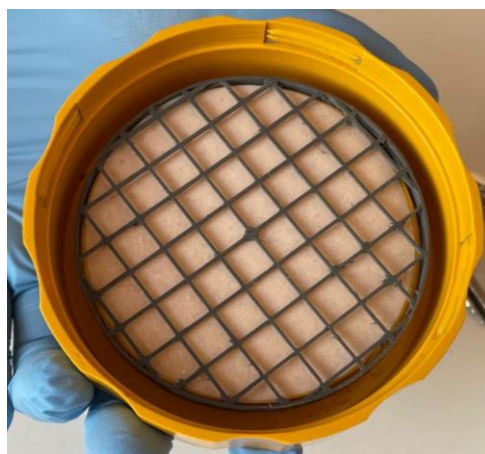
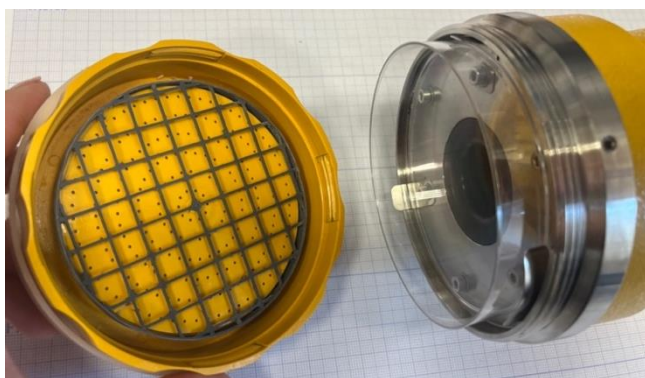
### ***2.5.12. Test zdolności zatrzymywania mikroorganizmów obecnych w powietrzu***

Testy filtracji powietrza przeprowadzono w dwóch opisanych poniżej wariantach:

Test obejmował określenie zdolności zatrzymywania mikroorganizmów obecnych w powietrzu wewnętrznym metodą zderzeniową. Badania wykonane były, w pomieszczeniu laboratoryjnym o kubaturze 60 m<sup>3</sup>, znajdującym się w budynku D-2 Politechniki Wrocławskiej, przy stałej obecności 3 osób, aspiratorem SAS Super DUO 360 (VWR Avantor, Zjednoczone Stany Ameryki). Zasada przeprowadzenia testu: do aspiratora ustawionego każdorazowo na objętość 100 dm<sup>3</sup> wyposażonego w dwa kanały pobierające, zainstalowane zostały dwie szalki Petriego z podłożem agarowym. Testy wykonano w oparciu o metodykę opisaną w pracy [161] z własnymi modyfikacjami.

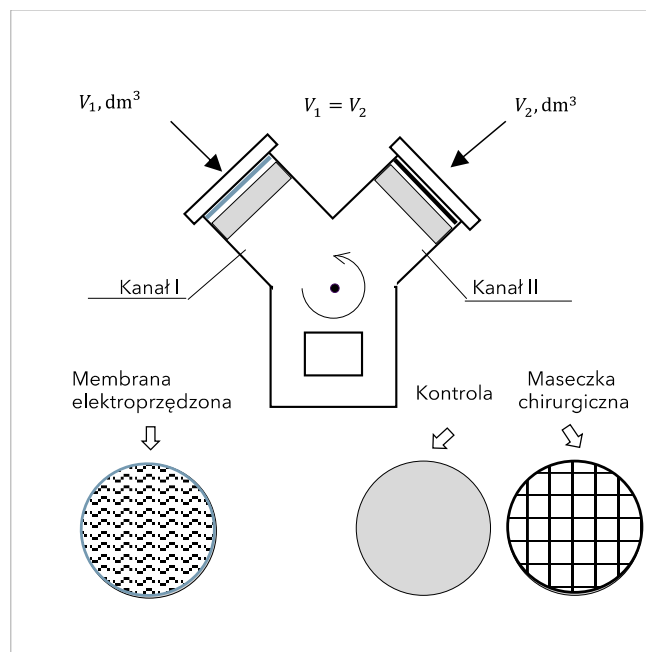
W wariacie I – w kanale numer 1 przed płytką umieszczona została membrana elektroprzędzona, podtrzymywana dedykowanym do testu rusztowaniem (rys. 57) (zapobiegającym przemieszczaniu się struktury ażurowej), natomiast w kanale numer 2 w wariacie I – umieszczono szalkę Petriego z podłożem agarowym pełniącą funkcję próby kontrolnej (tła) z rusztowaniem – w celu zapewnienia tych samych, powtarzalnych warunków. W wariacie II – w kanale numer 2 umieszczona została szalka Petriego z jednorazową maseczką medyczną firmy OPHARM (również z rusztowaniem – w celu zapewnienia tych samych, powtarzalnych warunków).

Zastosowanie do testu standardowej maseczki chirurgicznej miało na celu porównanie skuteczności badanych struktur z membranami komercyjnie stosowanymi do separacji mikrobiologicznych zanieczyszczeń powietrza. W kolejnym kroku pobrano próbę powietrza ( $100 \text{ dm}^3$ ) z założeniem uśrednienia poboru poprzez ruch obrotowy aspiratora wokół własnej osi. Następnie, badane struktury i materiał komercyjny (maseczka chirurgiczna), po przepuszczeniu przez nie powietrza, sterylnie umieszczano na podłożu agarowym tak aby uzyskać jak największą powierzchnię styku struktur z medium hodowlanym. Następnie, szalki oraz struktury kierowano do inkubacji trwającej 72 h w temperaturze  $22^\circ\text{C}$  (dla bakterii psychrofilnych) oraz 48 h w temperaturze  $37^\circ\text{C}$  (dla bakterii mezofilnych), a po jej upływie zliczano powstałe na podłożu hodowlanym jednostki tworzące kolonie. Schemat układu badawczego obrazuje rysunek 58. Wszystkie testy wykonywane były w trzech powtórzeniach.



*Rysunek 57 Układ pomiarowy testu filtracji powietrza – kanał aspiratora wraz z dedykowanym do testu rusztowaniem i zamontowanym filtrem elektroprzędzonym*





Rysunek 58 Schemat testu filtracji powietrza

Odczytane po inkubacji wyrosłe na szalkach Petriego jednostki tworzące kolonie przeliczono na jednostki tworzące kolonie obecne w  $m^3$  powietrza według wzoru:

Równanie 7 Jednostki tworzące kolonie w objętości powietrza

$$JTK = \frac{Pr \cdot 1000}{V}$$

gdzie: **Pr** – prawdopodobna ilość mikroorganizmów (w metodzie zderzeniowej do korekcji wyniku, wprowadzono poprawkę według wzoru Feller [162]), **V** – objętość powietrza, do testu każdorazowo pobierano  $100 \text{ dm}^3$ .

Efektem końcowym przeprowadzonych testów było określenie zdolności wytworzonych struktur do procesu filtracji mikrobiologicznej powietrza. Skuteczność filtracji obliczana była jako redukcja ogólnej liczby bakterii mezofilnych i psychofilnych w jednostkach logarytmicznych tzn. dziesiętna logarytmiczna redukcja liczby mikroorganizmów (znana również jako redukcja logarytmiczna lub redukcja log), wyznaczana podobnie jak w przypadku testu zdolności rozdzielczej struktur włóknistych względem zawiesiny mikroorganizmów według wzoru (5) gdzie:  $N_0$  – początkowa liczba bakterii mezofilnych/psychofilnych, liczba bakterii mezofilnych/psychofilnych w kontroli w  $[jtk/m^3]$ ,  $N$  – końcowa liczba bakterii mezofilnych/psychofilnych, liczba bakterii mezofilnych/psychofilnych w próbce badanej w  $[jtk/m^3]$ .

Redukcję mikroorganizmów (bakterii mezofilnych/psychrofilnych) w procentach, wyznaczono według wzoru (6) gdzie:  $N_0$  – początkowa liczba bakterii mezofilnych/psychrofilnych, liczba bakterii mezofilnych/psychrofilnych w [jtk/m<sup>3</sup>],  $N$  – końcowa liczba bakterii mezofilnych/psychrofilnych,  $v$  liczba bakterii mezofilnych/psychrofilnych w [jtk/m<sup>3</sup>].

### ***2.5.13. Test oceny zdolności biologicznego rozkładu struktur azurowych metodą OxiTop.***

Z wytworzonych materiałów (PLA 3052D) wybrano trzy, które po rozdrobnieniu, naważono i skierowano do testów biologicznego rozkładu metodą OxiTop (próbę każdego z trzech wybranych materiałów wykonywano w trzech powtórzeniach). System ten pozwala na pomiar zapotrzebowania na tlen (BOD – Biochemical Oxygen Demand) niezbędnego do aerobowego rozkładu biologicznego materiałów polimerowych. Test wykonywano w dwóch wariantach.

- Wariant I – w obecności osadu czynnego (rys. 59),
- Wariant II – w obecności mieszanki kompostującej (środowisko glebowe) (rys. 60).

Oznaczanie BZT (biologicznego zapotrzebowania na tlen) metodą manometryczną wykonuje się za pomocą tzw. aparatów do BZT, gdzie parametrem mierzonym i rejestrowanym jest zmiana ciśnienia w butelce, będąca bezpośrednią miarą zapotrzebowania próby na tlen. W naczyniach testowych umieszczano odpowiednio po 100 cm<sup>3</sup> osadu czynnego (Wariant I) oraz po 100 g mieszanki kompostującej (Wariant II) a następnie dodawano rozdrobniony materiał elektroprzędzony o masie około 0,5 g a do specjalnie umieszczonego koszyczka przymocowanego do korka wkładano po trzy tabletki KOH. Przygotowano również próby kontrolne (+) z obecnością glukozy (osad czynny) oraz celulozy (mieszanka kompostująca) oraz (-) bez obecności badanej substancji (niezbędne do oceny naturalnego tła procesu biodegradacji), aby ocenić rzeczywisty stopień biodegradacji PLA. Przygotowane, zgodnie z wyżej opisaną procedurą, naczynia zakręcane korkami i umieszczano na mieszadle magnetycznym (osad czynny) na czas 28 dni, (mieszanka kompostująca) na czas 72 dni. Po zakończeniu testu, na podstawie zużycia O<sub>2</sub> i produkcji CO<sub>2</sub> obliczono wskaźnik biodegradacji, wyrażany jako procent rozkładu materiału w stosunku do jego masy początkowej.



Rysunek 59 Próby w obecności osadu czynnego



Rysunek 60 Próby z mieszkanką kompostującą

### 3 Analiza wyników

#### 3.1. Średnia masa cząsteczkowa granulatu oraz struktur

Różnica zmierzonych wartości średniej masy cząsteczkowej granulatu pierwotnego (dostarczonego przez producenta, pobranego z worka bez ingerencji np. suszenia) i struktury wykonanej w procesie elektroprzędzenia z roztworu wynosi jedynie ok. 15 000 Da, co stanowi ok. 10% wartości zmierzonej dla granulatu. Na podstawie uzyskanych danych można stwierdzić, że proces elektroprzędzenia wpływa nieznacznie (w porównaniu do innych, standardowych metod przetwórczych takich jak np. wtryskiwanie, gdzie spadek średniej masy cząsteczkowej waha się od 4 do 18% w zależności od stosowanej temperatury i cyklu [163], wytłaczanie, gdzie, spadek średniej masy cząsteczkowej waha się od 5 do 20% w zależności od stosowanej temperatury i prędkości ślimaka [164]) na skrócenie łańcucha polimerowego. Należy zauważyć również, że dane literaturowe dla granulatu polilaktydu PLA 3052D znacząco odbiegają od wartości otrzymanych na podstawie analizy wykonanej metodą chromatografii

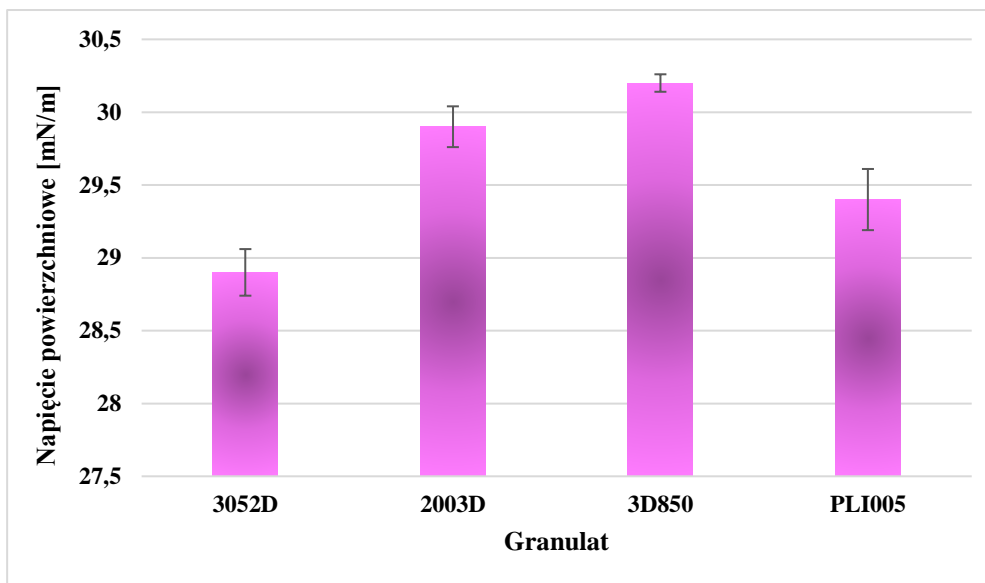
żelowej (tabela 5). Różnica między wartościami wynosi ok. 25 000 Da. Różnica ta może wynikać z zastosowania odmiennych metod pomiarowych lub właściwości materiału dostarczonego przez producenta zmienionych na skutek obróbki wstępnej w laboratorium (suszenie, przechowywanie przed pomiarem).

*Tabela 5 Zestawienie wartości średniej masy cząsteczkowej dla granulatów PLA*

<b>PLA 3052D</b>	
Średnia masa cząsteczkowa dla granulatu PLA 3052D – dane literaturowe	<i>180 000 Da</i>
Średnia masa cząsteczkowa dla granulatu PLA 3052D	<i>155 721 Da</i>
Średnia masa struktury z PLA 3052D	<i>140 677 Da</i>
<b>Pozostałe granulaty</b>	
Średnia masa cząsteczkowa dla granulatu PLA 2003D	<i>139 136 Da</i>
Średnia masa cząsteczkowa dla granulatu PLA 3D850	<i>174 848 Da</i>
Średnia masa cząsteczkowa dla granulatu PLI 005	<i>99 024 Da</i>

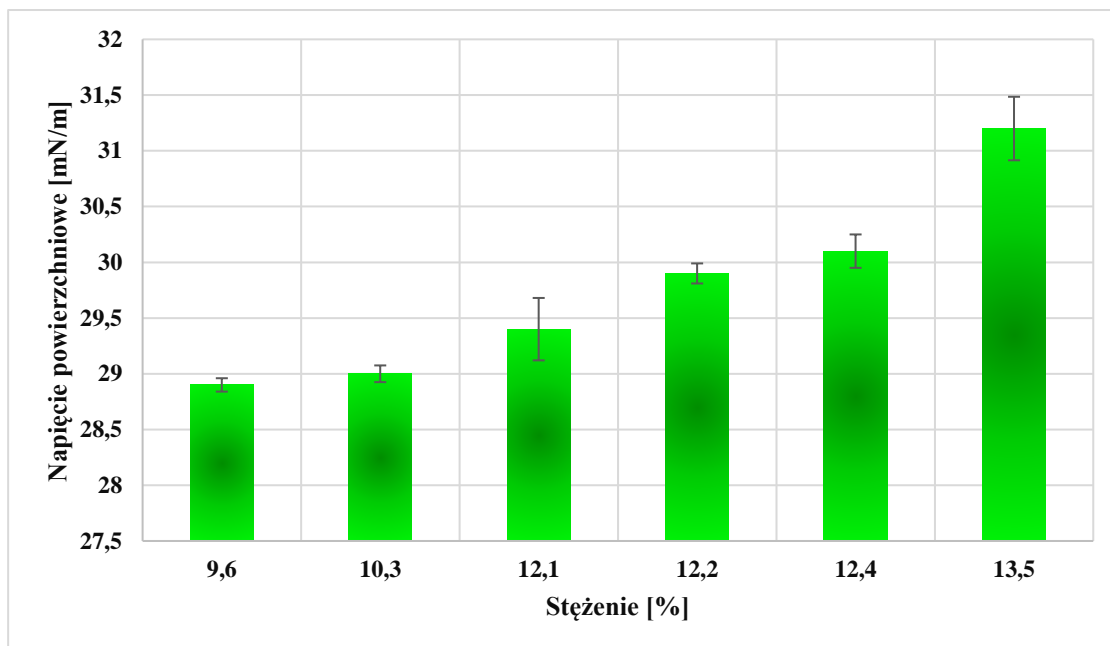
### ***3.2. Napięcie powierzchniowe roztworu***

Wykorzystanie układu jednorozpuszczalnikowego (chloroform) do przygotowania wszystkich roztworów polimerowych pozwoliło na określenie wpływu mas cząsteczkowych oraz dodatków procesowych na uzyskane wartości napięcia powierzchniowego parametru. Na poniższym rysunku przedstawiono wartości napięcia powierzchniowego roztworów wszystkich badanych granulatów dla roztworów o stężeniu 9,6% wykorzystywanych podczas prac nad rozprawą.



Rysunek 61 Zależność napięcia powierzchniowego od rodzaju granulatu dla roztworów o stężeniu 9,6%

Jak można zauważyć (rys. 61) roztworem charakteryzującym się najwyższą wartością napięcia powierzchniowego jest ten oparty na granulacie 3D850 (30,2 mN/m), co koreluje z najwyższą masą cząsteczkową łańcuchów polimerowych. Kolejną najwyższą wartością napięcia powierzchniowego charakteryzował się roztwór oparty na granulacie 2003D (29,9 mN/m). PLI 005 charakteryzował się trzecim najwyższym wynikiem napięcia powierzchniowego (29,4 mN/m). Granulat ten charakteryzował się stosunkowo niską masą cząsteczkową w porównaniu do dwóch omawianych wcześniej materiałów, co pozwala zakładać, że na uzyskany wynik wpływ miały inne czynniki niż długość łańcuchów polimerowych. Roztworem o najniższej wartości napięcia powierzchniowego był ten oparty na granulacie PLA 3052D (28,9 mN/m). Korelacja napięcia powierzchniowego w funkcji stężenia pozwoliła na weryfikację poprawnego przygotowania roztworów (autoweryfikacja). Zgodnie z założeniem otrzymana zależność powinna opisywać funkcja rosnąca, a wszelkie odstępstwa wskazują na niedokładność w procesie przygotowawczym. Przykładowy przebieg przedstawiono na rysunku 62.

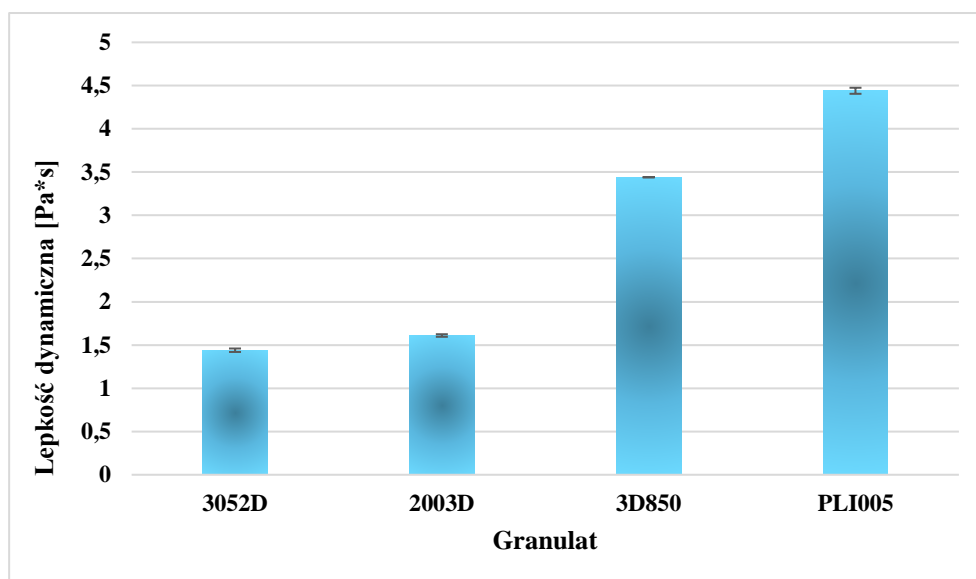


Rysunek 62 Wartości napięcia powierzchniowego w zależności od stężenia dla roztworów PLA 3052D

Jak można zauważyć tendencja wzrostowa jest obecna w całym przebiegu stężeń. Przyrosty nie są znaczące i wynoszą mniej niż 1%. Wyjątek stanowi przejście między stężeniem 10,3% a 12,4% gdzie wartość przyrostu wynosi ok 5% jednak wynika to z większego przejścia między stężeniami.

### 3.3. *Lepkość dynamiczna roztworu*

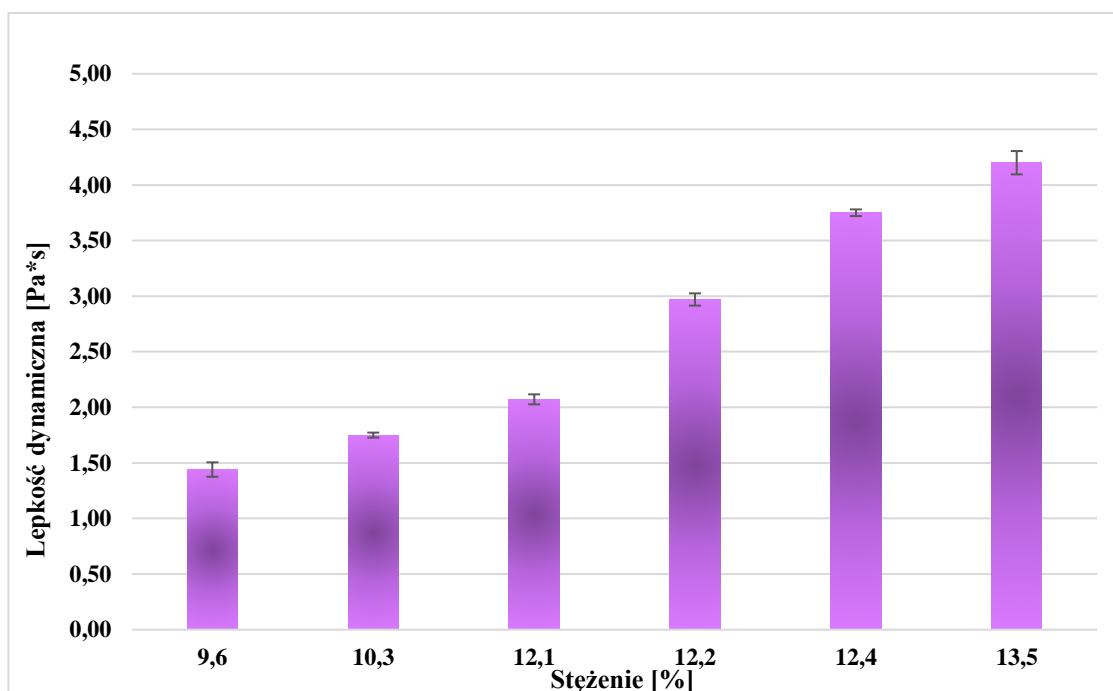
Drugim charakteryzowanym parametrem roztworów polimerowych wykorzystywanych w badaniach była lepkość dynamiczna. Na rysunku 63 przedstawiono zmierzone wartości lepkości dynamicznej dla wszystkich roztworów polimerowych granulatów o stężeniu 9,6%.



Rysunek 63 Wykres przedstawiający wartości lepkości dynamicznej roztworów polimerowych o stężeniu 9,6%

Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że mimo tego że granulatory składają się z tego samego polimeru to charakteryzują się znacznymi rozbieżnościami pod kątem zmierzonej lepkości dynamicznej, co bezpośrednio jest wynikiem różnic w masach cząsteczkowych tych surowców. W zależności od zastosowanego granulatu roztwory te charakteryzowały się lepkością dynamiczną w zakresie od 0,4437 Pa·s (PLI 005) do 3,440 Pa·s (3D850). Najniższe wartości zmierzonej lepkości dynamicznej odnotowano dla PLI 005, które charakteryzowały się również najniższymi masami cząsteczkowymi ze wszystkich granulatów, kolejno 80 618 Da i 99 024 Da. Po drugiej stronie spektrum znajduje się granulat PLA 3D850 o masie cząsteczkowej 174 848 Da i lepkości 3,440 Pa·s.

Bardzo zbliżone wyniki zmierzono dla PLA 2003D (1,6140 Pa·s) i 3052D (1,4365 Pa·s). Co ciekawe w przypadku tych granulatów zaobserwowano odwrotną tendencję niż w przypadku pozostałych materiałów. Zmierzona wartość lepkości była o około 11% większa w przypadku PLA 2003D niż 3052D przy jednocześnie niższej masie cząsteczkowej drugiego surowca. Wpływ na taki wynik mogą mieć inne czynniki takie jak np. poziom rozgałęzienia łańcuchów polimerowych lub zastosowane dodatki wspomagające przetwórstwo.



Rysunek 64 Wartości lepkości dynamicznej dla różnych stężeń roztworów PLA 3052D

Podobnie jak w przypadku napięcia powierzchniowego zbadano w jaki sposób rośnie wartość lepkości dynamicznej w szeregu stężeń roztworów opartych na PLA 3052D (rys. 64). Jak można zauważyć wzrost jest znacznie wyższy a krańcowe wartości różnią się od siebie o ponad 65% (1,437 do 4,196 Pa·s). Największa przeskok jest widoczny między stężeniem 10,3% a 12,4% gdzie różnica w zmierzonych wartościach sięga 55% (1,747/3,750 Pa·s). Tak duża różnica lepkości może wymuszać jej kompensację poprzez korektę parametrów procesowych, ale również realnie wpływa na morfologię wywarzanych struktur włóknistych (np. średnia średnica włókien oraz stopień homogeniczności).

### **3.4. Analiza struktur pod mikroskopem SEM**

Otrzymane w wyniku prac struktury elektroprzędzone poddano analizie morfologicznej z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), następnie otrzymane dane uporządkowano w macierze tak, aby wskazać wszystkie możliwe korelacje parametrów i ich wpływ na otrzymaną morfologię materiałów.

#### **3.4.1. Charakterystyka układu – Wpływ zmiany stężenia roztworu i potencjału elektrycznego na morfologię struktur**



Analizując wpływ zmian właściwości roztworów powiązany ze wzrostem stężenia polimeru postanowiono określić jego wpływ na morfologię struktur elektroprzędzonych przy jednoczesnej zmianie przyłożonego potencjału elektrycznego. Jak można zauważyć na rysunku 83 (załącznik do pracy) struktury wytwarzane w procesie elektroprzędzenia z roztworów o różnych stężeniach charakteryzują się odmienną morfologią w zależności od zawartości polimeru. Analiza wartości średnich średnic (ssw) wskazuje, że korzystnym z punktu procesu jest prowadzenie go wykorzystując stężenia o niższych wartościach w szczególności 9,6%. W przypadku tego stężenia zaobserwowano najczęstsze występowanie najmniejszych średnic w danym szeregu. Najprawdopodobniej jest to powiązane z wartościami lepkości dynamicznej oraz napięcia powierzchniowego (1436,5 Pa·s oraz 29,3 mN/m), które były najniższe w porównaniu do reszty wykorzystywanych stężeń. Pozwoliło to w sposób najbardziej efektywny rozciągać i pocieniać formujące się włókno polimerowe. Jednocześnie ze względu na wysokie zagęszczenie pomiarów pod kątem przyłożonego potencjału elektrycznego można zauważyć przy jakiej wartości wytworzone siły pola elektrycznego zaczynają być niewspółmiernie wysokie do sił lepkosprężystych roztworu polimerowego. Można przyjąć, że dysproporcja zaczyna mieć miejsce od potencjału o wartości 7,0 kV, gdzie na zdjęciu SEM pojawia pojedyncze wrzeciono i włókno o stosunkowo większej średnicy w porównaniu do pozostałych. Analizując zdjęcia kolejnych próbek (wertykalnie) można zauważyć, że udział tego typu defektów rośnie wraz z przyłożonym potencjałem elektrycznym (dla roztworu 9,6%). W przypadku struktur włóknistych utworzonych z roztworu o stężeniu 10,3% oraz 12,2% można zauważyć specyficzną losowość tj. nieproporcjonalnie wysokie średnie średnice włókien w stosunku do innych stężeń. Są one widoczne w szeregach dla potencjałów 7,0; 7,4 oraz 7,5 kV. Jak można zauważyć ich pojawienie łączy przekroczeniem wartości potencjału powodującego deformacje w przypadku stężenia 9,6%. Bardzo ciekawym zagadnieniem są różnice w obliczonych wartościach średnich średnic pomiędzy stężeniami 12,1% oraz 12,4%. Mimo tak małej różnicy występujące różnice w wielkości włókien są znaczące. Jest to doskonale widoczne w np. dla potencjału: 6,5 kV (4,96 mm ± 0,57 mm / 6,20 mm ± 0,57 mm), 7,5 kV (4,87 mm ± 0,21 mm / 7,24 mm ± 0,52 mm) czy 7,8 kV (5,12 mm ± 0,48 mm / 6,67 mm ± 1,05 mm). Jednocześnie występuje między tymi roztworami różnica pomiędzy wartościami potencjału elektrycznego przy których można prowadzić proces elektroprzędzenia. W przypadku roztworu o stężeniu 12,1% maksymalna możliwa wartość przyłożonego potencjału elektrycznego wynosiła 8,0 kV. Ostatni z badanych roztworów o stężeniu 13,5%, mimo najwyższej zawartości polimeru wcale nie charakteryzował się największą średnią średnicą włókien. W wielu przypadkach

była ona porównywalna a nawet mniejsza niż te obliczone dla stężeń z zakresu od 10,3% do 12,4%. Jednocześnie stwierdzono, że struktury wytworzone z tego roztworu charakteryzowały się stosunkowo wysoka stabilnością wymiarową, która rosła wraz z wartością przyłożonego zastosowanego elektrycznego. Dodatkowo zauważono również spadek średniej średnicy włókien wraz z rosnącym potencjałem, której najmniejsza wartość ( $4,54 \text{ mm} \pm 0,22 \text{ mm}$ ) przypada dla potencjał o wartości 8,0 kV, podobnie jak w przypadku roztworu o stężeniu 9,55% ( $4,23 \text{ mm} \pm 0,36 \text{ mm}$ ).

### ***3.4.2. Charakterystyka układu – Wpływ zmian potencjału elektrycznego i odległości kolektora na morfologię struktur***

Analiza morfologiczna uzyskanych struktur elektroprzędzonych pokazuje złożoność zagadnienia jakim jest korelacja poszczególnych parametrów procesowych. Rysunek 84 (załącznik do pracy) ukazuje wpływ zmian zastosowanego potencjału elektrycznego i odległości między końcem igły a kolektorem. Jak można wywnioskować z wytworzonych struktur włóknistych najważniejszym zagadnieniem było dopasowanie tych parametrów pod kątem uzyskania włókien o jak najmniejszej średnicy. Jak opisywano we wcześniejszych rozdziałach pracy głównym parametrem pozwalającym na zmniejszenie średniej średnicy włókien jest wydłużanie czasu elongacji przez wydłużenie odległości na jakim ona następuje, jednak w przypadku omawianych materiałów zależność ta nie zawsze ma miejsce. Tendencję tę można zauważyć w przypadku odległości 21 cm oraz 23 cm. Dodatkowo powszechną zależnością było zwiększenie homogeniczności wytworzonych struktur o czym świadczy zmniejszenie wartości odchylenia standardowego. Najniższe wartości średniej średnicy włókien uzyskano dla trzech najwyższych wartości zastosowanego potencjału elektrycznego o czym świadczy powiązanie tych parametrów. Wartości tych średnic maleją wraz z potencjałem (8,0 kV:  $3,80 \text{ }\mu\text{m} \pm 0,32 \text{ }\mu\text{m}$ , 8,5 kV:  $3,94 \text{ }\mu\text{m} \pm 1,70 \text{ }\mu\text{m}$ , 9,0 kV:  $3,78 \text{ }\mu\text{m} \pm 0,86 \text{ }\mu\text{m}$ ). Parametr ten jest bezpośrednio odpowiedzialny za ilość roztworu poddawaną procesowi elektroprzędzenia. Należy jednak zauważyć, że w trakcie badań wystąpiły odstępstwa od tej zależności pozwalające na uzyskanie struktur włóknistych o niskich wartościach średniej średnicy przy zmniejszonych odległościach między igłą a kolektorem. Pozwala to na stwierdzenie, że dla niemal każdej odległości pozwalającej na całkowite odparowanie rozpuszczalnika ze strugi roztworu można uzyskać efekt pocienienia włókien pod warunkiem dobrania optymalnej wartości przyłożonego potencjału elektrycznego.

W przypadku struktur wykonanych z roztworów o stężeniu 12,4% (rysunek 85 - załącznik do pracy) zaobserwowano zbieżne „zachowania” mimo wyższych wartości średnich średnic w całym badanym spektrum. Różnice te wynikają nie tyle z dobranych parametrów procesowych, ale właściwości roztworów polimerowych. Roztwór bardziej zatężony charakteryzował się znacznie wyższymi wartościami napięcia powierzchniowego oraz lepkości co bezpośrednio wpływa na intensywność z jaką pole elektryczne działa na formujące się włókno oraz proces jego elongacji. Co ciekawe analiza odchyłeń standardowych oraz niska homogeniczność wyników wewnątrz poszczególnych szeregów wskazuje na wysoką niejednorodność w sposobie pocieniania włókien która maleje wraz z rosnącą intensywnością pola elektrycznego. Z tego względu postanowiono zastosować jeszcze wyższe wartości potencjału elektrycznego aż do wartości 20 kV. Zabieg ten pozwolił na zwiększenie homogeniczności wytworzonych struktur z jednoczesnym zmniejszeniem średniej średnicy zbliżając je do tych uzyskanych dla roztworu o stężeniu 9,6%.

### ***3.4.3. Charakterystyka układu – Wpływ zmian odległości (igła-kolektor) i natężenia przepływu roztworu na morfologię struktur***

Kolejnym zestawem parametrów które mają znaczący wpływ na morfologię wytwarzanych struktur elektroprzędzonych jest natężenie przepływu i opisywana już powyżej odległość między końcem igły a kolektorem (rysunek 86 - załącznik do pracy). Korelacja tych parametrów jest ważna, ze względu na równowagę w jakiej muszą pozostawać te dwie zmienne w celu uzyskania struktury włóknistej. Strumień objętościowy poddawany procesowi elektroprzędzenia nie może być zbyt niski ze względu na działające pole elektryczne i możliwość powstawania steroidów oraz defektów, jeśli jego wartość będzie nieproporcjonalnie wysoka w porównaniu do wielkości nadawy. W przypadku gdy natężenie przepływu będzie zbyt wysokie najczęściej dojdzie do zwiększenia średniej średnicy wytwarzanych włókien. Dalsze zwiększanie przepływu może doprowadzić do kapania nadmiarowej ilości roztworu z końca igły powodując przerwy w procesie lub wystąpienie tworów wrzecionowatych. Mogą one również powstawać, gdy dobrana odległość między igłą a kolektorem będzie zbyt mała a struga polimerowa nie zostanie do końca rozciągnięta do postaci włókna. Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że dobrane parametry nie spowodowały powstania deformacji struktury włóknistej. Pierwszą, najbardziej widoczną zależnością jest wzrost średniej średnicy wytwarzanych włókien następująca wraz ze wzrostem

natężenia przepływu. Jest on widoczny w każdym analizowanym szeregu i wynosi około 20%, a końcowa różnica w średniej średnicy włókien pomiędzy natężeniem 0,4 cm<sup>3</sup>/h a 2,0 cm<sup>3</sup>/h jest ponad dwukrotna (3,63 μm ± 0,45 μm i 9,98 μm ± 0,52 μm). Interesującym zjawiskiem jest również wpływ jaki na włókna miała odległość od kolektora. Analiza wyników pozwala na stwierdzenie, że jej wydłużenie powoduje wzrost średniej średnicy włókien we wszystkich szeregach. Tendencja ta jest odwrotna do ogólnie przyjętej teorii, gdzie wydłużenie odległości na jakiej formowane jest włókno powinno spowodować jego pocienienie.

#### ***3.4.4. Charakterystyka układu – Wpływ zmiany potencjału elektrycznego i natężenia przepływu roztworu na morfologię struktur***

Na rysunku 87 (załącznik do pracy) przedstawiono przekrój morfologii struktur włóknistych na którą wpływano poprzez zmiany natężenia przepływu roztworu polimerowego oraz przyłożonego potencjału elektrycznego. Tak szerokie zestawienie populacji wyników pozwala na dokładne określenie sposobu w jaki parametr ten wpływa na uzyskiwane włókna i określenie panujących podczas procesu zależności. Pierwszą z nich w skali całej populacji jest stały wzrost średniej średnicy włókien skorelowany ze zwiększającą się ilością roztworu polimerowego poddawanego procesowi elektroprzędzenia. Potwierdzają to średnie średnice włókien (ssw) dla każdego szeregu. Zestawiając wyniki ze skrajnych zakresów przepływów można zauważyć, że następuje między nimi niemal 4 krotna różnica w wielkości (3,36 μm ± 0,55 μm do 12,77 μm ± 0,69 μm). Jeśli porównać wyniki pomiędzy poszczególnymi seriami można stwierdzić, że uzyskane wartości nadal posiadają tendencję wzrostową, jednak nie aż tak wysoką. Jej dokładne określenie jest utrudnione ze względu na znaczny wpływ przyłożonego potencjału elektrycznego na morfologię wytworzonych struktur. Porównania należy dokonywać tylko w obrębie danego potencjału i zmiennej wartości przepływu, jednak nawet w tym przypadku występują pewne rozbieżności. Można je zaobserwować dla próbek o potencjale 8,0 kV oraz przepływach 0,4 cm<sup>3</sup>/h i 0,6 cm<sup>3</sup>/h. W ich przypadku najprawdopodobniej pole elektryczne działało zbyt intensywnie przez co nastąpiło porywanie zwiększonych ilości roztworu polimerowego, który nie mógł ulec wystarczającej elongacji i pocienieniu czego efektem było powstanie włókien o grubościach 8,37 μm ± 0,88 μm oraz 9,13 μm ± 1,02 μm. Innym przykładem anomalii jest zjawisko pocienienia włókien występujące dla próbek o przepływie 1,5 cm<sup>3</sup>/h oraz 2,0 cm<sup>3</sup>/h oraz potencjale 7,5 kV. W ich przypadku stwierdzono występowanie deformacji struktury włókien oraz charakterystyczne przewężenia świadczące o intensywnie działających

zjawiskach niestabilności pola elektrycznego powodujących częściowe pocienianie. Należy jednak zauważyć, że omawiane próbki są anomaliami w obrębie szeregów, w których występują. W ujęciu całości zwiększenie przyłożonego potencjału elektrycznego prowadzi do zmniejszenia średniej średnicy włókien. Korelując te dwa parametry można stwierdzić, że optymalnym jest prowadzenie procesu elektroprzędzenia jak najniższych natężeniach przepływu z jednoczesnym zastosowaniem maksymalnie wysokiego przyłożonego potencjału elektrycznego.

Wszystkie z powyższych, głównych zależności znalazły potwierdzenie również w przypadku struktur wytworzonych z roztworu o stężeniu 12,4% zestawionych na rysunku 88 (załącznik do pracy). Szczegółowa analiza wyników pozwala na stwierdzenie, że w populacji tej nie występują anomalie w formie losowych zmian średnicy włókien spowodowanych specyficznym zestawieniem natężenia przepływu oraz przyłożonego potencjału. Wynika to najprawdopodobniej ze znacznie wyższej wartości lepkości dynamicznej, która zapobiega nierównomiernemu działaniu pola elektrycznego na formujące się włókno. Analiza wartości średnich średnic pozwoliła stwierdzić, że prowadzenie procesu z wykorzystaniem roztworu o wyższym stężeniu prowadzi do uzyskania włókien o większych średnicach. Co ciekawe tendencja ta nie jest stała i zwiększa się wraz ze wzrostem natężenia przepływu oraz przyłożonym potencjałem elektrycznym.

#### ***3.4.5. Charakterystyka układu – Wpływ zmiany średnicy wewnętrznej igły na morfologię struktur***

Jak można zaobserwować na rysunku 89 (załącznik do pracy) użycie igieł o najmniejszych możliwych średnicach nie jest warunkiem koniecznym by osiągnąć efekt pocienienia włókien. Faktem jest, że wykorzystanie igły o średnicy 0,33 mm pozwoliło na otrzymanie najmniejszych średnich średnic włókien w całym szeregu (poniżej 4,0  $\mu\text{m}$ ) a struktury wytworzone z użyciem igieł z przeciwnego krańca spektrum o największych średnicach (0,84 mm i 1,19 mm) charakteryzowały się największymi rozmiarami, co pozwala na stwierdzenie, że teoria potwierdza się w przypadku warunków brzegowych, gdzie występuje znaczna różnica w rozmiarach igieł. Odstępstwa od teorii można zauważyć w przypadku igieł o zbliżonych średnicach. Doskonałym przykładem są struktury uzyskane za pomocą igły o średnicy 0,80 mm. Szereg ten jest drugim charakteryzującym się najniższymi wartościami zaraz po tych uzyskanych dla igły 0,33 mm. Co ciekawe wyniki uzyskane dla igły o średnicy 0,60 mm wcale nie są niższe od tych zmierzonych dla 0,84 mm. Warty omówienia zagadnieniem

jest również fakt, dla której igły odnotowano najniższą średnią średnicę włókien ( $3,32 \mu\text{m} \pm 1,01 \mu\text{m}$ ). Ta nie występowała ani w przypadku igły 0,33 ani też 0,51 mm tylko 0,71 mm. Pokazuje to konieczność dokładnej korelacji parametrów procesowych takich jak np. odległość i przyłożony potencjał elektryczny a dopiero w późniejszym etapie dobór odpowiedniej igły.

Zastosowanie roztworu o wyższym stężeniu 12,4% i tych samych parametrów procesowych (rysunek 90 - załącznik do pracy) prowadziło do odmiennych obserwacji i wniosków. Należy w tym miejscu zauważyć, że konieczne było zwiększenie zakresu przyłożonego napięcia w celu prowadzenia procesu. Było to konieczne ze względu na odmienne właściwości roztworu w porównaniu do opisywanego powyżej stężenia 9,6%. W omawianym przypadku nie zaobserwowano tak wyraźniej zależności oraz powiązania średniej średnicy włókien z wielkością igły. W każdym z badanych szeregów można zauważyć, że głównym czynnikiem odpowiedzialnym za proces pocieniania włókien był wzrost przyłożonego potencjału elektrycznego. Parametr ten powodował wzmożone oddziaływanie pola elektrycznego i jego niestabilność na formujące się włókno poprzez bardziej efektywną elongację. Zależność ta, jest powtarzalna dla niemal wszystkich próbek z wyjątkiem tych z szeregu odpowiadającemu igle o największej średnicy. Z tego powodu można wnioskować, że średnica igły jest czynnikiem o marginalnym znaczeniu dla roztworów bardziej zatężonych o wyższych lepkościach, gdzie ważniejsze są właściwości roztworu poddawane procesowi elektroprzędzenia niż średnica kapilary, z której roztwór się wydobywa. Jest ona jednak ważna z innego powodu. Jak można zauważyć w przypadku igieł o średnicach 0,84 mm i 1,19 mm prowadzenie procesu było możliwe dopiero od potencjału elektrycznego wynoszącego 9,5 oraz 15 kV. Wiąże się to z powierzchnią wydobywającej się kropli roztworu powierzchniowego. Im jest ona większa, tym wyższa będzie wartość siły elektromotorycznej wymaganej do jej rozciągnięcia i wyciągnięcia strugi polimerowej (napięcie powierzchniowe < potencjał elektryczny).

#### ***3.4.6. Charakterystyka układu – Wpływ zmiany średnicy wewnętrznej i długości igły (stosunek L/D) na morfologię struktur***

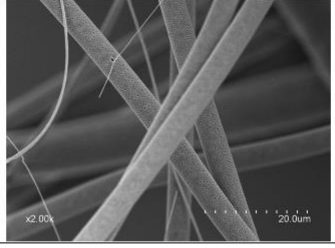
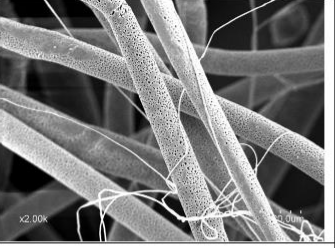
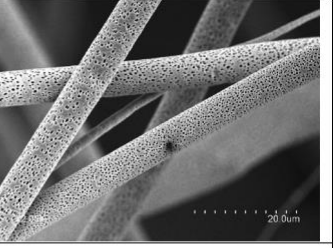
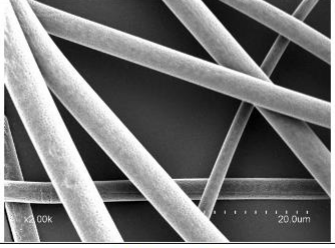
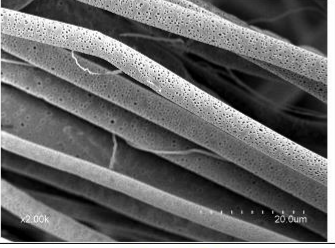
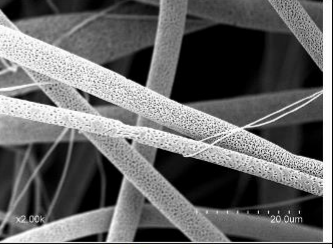
Znacznie rzadziej omawianym zagadnieniem, w przeciwieństwie do zmian średnicy wewnętrznej wykorzystywanej do procesu elektroprzędzenia igły jest problematyka długości oraz materiału z jakiego została wykonana. W trakcie badań używano różnego typu igieł, co pozwoliło na ocenę ich wpływu na wytwarzaną morfologię. Rysunek 91 (załącznik do pracy)

przedstawia materiały wytworzone za pomocą igieł wykonanych w całości z metalu (0,80x45 mm) oraz z obudową tworzywową (0,84x12,2 mm). Analiza uzyskanych wartości pozwala na stwierdzenie, że znacznie bardziej korzystnym z punktu procesu elektroprzędzenia było wykorzystywanie igieł metalowych. Wiąże się to bezpośrednio z działaniem pola elektrycznego, które zaczyna oddziaływać na roztwór jeszcze w trakcie jego przepływu przez igłę. W przypadku igieł posiadających element gwintowany wykonany z tworzywa sztucznego proces ten jest utrudniony ze względu na dodatkowy element izolujący ją od iniektora oraz krótszą długość grota. To właśnie już w tym odcinku następuje wstępna polaryzacja roztworu i orientacja łańcuchów polimerowych, które mogą w sposób bardziej efektywny ulegać elongacji na zakładanej odległości przez co wykorzystywanie dłuższych igieł pozwala na prowadzenie procesu w znacznie bardziej efektywny sposób. Jest to zjawisko korzystne biorąc pod uwagę roztwory o niskim przewodnictwie elektrycznym do których badany układ należy.

Wykorzystanie roztworu o stężeniu 12,4% (rysunek 92 - załącznik do pracy) pozwoliło na uzyskanie tożsamyh wniosków. Dodatkowo zastosowanie dłuższej, metalowej igły pozwoliło na prowadzenie procesu elektroprzędzenia przy niższych wartościach potencjału elektrycznego niż w przypadku igieł z obudową tworzywową. Stosując je, prowadzenie procesu było możliwe dopiero od wartości 9,5 kV, jednocześnie analiza ich morfologii pokazuje, że w strukturze włóknistej występowały deformacje w postaci wrzecion, które nie występują w przypadku użycia igły metalowej.

#### ***3.4.7. Charakterystyka układu – Wpływ zmiany wilgotności względnej na morfologię struktur***

W trakcie badań nad strukturami włóknistymi z PLA, mimo braku higrostatu i termostatu w komorze procesowej urządzenia LE-10 oraz higrostatu w komorze LE-500, dzięki zgromadzonej znacznej ilości danych możliwe było przeprowadzenie analizy wpływu temperatury i wilgotności powietrza na porowatość wytworzonych włókien.

9,6% 23 cm 0,8 cm <sup>3</sup> /h i. 0,80x45mm	30°C 25% RH	25°C 39% RH – 42% RH	25°C 54% RH – 58% RH
7,0 kV			
	ssw 4,67 μm ± 2,31 μm ssp 0,16 μm ± 0,02 μm	ssw 5,55 μm ± 2,32 μm ssp 0,29 μm ± 0,06 μm	ssw 7,20 μm ± 3,20 μm ssp 0,41 μm ± 0,05 μm
12,4% 23 cm 1,2 cm <sup>3</sup> /h i. 0,80x45mm	30°C – 33°C 25% RH – 28% RH	25°C 39% RH – 42% RH	25°C 54% RH – 58% RH
15,0 kV			
	ssw 4,12 μm ± 2,34 μm ssp 0,13 μm ± 0,02 μm	ssw 5,57 μm ± 1,64 μm ssp 0,27 μm ± 0,05 μm	ssw 7,22 μm ± 5,35 μm ssp 0,24 μm ± 0,06 μm

Rysunek 65 Porównanie struktur (zmiana wilgotności)

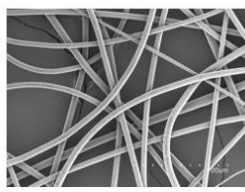
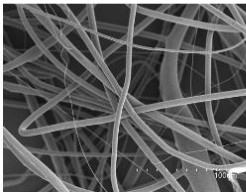
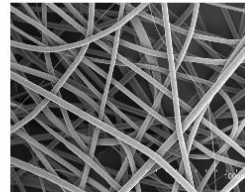
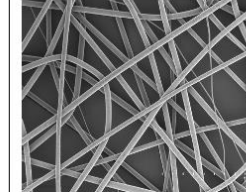
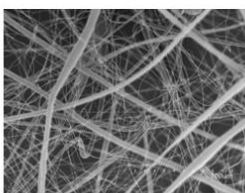
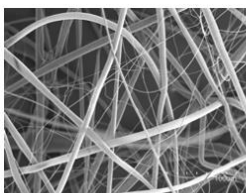
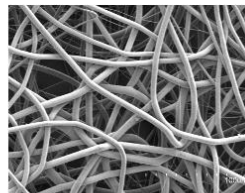
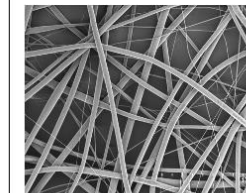
Zbadano zatem wpływ tego parametru (wilgotność względna) poprzez wytworzenie struktur włóknistych w warunkach kontrolowanych. W tym celu proces elektroprzędzenia został przeprowadzony w komorze klimatycznej w trzech powtórzeniach, gdzie jedynymi zmiennymi były warunki otoczenia oraz przyłożone napięcie w zależności od stężenia wykorzystywanego roztworu. Uzyskane wyniki zestawione na rysunku 65 wskazują, że zmiana wilgotności względnej nie wpływała jedynie na porowatość, ale również na morfologię w ujęciu całości. Wraz z rosnącą wilgotnością zwiększała się średnia średnica porów jak i również średnica włókien. Zależność tę zaobserwowano dla dwóch badanych stężeń roztworów polimerowych 9,6% oraz 12,4%. Można przyjąć, że każdy wzrost wilgotności powodował zwiększenie średniej średnicy włókien o około 25% niezależnie od zastosowanego stężenia roztworu. Dodatkowo przekroczenie wartości 50% RH spowodowało zwiększenie niejednorodności struktury o czym świadczy najwyższe odchylenie standardowe w całym szeregu. Co ciekawe, w przeciwieństwie do wilgotności wzrost temperatury otoczenia o 15% spowodował spadek średniej średnicy włókien w porównaniu do pozostałych wyników.

Średnia średnica porów próbek dla obu szeregów wzrastała wraz ze wzrostem parametru wilgotności. Jednocześnie należy zwrócić uwagę na fakt, że mimo zmiany temperatury



i wilgotności względnej w układzie średnie średnice porów dla opisywanych materiałów pozostają zbliżone, wyjątek stanowi próbka 9,6% wytworzona przy parametrach: 25°C i 54-58% RH charakteryzuje się ona najwyższą wartością średniej średnicy porów wynoszącą 0,41  $\mu\text{m}$ .

### 3.4.8. Charakterystyka układu – porównanie struktur przędzonych na różnych urządzeniach

12,4% 0,80x45mm x500	15,0 kV	20,0 kV	20,0 kV	15,0 kV
	<b>1A</b>	<b>2A</b>	<b>3A</b>	<b>4A</b>
				
	23cm 1,2ml/h 22,17°C/22,03°C 44,22%/43,78% ssw 6,10 $\mu\text{m} \pm 1,39 \mu\text{m}$ ssp 0,14 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	23cm 1,2 ml/h 22,22°C/22,31°C 43,12%/42,64% ssw 7,23 $\mu\text{m} \pm 5,48 \mu\text{m}$ ssp 0,21 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$	19cm 1,0 ml/h 22,23°C/22,31°C 42,50%/42,52% ssw 4,78 $\mu\text{m} \pm 2,10 \mu\text{m}$ ssp 0,20 $\mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$	19cm 1,0 ml/h 22,29°C/22,37°C 41,29%/40,46% ssw 4,71 $\mu\text{m} \pm 1,68 \mu\text{m}$ ssp 0,22 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$
	<b>1B</b>	<b>2B</b>	<b>3B</b>	<b>4B</b>
				
	23cm 1,2 ml/h 20,5°C/21,0°C 62%/62% ssw 2,78 $\mu\text{m} \pm 3,16 \mu\text{m}$ ssp 0,16 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$	23cm 1,2 ml/h 21,3°C/21,7°C 61%/61% ssw 4,07 $\mu\text{m} \pm 3,16 \mu\text{m}$ ssp 0,20 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$	19cm 1,0 ml/h 22,1°C/22,5°C 58%/57% ssw 4,29 $\mu\text{m} \pm 2,37 \mu\text{m}$ ssp 0,22 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$	19cm 1,0ml/h 22,8°C/23,4°C 56%/55% ssw 3,52 $\mu\text{m} \pm 2,32 \mu\text{m}$ ssp 0,23 $\mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}$

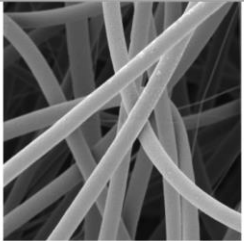
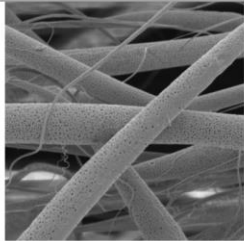
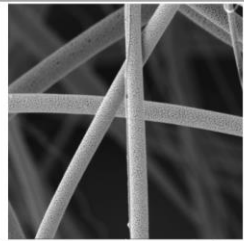
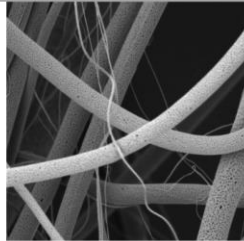
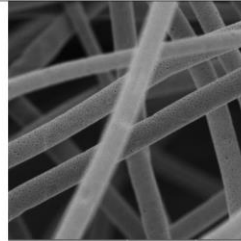
Rysunek 66 Porównanie struktur LE-10 (układ horyzontalny) vs LE-500 (układ wertykalny)

Korzystając z możliwości pracy na dwóch urządzeniach do procesu elektroprzędzenia pracujących w różnych osiach (LE-500 położenie wertykalnie, LE-10 położenie horyzontalnie) równocześnie, postanowiono sprawdzić czy zmiana osi układu procesowego ma bezpośredni wpływ na końcową morfologię otrzymywanych materiałów. Test wykonano jednocześnie na obu urządzeniach wykorzystując ten sam roztwór polimerowy. Analiza zdjęć SEM wykazała, że uzyskane struktury włókniste różnią się od siebie mimo zastosowania tożsamy parametrów procesowych. Przedstawione na rysunku 66 szeregi A oraz B charakteryzują się znacząco rozbieżnymi wartościami średniej średnicy włókien. Porównanie wartości

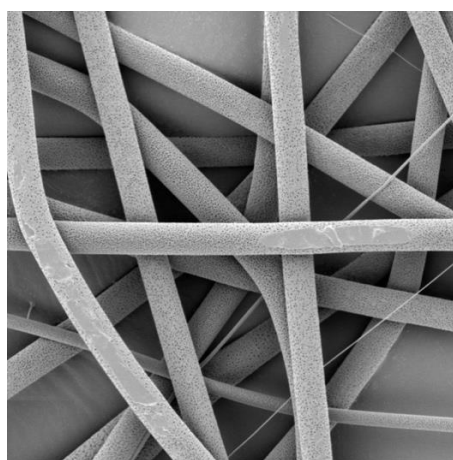
wskazuje, że prowadzenie procesu elektroprzędzenia jest znacznie korzystniejsze w układzie horyzontalnym (LE-10) niż wertykalnym (LE-500). Różnica pomiędzy obliczonymi wartościami dla przedstawionych szeregów wynosiła od 12 do ponad 55%. Różnica ta jest spowodowana występowaniem sieci włókien o bardzo małej średnicy, która występowała w stosunkowo dużym zagęszczeniu w układzie horyzontalnym, gdzie w wertykalnym występowały one jedynie sporadycznie (obecność artefaktów – poniżej 5% na badanym obszarze). Wskazują na to również wielkości obliczonych odchyłeń standardowych, które były zauważalnie wyższe w układzie horyzontalnym. Jednocześnie średnie średnice porów dla wszystkich badanych struktur oscylowały w granicy 0,20  $\mu\text{m}$ , wyjątek stanowiła próbka 1A dla której odnotowano najniższą wartość średniej średnicy porów: 0,14  $\mu\text{m}$  (wytworzona na urządzeniu LE-500).

### ***3.5. Porowatość materiałów metodą bezpośrednią – mikroskopia SEM***

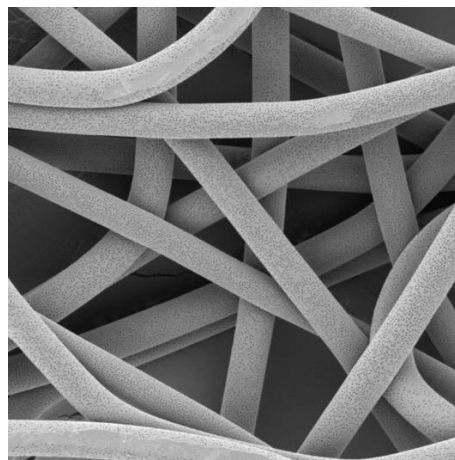
Porowatość struktur elektroprzędzonych jest cechą kluczową, która determinuje ich właściwości mechaniczne, przepuszczalność, a także potencjalne zastosowania. W przedstawionych strukturach elektroprzędzonych poli(kwasu mlekowego) dominują mikropory o jednorodnym rozkładzie. Wpływ na porowatość układu mogą mieć takie parametry jak: stężenie polimeru (wyższe stężenie roztworu sprzyja tworzeniu włókien o większych średnicach, co może zmniejszyć porowatość, natomiast niskie stężenie PLA sprzyja tworzeniu się większej ilości porów) (rys. 70 i 71) oraz zastosowany potencjał (wyższe napięcie i wynikająca z tego wyższa dynamika porywania roztworu polimerowego, skorelowana z intensyfikacją procesów elongacji mogą prowadzić do tworzenia się włókien cienkich i zwiększonej porowatości (rys. 72), natomiast zastosowanie niższego potencjału elektrycznego i wynikającą z tego niższą dynamikę procesu pocieniania może sprzyjać formowaniu porów o większych średnicach).

				
9,6% 28cm 6,6kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 50% i. 0.80x45mm powiększenie 4kx	10,3% 28cm 6,6kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 66% i. 0.80x45mm powiększenie 4kx	12,1% 28 cm 6,6kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23/23°C 70/70% i. 0.80x45mm powiększenie 4kx	12,2% 28 cm 6,6kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23/23°C 70/70% i. 0.80x45mm powiększenie 4kx	12,4% 28cm 6,6kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 50% i. 0.80x45mm powiększenie 4kx
ssw 5,00 μm ± 0,21 μm ssp – μm	ssw 6,35 μm ± 1,26 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm	ssw 6,46 μm ± 0,73 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm	ssw 6,13 μm ± 0,61 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm	ssw 6,64 μm ± 0,62 μm ssp 0,31 μm ± 0,01 μm

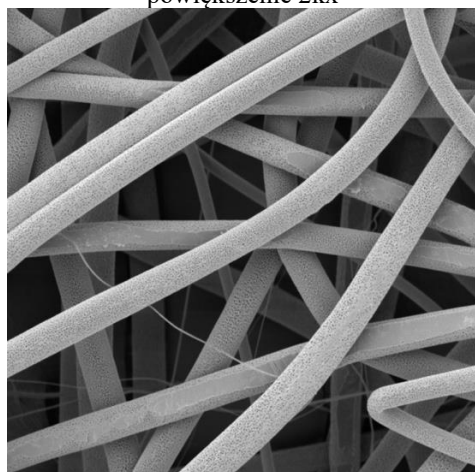
Rysunek 67 Wpływ stężenia roztworu na średnią średnicę włókien



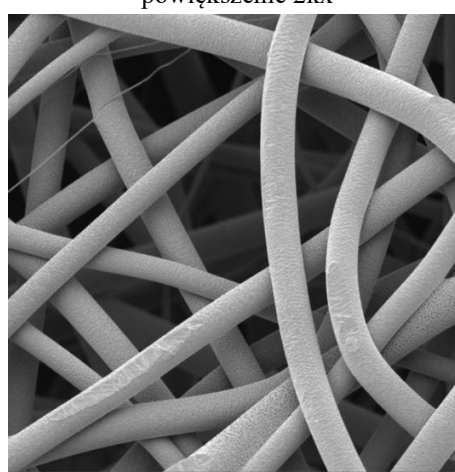
**9,6% 23 cm 15,0 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h**  
22,65°C /22,34°C 44,32%/46,47%  
i. 0,80x45mm  
ssw 9,73 μm ± 0,45 μm  
ssp 0,30 μm ± 0,01 μm  
powiększenie 2kx



**12,4% 23 cm 15,0 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h**  
24,70°C/23,21°C 45,47%/44,86%  
i. 0,80x45mm  
ssw 10,85 μm ± 0,70 μm  
ssp 0,30 μm ± 0,01 μm  
powiększenie 2kx

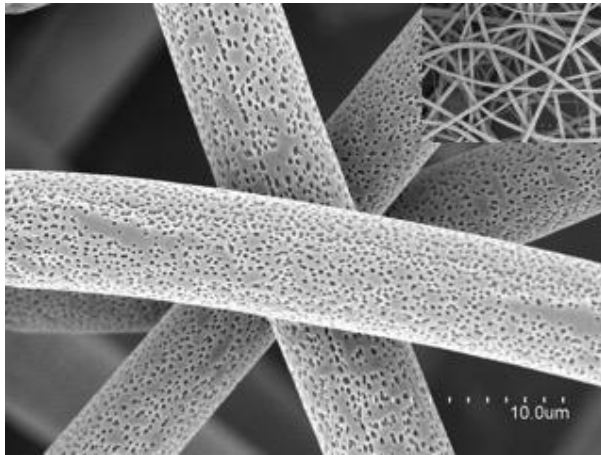


**9,6% 23 cm 20,0 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h**  
22,36°C /22,63°C 46,50%/46,37%  
i. 0,80x45mm  
ssw 8,71 μm ± 0,72 μm  
ssp 0,30 μm ± 0,01 μm  
powiększenie 2kx

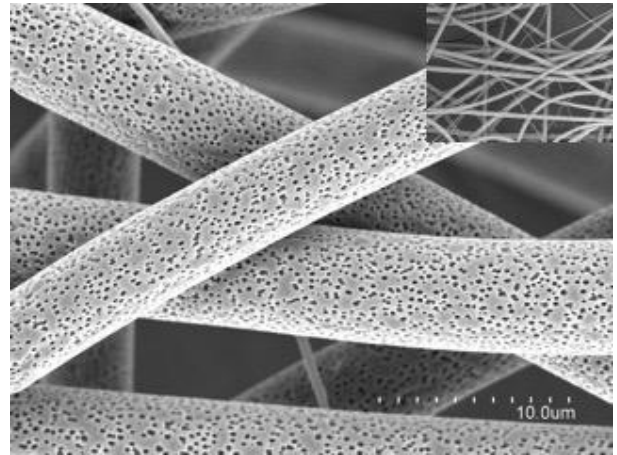


**12,4% 20,0 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h**  
23,35°C /23,26°C 45,54%/45,47%  
i. 0,80x45mm  
ssw 9,25 μm ± 1,33 μm  
ssp 0,30 μm ± 0,01 μm  
powiększenie 2kx

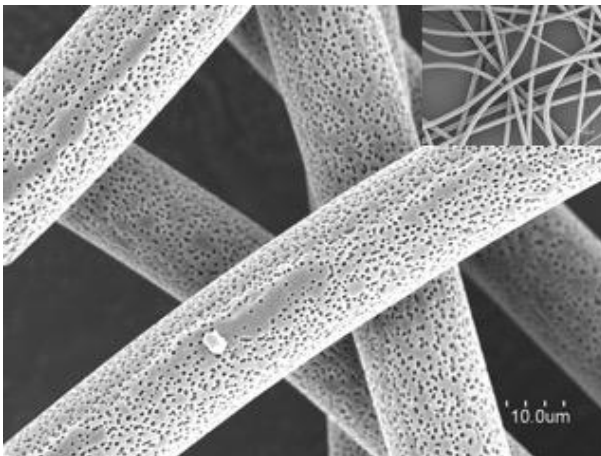
Rysunek 68 Wpływ stężenia roztworu na średnią średnicę włókien



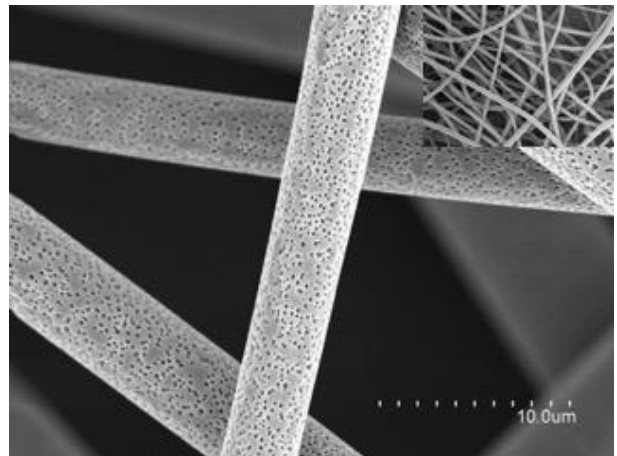
**12,4% 23 cm 15,0 kV 1,2 cm<sup>3</sup>/h i. 0,80x45mm**  
 22,33°C/22,27°C 43,48%/42,88%  
 ssw 5,12 μm ± 2,13 μm  
 ssp 0,20 μm ± 0,04 μm  
 powiększenie 4kx, x500



**12,4% 23 cm 20,0 kV 1,2 cm<sup>3</sup>/h i. 0,80x45mm**  
 22,03°C/22,16°C 44,20%/43,08%  
 ssw 4,69 μm ± 1,79 μm  
 ssp 0,28 μm ± 0,06 μm  
 powiększenie 4kx, x500



**12,4% 23 cm 15,0 kV 1,0 cm<sup>3</sup>/h i. 0,80x45mm**  
 22,17°C/22,03°C 44,22%/43,78%  
 ssw 6,10 μm ± 1,39 μm  
 ssp 0,14 μm ± 0,03 μm  
 powiększenie 4kx, x500

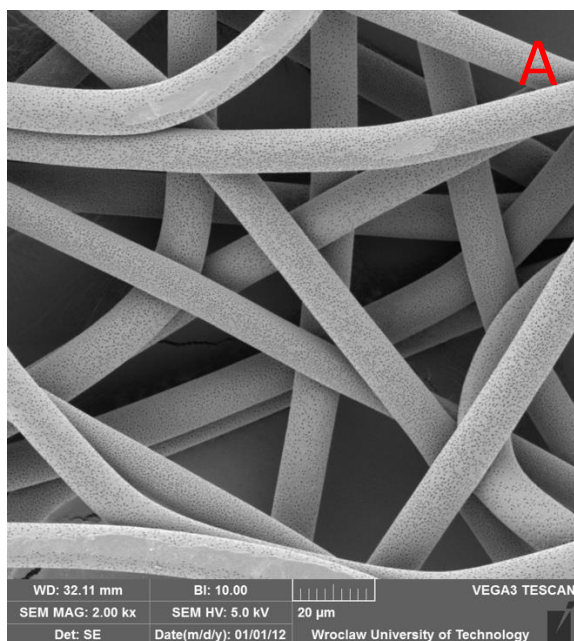


**12,4% 23 cm 20,0 kV 1,0 cm<sup>3</sup>/h i. 0,80x45mm**  
 22,23°C/22,31°C 43,50%/42,52%  
 ssw 4,78 μm ± 2,10 μm  
 ssp 0,20 μm ± 0,05 μm  
 powiększenie 4kx, x500

*Rysunek 69 Wpływ napięcia na średnią średnicę włókien i porowatość*

### **3.6. Porowatość metodą wagową**

Pomiar porowatości metodą wagową przeprowadzono w trzech powtórzeniach, dla dwóch materiałów elektroprzędzonych otrzymanych z tego samego granulatu (PLA 3052D). Dla lepszego zobrazowania omawianego zagadnienia, na rysunku 73 przedstawiono wyniki testu wraz ze zdjęciami SEM omawianych struktur.

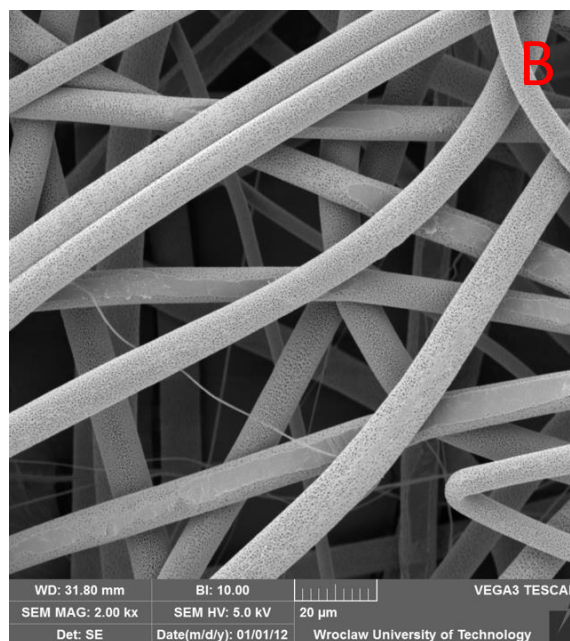


**12,4% 23 cm 15,0 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h**

24,70°C/23,21°C 45,47%/44,86% 2h  
 ssw 10,85 µm ± 0,70 µm  
 ssp 0,30 µm ± 0,01 µm

**Porowatość średnia**

**81,98% ± 0,52%**



**9,6% 23 cm 15,0 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h**

22,36°C/22,63°C 46,50%/46,37% 1h  
 ssw 8,71 µm ± 0,72 µm  
 ssp 0,30 µm ± 0,01 µm

**Porowatość średnia**

**79,29% ± 0,69%**

*Rysunek 70 Zestawienie zdjęć SEM oraz wyników testu określenia porowatości materiałów azurowych z PLA 3052 metodą wagową*

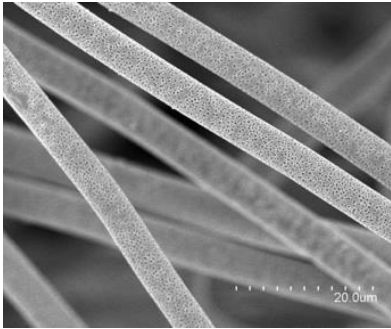
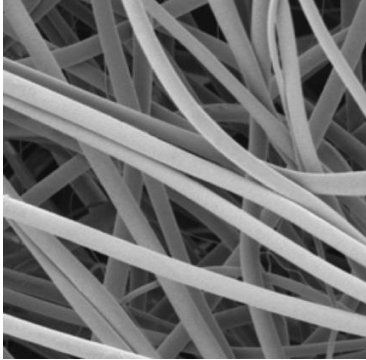
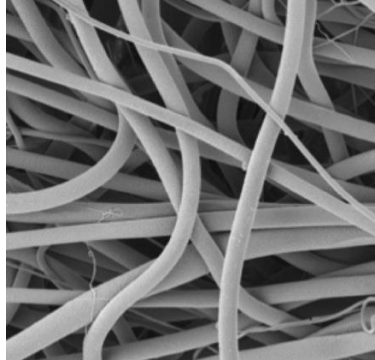
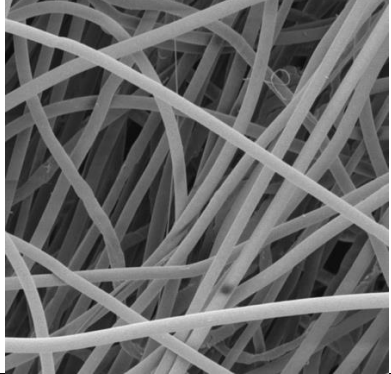
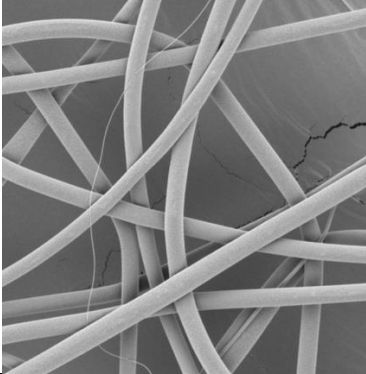
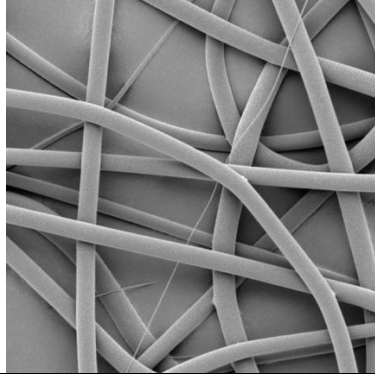
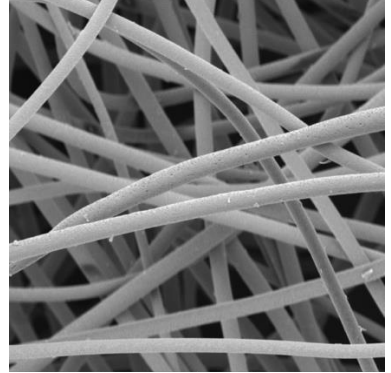
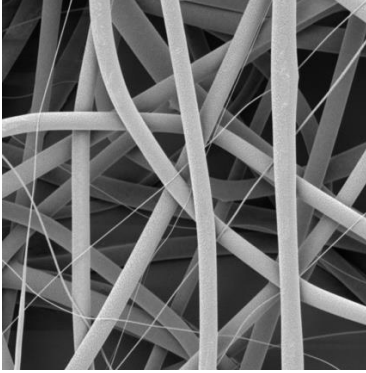
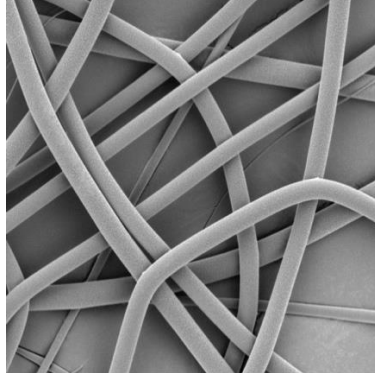
Jak można zauważyć na podstawie wyników testu porowatości metodą wagową wartości pomiędzy próbkami są nieznaczne i różnica wynosi mniej niż 3%. Przeprowadzona analiza zdjęć z mikroskopu SEM omawianych próbek wskazuje na brak zmienności wartości średniej średnicy porów i w obu materiałach wynosi ona 0,30 µm ± 0,01 µm. Wyznaczona, nieznaczna różnica w porowatości badanych struktur może zatem być spowodowana różnicą średnich średnic włókien w układzie, wolnymi przestrzeniami pomiędzy włóknami a także występującymi w próbce B artefaktami w postaci pomniejszych włókien (które nie występowały w próbce A).

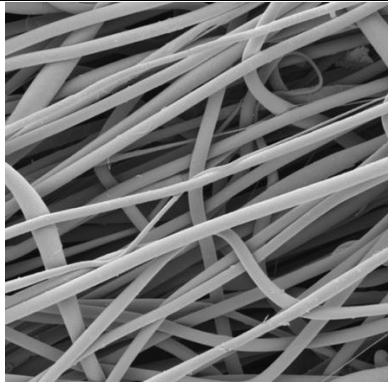
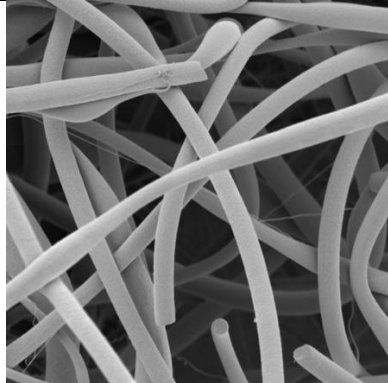
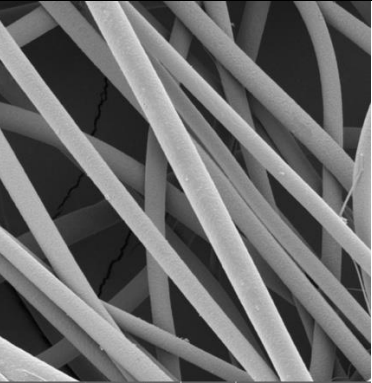
### **3.7. Okno procesowe poli(kwasu mlekowego)**

Na podstawie przeprowadzonych analiz wykonanych struktur, określono zakres parametrów procesowych warunkujących stabilność procesu elektroprzędzenia w kierunku otrzymania żądanej struktury materiału (porowatej bądź nie). Otrzymane w ten sposób materiały poddano analizie z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) a następnie

scharakteryzowano pod względem morfologii struktury. Uzyskane wyniki zestawiono w poniższej tabeli 6.

Tabela 6 Zestawienie zdjęć wraz z parametrami i charakterystyką badanych struktur PLA

9,6% 23 cm i.0,80 mm 2kx	7,0 kV 0,8 cm <sup>3</sup> /h	15,0 kV 2,0 cm <sup>3</sup> /h	20,0 kV 2,0 cm <sup>3</sup> /h
3052D			
	20,65°C/20,85°C 41,44%/41,51% ssw 5,76 μm ± 0,48 μm ssp 0,22 μm ± 0,04 μm	22,34°C/22,33°C 43,17%/43,00% ssw 6,96 μm ± 0,98 μm ssp 0,32 μm ± 0,03 μm	22,32°C/22,33°C 43,03%/42,71% ssw 6,69 μm ± 1,15 μm ssp 0,40 μm ± 0,08 μm
2003D			
	21,97°C /22,18°C 33,24%/32,55% ssw 4,75 μm ± 0,31 μm ssp 0,31 μm ± 0,05 μm	22,18°C /22,32°C 32,38%/31,58% ssw 6,39 μm ± 0,61 μm ssp 0,31 μm ± 0,05 μm	22,30°C /22,29°C 31,64%/31,24% ssw 6,95 μm ± 0,52 μm ssp 0,36 μm ± 0,05 μm
3D850			
	22,26°C /22,41°C 30,97%/30,69% ssw 5,84 μm ± 0,60 μm ssp 0,28 μm ± 0,07 μm	22,35°C /22,55°C 30,49%/29,88% ssw 6,99 μm ± 0,35 μm ssp 0,29 μm ± 0,05 μm	22,51°C /22,48°C 29,71%/30,17% ssw 6,99 μm ± 0,61 μm ssp 0,25 μm ± 0,03 μm

I005			
	22,26°C /22,40°C 30,51%/31,44% ssw 4,84 μm ± 0,30 μm ssp – μm	22,34°C /22,28°C 32,00%/32,58% ssw 7,43 μm ± 0,76 μm ssp 0,30 μm ± 0,03 μm	22,27°C /22,23°C 32,51%/32,53% ssw 7,74 μm ± 1,36 μm ssp – μm

Jak można zauważyć, dla każdego użytego materiału komercyjnego oraz wybranego pakietu parametrów otrzymano struktury włókniste charakteryzujące się włóknami cylindrycznymi. Należy również podkreślić fakt, że dla każdej z przedstawionych w tabeli struktur, proces elektroprzędzenia prowadzony według opracowanych parametrów był procesem ciągłym i niezakłóconym w czasie, pozwalającym na stabilne i efektywne wytwarzanie włókien o pożądanych właściwościach. Jest to informacja niezwykle ważna ze względu na fakt zastosowanie w procesie roztworów o charakterze jednorozpuszczalnikowym (chloroform).

Opracowane na podstawie badań zakresy okna procesowego, dla elektroprzędzenia poli(kwasu mlekowego) z roztworu w układzie jednorozpuszczalnikowym ( $\text{CHCl}_3$ ) przedstawiają się następująco:

- stężenie roztworu polimerowego PLA: 9,5% – 12,5%,
- potencjał elektryczny: 7,0 kV – 20,0 kV,
- natężenie przepływu roztworu polimerowego: 0,8  $\text{cm}^3/\text{h}$  – 4,0  $\text{cm}^3/\text{h}$
- odległość między końcem dyszy a kolektorem: 23 cm.

### 3.8. Badanie wzniesienia kapilarnego

W celu określenia zdolności wznoszenia się cieczy (transportu kapilarnego) w wytworzonych materiałach oraz jaki wpływ ma na to zjawisko struktura morfologiczna, wybrane struktury poddano badaniom wzniesienia kapilarnego. Pomiar wykonano dla trzech wyselekcjonowanych prób reprezentatywnych materiałów ażurowych. Każdy materiał testowano w trzech powtórzeniach. W tym celu przygotowano próbki materiałów w formie prostopadłościanów o wymiarach 27x8 mm, grubość próbek mierzono śrubą mikrometryczną

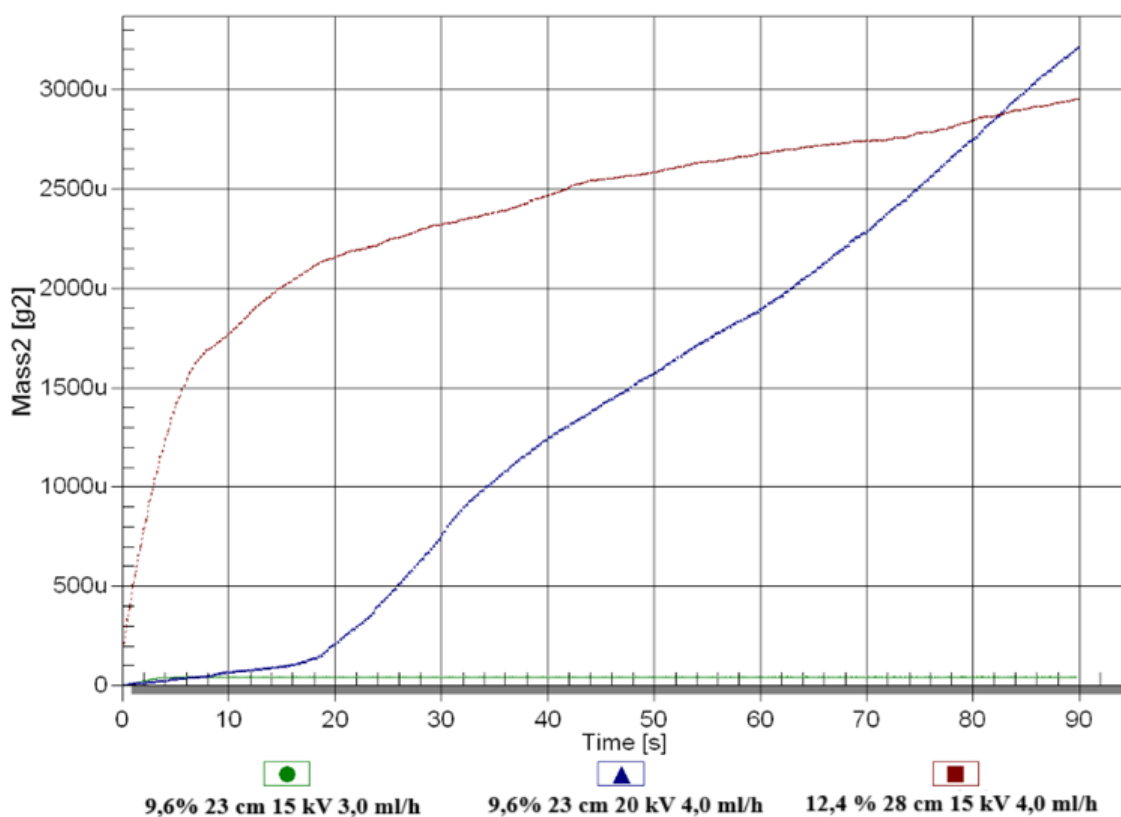
w pięciu punktach (naroża i środek geometryczny), a jako wynik podawano wartość średnią. W przypadku, kiedy pobrany fragment próbki znacznie różnił się grubością, wycinano kolejny o spójnej grubości. Następnie przygotowane próbki zanurzano w naczyniu zawierającym ciecz pomiarową. Przyrost masy zaadsorbowanej cieczy mierzono w funkcji czasu. Początkowo planowano przeprowadzenie testu z wykorzystaniem wody jako cieczy wzorcowej, jednak nabyte podczas procesu elektroprzędzenia właściwości hydrofobowe wytworów uniemożliwiły wykonanie badania (rysunek 71). Z tego względu zdecydowano się na użycie dwóch rozpuszczalników organicznych: n-heptanu oraz diiodometanu ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ). Rozpuszczalniki te charakteryzowały się znacznie niższymi wartościami napięcia powierzchniowego niż woda (72,8 mN/m), diiodometan (50,8 mN/m), n-heptan (20,1 mN/m) oraz brakiem interakcji z badanym materiałem (materiał nie ulegał rozpuszczeniu w kontakcie z substancjami).



*Rysunek 71 Wstępny test oceny zwilżalności elektroprzędzonej struktury ażurowej w wodzie*

Na rysunku 72 przedstawiono wyniki pomiarów zwilżalności dla diiodometanu.





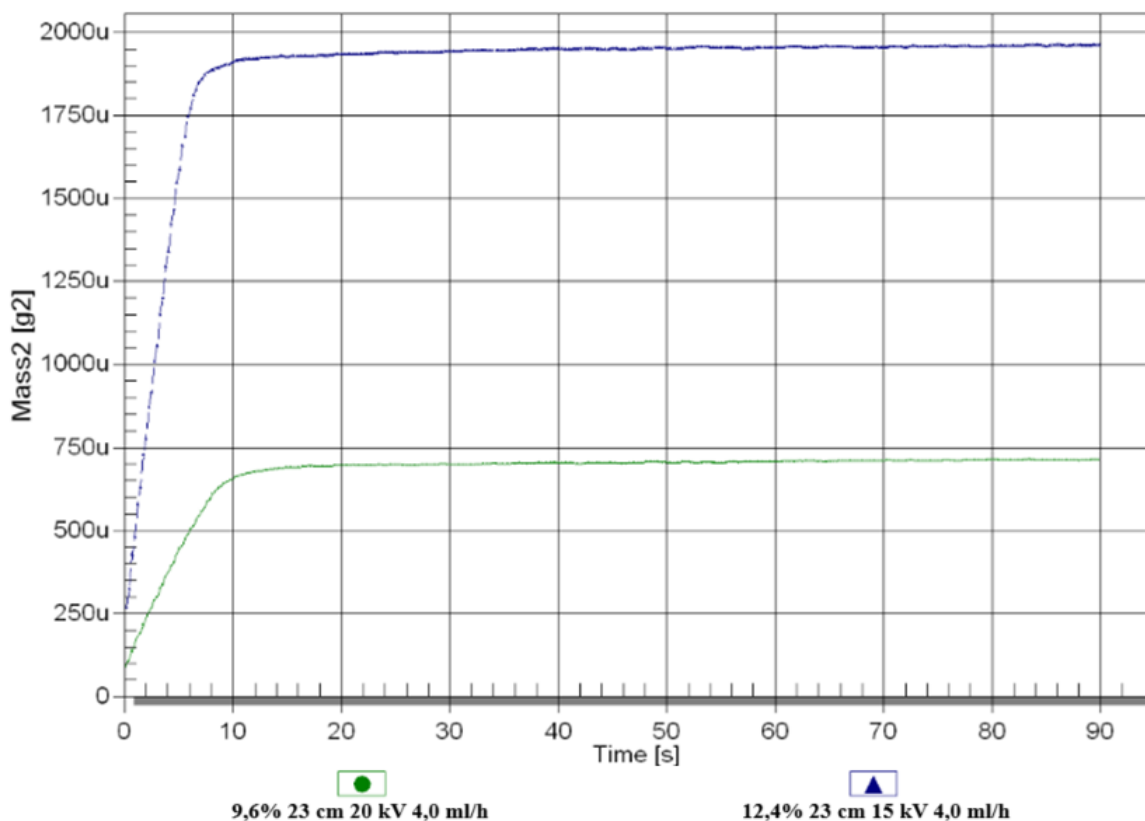
Rysunek 72 Krzywe zwilżalności struktury ażurowej względem diiodometanu

Badania wykazały, że materiałem o największej dynamice była struktura włóknista wytworzona z roztworu polimerowego o stężeniu 12,4%. Wskazuje na to przebieg krzywej dla tego materiału, która pokazuje, że zwilżanie przebiegało jednolicie od pierwszych sekund testu w całej objętości materiału. Dla materiału wytworzonego z roztworu polimerowego o stężeniu 9,6% przy prędkości przepływu równej 4,0 cm<sup>3</sup>/h i potencjale elektrycznym wynoszącym 20 kV przebieg krzywej zwilżania odbiega w sposób znaczący od optymalnego, co może być spowodowane przez minimalnie niższą porowatość w odniesieniu do próbki pierwszej (12,4%) oraz obecność włókien o mniejszych średnicach, które mogły wpływać na sposób oraz czas w jakim materiał adsorbował rozpuszczalnik w swojej strukturze (kapilarach). Interesującym zagadnieniem jest wynik uzyskany dla ostatniego z testowanych materiałów włóknistych. Struktura wytworzona z roztworu polimerowego o stężeniu 9,6% i parametrach procesowych: prędkość przepływu roztworu 3,0 cm<sup>3</sup>/h i potencjał elektryczny 15 kV, charakteryzowała się najniższą zwilżalnością w diiodometanie w stosunku do pozostałych włókien co pokazuje jak duże znaczenie dla procesu adsorpcji ma struktura morfologiczna badanego materiału.

Test powtórzono, z wykorzystaniem n-heptanu jako cieczy wzorcowej, ze względu na jego niższe napięcie powierzchniowe. Jak można zauważyć na rysunku 73 uzyskane

wartości są znacząco niższe w porównaniu do tych otrzymanych dla diiodometanu co pozwala stwierdzić, że PLA posiada niższe powinowactwo do tego rozpuszczalnika. Dynamika procesu zwilżania była wysoka i powtarzalna dla wszystkich badanych materiałów, o czym świadczy kąt nachylenia krzywej w pierwszych 10 sekundach trwania pomiaru, związane jest to z niższym napięciem powierzchniowym n-heptanu. Wyniki testu wyglądają analogicznie jak w przypadku testu dla diiodometanu tj. kolejność materiałów pod względem właściwości sorpcyjnych: 12,4%, 9,6% (prędkość przepływu roztworu 4,0 cm<sup>3</sup>/h, potencjał elektryczny 20 kV) oraz 9,6% (prędkość przepływu roztworu 3,0 cm<sup>3</sup>/h, potencjał elektryczny 15 kV). Brak wyniku dla jednej próbki na wykresie jest spowodowany błędem oprogramowania aparatury badawczej.

Przeprowadzone testy wykazały, że na zdolności sorpcyjne materiałów włóknistych, ogromny wpływ ma morfologia struktury oraz powinowactwo chemiczne materiału do cieczy zwilżającej.



Rysunek 73 Krzywe zwilżalności struktury azurowej względem diiodometanu

Na podstawie uzyskanych wyników, wykorzystując równanie (4), obliczono teoretyczną wielkość porów w badanym materiale. Implementacja danych uzyskanych podczas pomiarów

pozwoiliła na ustalenie, że między materiałami istnieje znacząca różnica w średnicach kapilar. Zostały one zestawione w poniższej tabeli 7.

*Tabela 7 Obliczone wartości średniej średnicy kapilar wytworzonych materiałów*

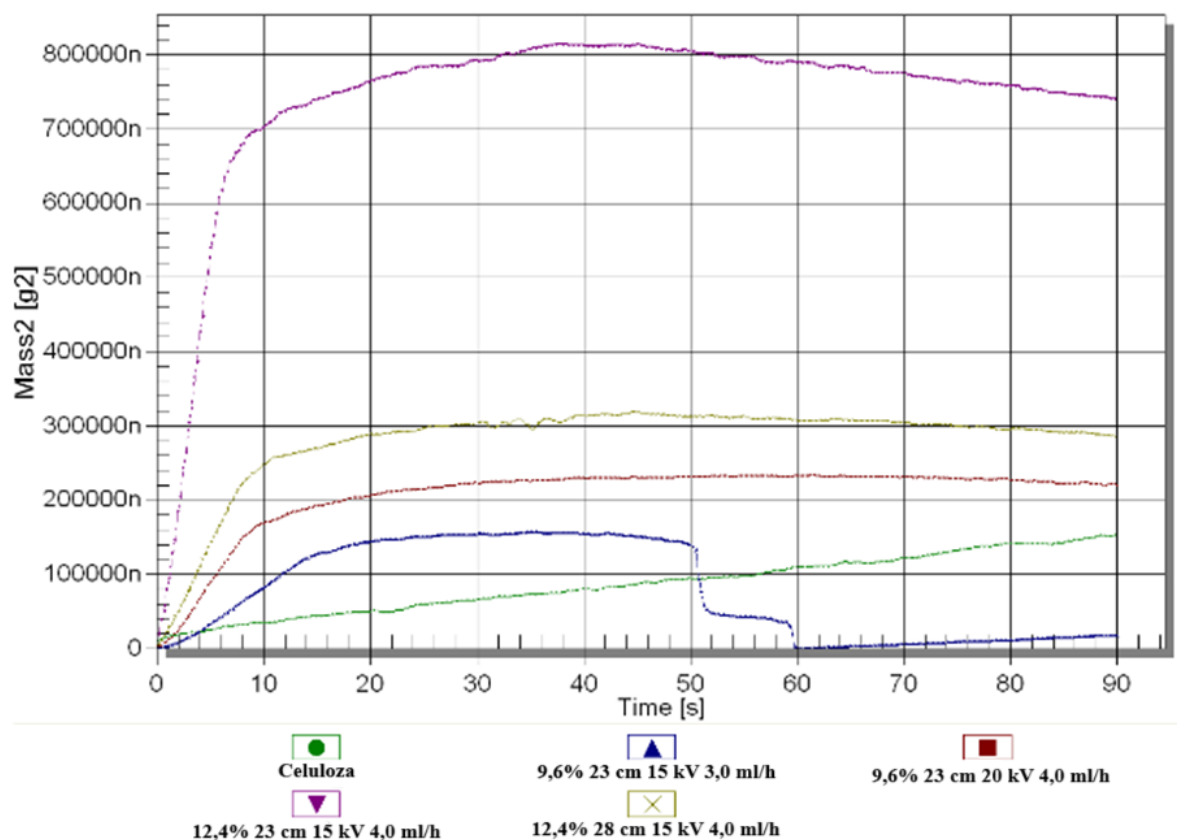
<b>Nazwa próbki</b>	<b>Obliczona wartość średnicy kapilary [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
<b>9,6% 23cm 15kV 3,0 cm<sup>3</sup>/h</b>	5,1
<b>9,6% 23 cm 20kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h</b>	19,5
<b>12,4% 23 cm 15kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h</b>	78,5

Analiza wyników pozwala na stwierdzenie, że wielkość kapilar ma bezpośredni wpływ na wartości uzyskane w badaniu wzniesienia kapilarnego. Jak można zauważyć zdolność sorpcyjna danego materiału rośnie wraz z wielkością kapilar, co odzwierciedlają wyniki uzyskane dla dijdometanu oraz n-heptanu.

### **3.9. Wzniesienie kapilarne substancji ropopochodnych**

Substancje ropopochodne uwalniane do środowiska w przypadku awarii infrastruktury (wycieki), bądź zdarzeń losowych pojazdów mechanicznych zasilanych paliwami płynnymi (wypadki komunikacyjne) stanowią poważne zagrożenie dla środowiska glebowego oraz wodnego. Z tego względu podejmuje się działania zaradcze przeciwdziałające kontaminacji, poprzez niezwłoczne ich usunięcia lub związania za pomocą sorbentów. Te działania w kierunku ochrony środowiska naturalnego potrzebują wsparcia w zakresie nowych, bardziej wydajnych materiałów sorpcyjnych. Z tego względu przebadano wytworzone materiały w kierunku ich powinowactwa do substancji ropopochodnych. wykorzystano tę samą metodę oraz procedurę badawczą, co w przypadku wzniesienia kapilarnego, jednak jako cieczy zwilżających użyto węglowodorów stosowanych powszechnie jako paliwa pędne i środki smarne w silnikach spalinowych pojazdów mechanicznych: olej silikonowy (Dow Corning 200 Fluid), olej syntetyczny (olej silnikowy: Agip Racing 4T SAE 5W-40), olej napędowy (ON BP Ultimate z technologią ACTIVE), benzyna (Shell V-power Racing 95). Jako referencyjnego materiału użyto jednej warstwy chusteczki higienicznej. Oleje używane do testów zostały zakupione specjalnie do przeprowadzenia badań, posiadały fabryczne zamknięcia pojemników i pobierano je bezpośrednio z opakowania, natomiast próbki paliw do badań pobrano do czystych, szczelnie zamykanych kanisterków, przemytych acetonem w sezonie letnim ze stacji Shell oraz BP na terenie Wrocławia.

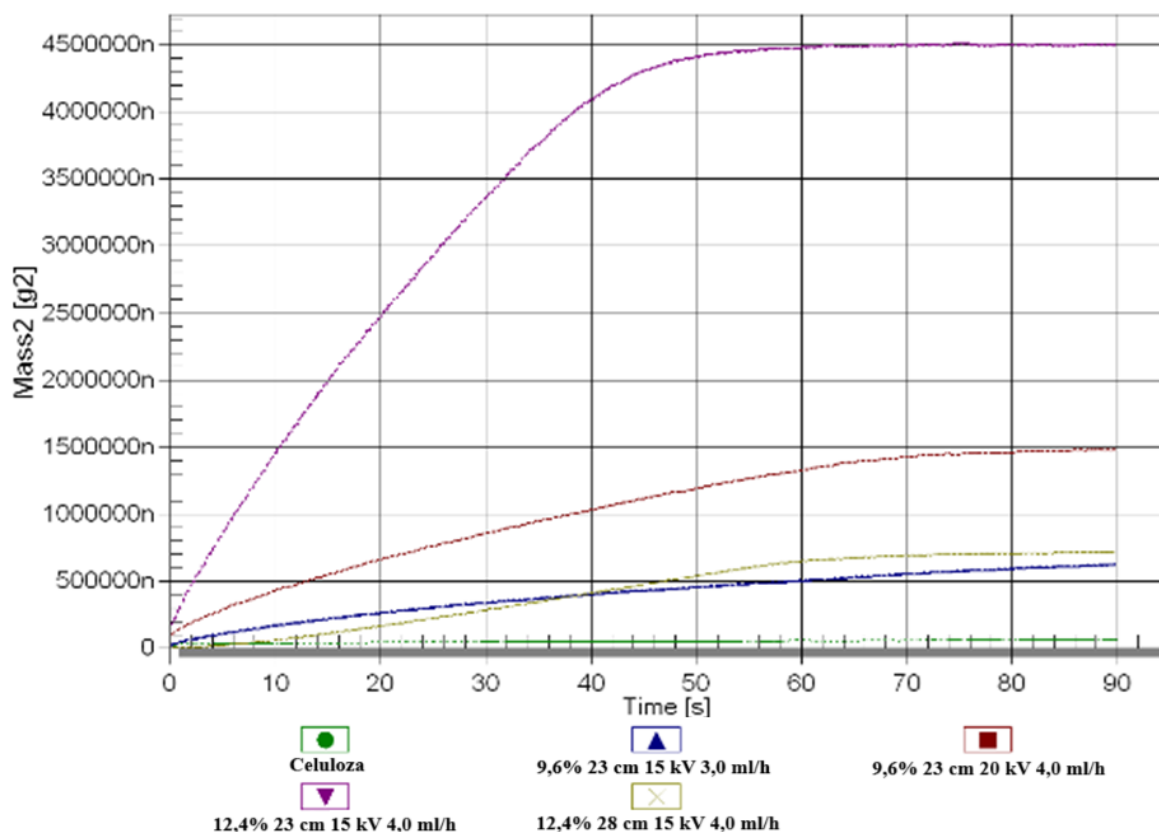
Rysunek 74 przedstawia wyniki testu wzniesienia kapilarnego przeprowadzonego dla benzyny. Jak można zauważyć włóknina celulozowa będąca materiałem referencyjnym charakteryzowała się znacząco mniejszą zdolnością sorpcyjną w porównaniu do struktur elektroprzędzonych. Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że materiał o najwyższym potencjale sorpcyjnym (próbka 12,4% 23 cm 15 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h) charakteryzował się ponad 5-cio krotnie wyższą zaadsorbowaną masą substancji w porównaniu do celulozy. Należy jednak zauważyć, że tak duża różnica występuje tylko dla tego materiału. Pozostałe struktury charakteryzowały się znacznie niższymi, bardziej zbliżonymi do celulozy wartościami. Badane próbki układały się kolejno w szeregu malejącym: 12,4% 28 cm 15 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h następnie 9,6% 23 cm 20 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h oraz 9,6% 23 cm 15 kV 3,0 cm<sup>3</sup>/h.



Rysunek 74 Krzywe zwilżania dla benzyny

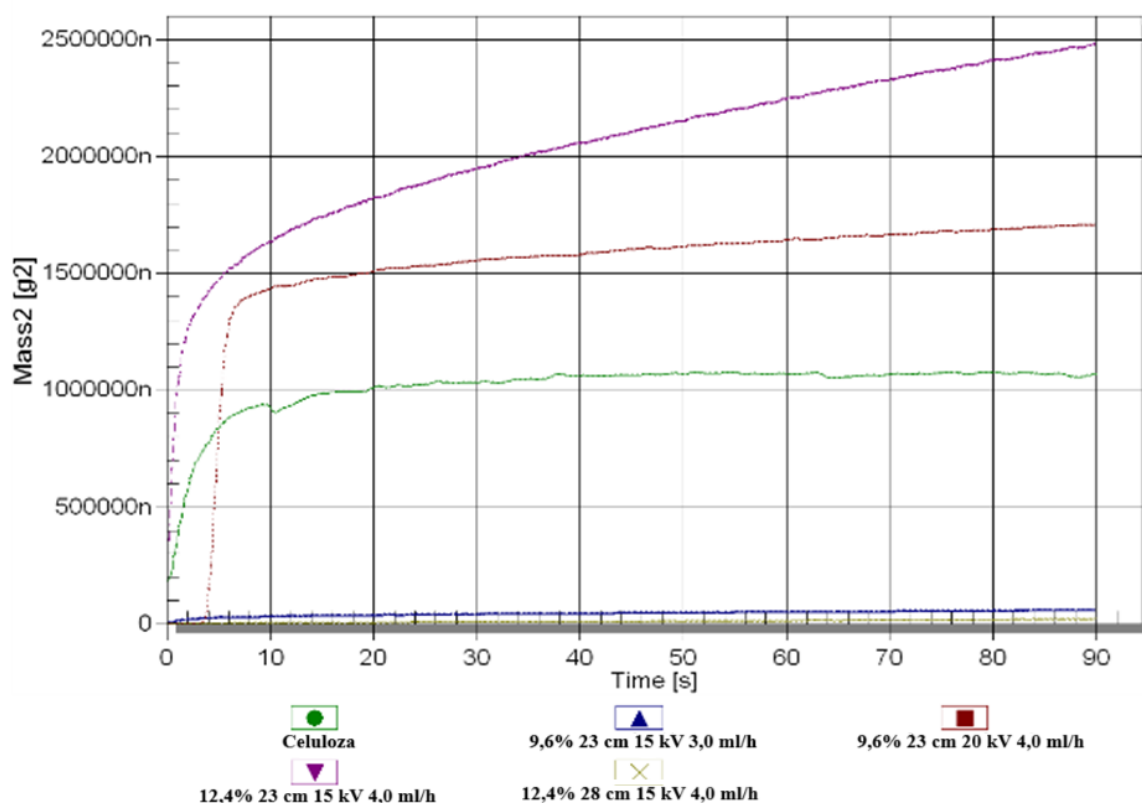
Kolejną z testowanych substancji był olej napędowy rysunek 75. Porównanie skali z rysunkiem (powyżej) pozwala na stwierdzenie, że wszystkie testowane materiały miały niższe powinowactwo do oleju napędowego niż do benzyny. Po raz kolejny najwyższą zdolnością sorpcyjną charakteryzowała się próbka 12,4% 23 cm 15 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h, jednak nadal

zaadsorbowana masa była ponad dwukrotnie niższa w porównaniu do benzyny. Rozkład pozostałych uzyskanych wyników miał charakter tożsamy do tych uzyskanych dla benzyny. Różnicą jest skala uzyskanych wartości, które są co najmniej dwukrotnie niższe. Największa zauważalna różnica wystąpiła dla próbki wykonanej z celulozy (oznaczona na rysunku kolorem zielonym), która niemalże wcale nie adsorbowała oleju napędowego.



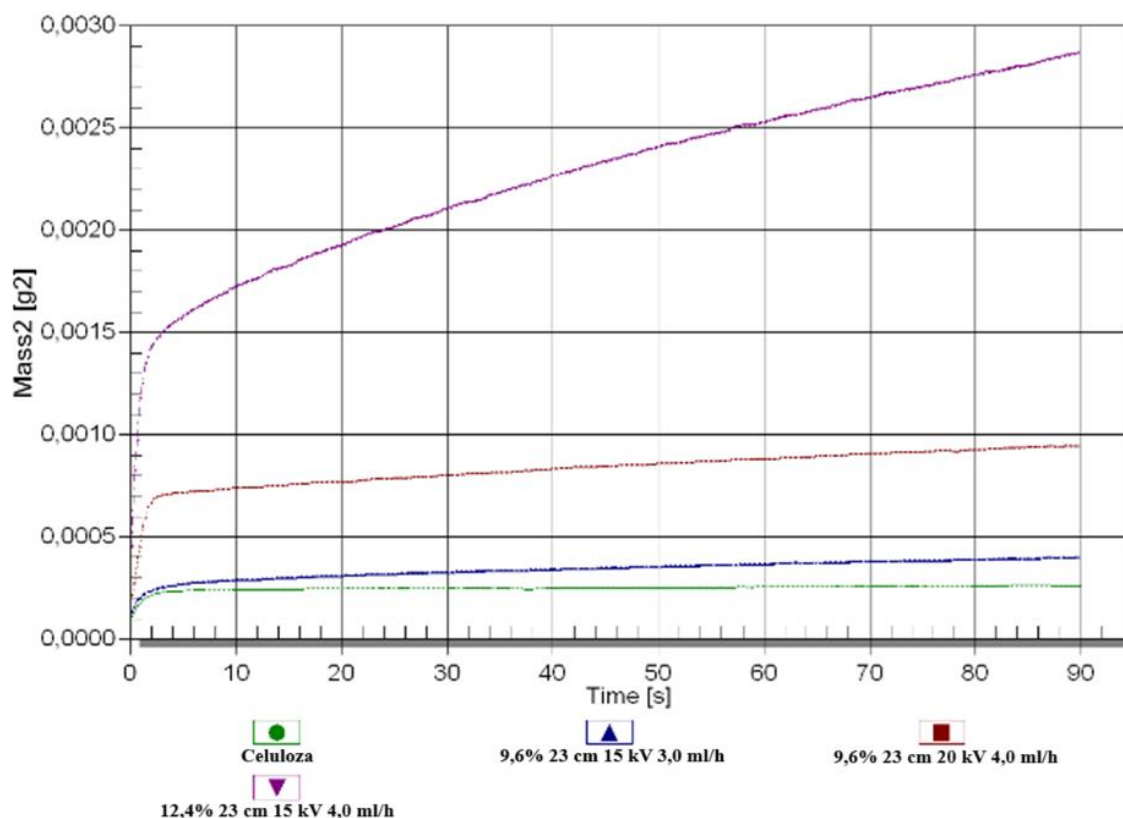
Rysunek 75 Krzywe zwilżania wobec oleju napędowego

Następnie zmierzono potencjał sorpcyjny materiałów włóknistych pod kątem usuwania oleju syntetycznego oraz silikonowego. Również w przypadku tych substancji materiały elektroprzędzone przejawiały znacznie wyższy potencjał pod kątem właściwości sorpcyjnych w stosunku do referencyjnej próbki z celulozy, z jednym wyjątkiem. Rysunek 76 przedstawia wyniki pomiarów dla oleju syntetycznego. Zaobserwować można zmianę w kolejności ciągu zdolności sorpcyjnych dla ostatnich dwóch materiałów. Analiza wyników wykazała, że próbka celulozowa posiadała znacznie wyższy potencjał sorpcyjny w odniesieniu do próbki 9,6% 23 cm 15 kV 3,0 cm<sup>3</sup>/h. Przemawiają za tym pozostałe wyniki, których wartości są kolejno 2,5-krotnie wyższe dla próbki 12,4% 23 cm 15 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h oraz około 50% w przypadku 9,6% 23 cm 20 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h w porównaniu do próbki celulozowej.



Rysunek 76 Krzywe zwilżania wobec oleju syntetycznego

Ostatnią z cieczy wobec których badano zdolność sorpcyjną materiałów był olej silikonowy (rysunek 77). Wykazano, że wszystkie z testowanych struktur charakteryzowały się stosunkowo niskim powinowactwem do tej substancji niezależnie od tego czy były to włókny elektroprzędzone czy celuloza. Świadczą o tym zarejestrowane wartości masy fazy ciekłej, które były znacząco niższe od eksperymentu przeprowadzonego dla benzyny czy diesla. W żadnym z trzech uprzednio przeprowadzonych testów nie odnotowano tak niskich wartości mas cieczy zwilżającej.



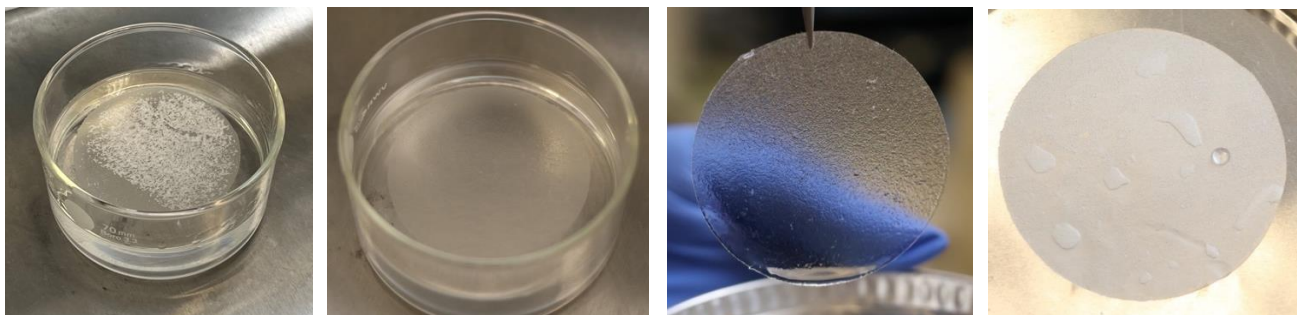
Rysunek 77 Krzywe zwilżania wobec oleju silikonowego

Na podstawie przeprowadzonych testów stwierdzono, że wytworzone struktury elektroprzędzone charakteryzują się najwyższym powinowactwem do substancji ropopochodnych w postaci benzyny oraz oleju napędowego. Uzyskane dla nich wartości są znacznie wyższe w porównaniu do materiału odniesienia jakim była włóknina celulozowa. Z tego względu postanowiono przeprowadzić dodatkowe badanie mające na celu określenie potencjału aplikacyjnego elektroprzędzonych materiałów włóknistych w środowisku wodnym jako struktur do usuwania substancji ropopochodnych. Test został opisany w kolejnym rozdziale pracy.

### 3.10. Zdolność sorpcyjna względem ropopochodnych

Wyniki przeprowadzonych badań, są uzupełnieniem testu wzniesienia kapilarnego substancji ropopochodnych opisanego w punkcie 3.9. pracy, pozwoliły one na ocenę efektywności materiałów elektroprzędzonych z PLA 3052D jako sorbentów dla substancji ropopochodnych. Na podstawie uzyskanych wartości zdolności sorpcyjnych określonych z użyciem metody „plamy na wodzie” (rysunek 78) można stwierdzić, że lepiej sorbowaną przez wszystkie badane włókniste materiały elektroprzędzone substancją była benzyna. Zdolność do adsorpcji

węglowodorów została wyznaczona na podstawie różnicy mas cieczy sorbowanej (benzyna/olej napędowy) przed oraz po umieszczeniu wytworzonej struktury elektroprzędzonej w naczynku znajdującym się na wadze laboratoryjnej.



Rysunek 78 Przebieg procesu sorpcji metodą „plamy na wodzie”

Tabela 8 Wyniki testu przeprowadzonego metodą „plamy na wodzie”

<b>PLA 3052D</b>	<b>% adsorpcji</b>
<b>BENZYNA</b>	
9,6% 28 cm 15,0 kV 3,0 cm <sup>3</sup> /h	28,1
9,6% 28 cm 20,0 kV 4,0 cm <sup>3</sup> /h	64,1
12,4% 28 cm 15,0 kV 4,0 cm <sup>3</sup> /h	50,0
<b>OLEJ NAPĘDOWY</b>	
9,6% 28 cm 15,0 kV 3,0 cm <sup>3</sup> /h	15,7
9,6% 28 cm 20,0 kV 4,0 cm <sup>3</sup> /h	21,6
12,4% 28 cm 15,0 kV 4,0 cm <sup>3</sup> /h	24,5

Najwyższą wartość procentową sorpcji, oscylującą w granicach 64% osiągnął materiał 9,6% 28 cm 20,0 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h (tabela 8), z kolei dla oleju napędowego był to materiał 12,4% 28 cm 15,0 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h (tabela 10) wynosiła ona około 25%. Różnice w ilości zaadsorbowanej masy paliw mogą wynikać z ich gęstości a także budowy chemicznej. Benzyna składa się ze związków o znacznie mniejszej masie cząsteczkowej niż olej napędowy, co wiąże się z frakcjami ropy naftowej z której są pozyskiwane.

Otrzymane wyniki testów sorpcji substancji ropopochodnych na powierzchni wody pozwoliły na ocenę testowanych materiałów elektroprzędzonych jako potencjalnych sorbentów dla substancji ropopochodnych co może mieć praktyczne zastosowanie w przypadku wycieków paliw na wodzie.

### **3.11. Zdolność rozdzielcza struktur włóknistych względem zawiesiny mikroorganizmów**

Celem testu była ocena zdolności rozdzielczej struktur elektroprzędzonych z polilaktydu wobec zawiesin mikroorganizmów. Badanie miało na celu określenie efektywności filtracji przez



struktury elektroprzędzone z wykorzystaniem sterylnej układu filtracyjnego. Wyniki dotyczące testu zdolności rozdzielczej zawiesiny mikroorganizmów przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9 Zestawienie wyników testu zdolności rozdzielczej względem zawiesiny mikroorganizmów

Nazwa próbki	<i>Candida albicans</i>		<i>Escherichia coli</i>	
	Średnia redukcja, log	Średnia redukcja, %	Średnia redukcja, log	Średnia redukcja, %
Membrana komercyjna	-	100	-	100
9,6% 28 cm 15 kV 3,0 cm <sup>3</sup> /h	0,0450	9,8	0,0432	9,5
9,6% 28 cm 20 kV 4,0 cm <sup>3</sup> /h	0,0468	10,2	0,0450	9,8
12,4% 28 cm 15 kV 4,0 cm <sup>3</sup> /h	0,0666	14,2	0,0648	13,9

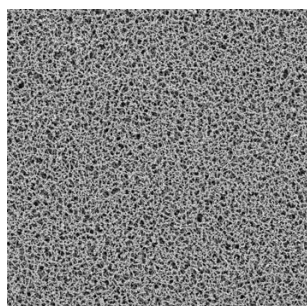
Badana w teście zdolność rozdzielcza zawiesiny mikroorganizmów membraną komercyjną (Whatman o średnicy porów 0,45 μm) wykazała 100 procentową zdolność rozdzielczą badanych zawiesin mikroorganizmów zarówno dla bakterii *Escherichia coli* jak i dla grzyba *Candida albicans*. W przypadku wytworzonych w ramach pracy materiałów elektroprzędzonych z PLA 3052D uzyskano najwyższe wartości redukcji procentowej mikroorganizmów odpowiednio: 14,2% dla *C. albicans* oraz 13,9% dla *E. coli* dla próbki oznaczonej jako 12,4% 28 cm 15 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h, wartości te były nieznacznie wyższe niż dla pozostałych badanych próbek (ok. 10%). Otrzymane niskie wartości stopnia redukcji mogą wynikać najprawdopodobniej z niskiego zagęszczenia włókien polimerowych w badanych próbkach a co za tym idzie zwiększonych przestrzeni kapilarnych czego dowodzą analizy zdjęć struktur uzyskane z mikroskopii SEM (rysunek 79) oraz test wzniesienia kapilarnego.

Komercyjny filtr membranowy

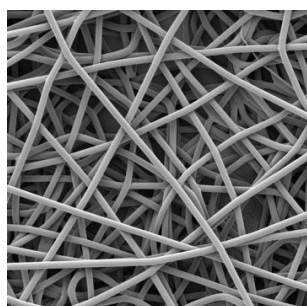
12,4%  
28 cm 15 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h

9,6%  
28 cm 20 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h

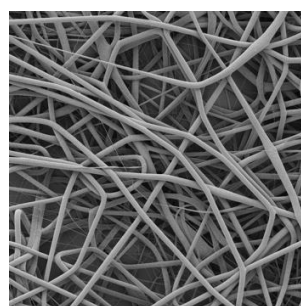
9,6%  
28 cm 15 kV 3,0 cm<sup>3</sup>/h



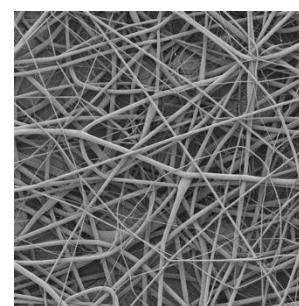
ssw 0,43 μm ± 0,05 μm  
ssp – μm



ssw 12,17 μm ± 0,66 μm  
ssp 0,37 μm ± 0,04 μm



ssw 7,54 μm ± 1,57 μm  
ssp 0,30 μm ± 0,00 μm



ssw 7,72 μm ± 0,84 μm  
ssp 0,37 μm ± 0,05 μm

Analizy wyników przeprowadzonych badań wykazały zatem wstępną potencjalną przydatność wytwarzanych struktur elektroprzędzonych do procesu filtracji zawiesin mikroorganizmów, jednak niezbędna jest poprawa efektywności materiałów w zakresie procesu filtracji (właściwości rozdzielcze) przez modyfikację uzyskiwanych struktur a zatem zmianę parametrów procesu elektroprzędzenia poli(kwasu mlekowego) z roztworu.

### 3.12. Zdolność zatrzymywania mikroorganizmów obecnych w powietrzu

W badaniu określano zdolność zatrzymywania mikroorganizmów obecnych w powietrzu wewnętrznym struktur elektroprzędzonych wykonanych z PLA 3052D. Test wykonywano metodą impakcyjną z modyfikacją własną (użycie zaprojektowanego rusztowania) poboru próbek powietrza, aby symulować warunki rzeczywiste i ocenić efektywność filtracyjną tych struktur. Wyniki dotyczące testu zatrzymywania mikroorganizmów obecnych w powietrzu przedstawiono w tabeli 10.

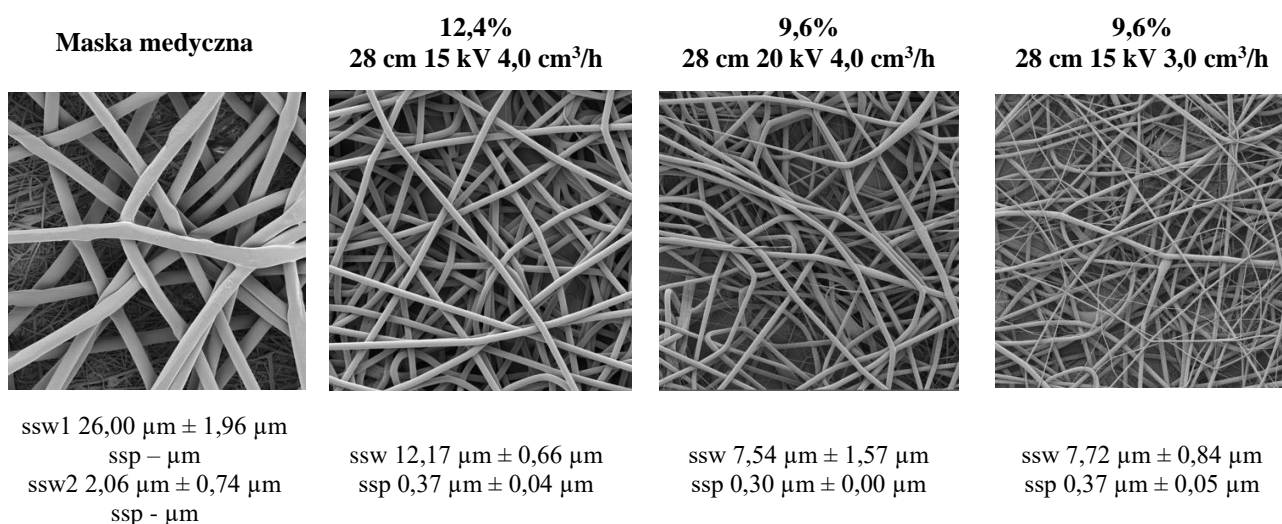
Tabela 10 Zestawienie wyników testu zatrzymywania mikroorganizmów obecnych w powietrzu

Nazwa próbki	<i>Bakterie mezofilne</i>		<i>Bakterie psychrofilne</i>	
	Średnia Redukcja, log	Średnia Redukcja, %	Średnia Redukcja, log	Średnia Redukcja, %
Maseczka medyczna	1,8	98,3	-	100
9,6% 28 cm 15 kV 3,0 cm <sup>3</sup> /h	1,5	96,7	1,1	92,3
9,6% 28 cm 20 kV 4,0 cm <sup>3</sup> /h	-	100	1,1	92,3
12,4% 28 cm 15 kV 4,0 cm <sup>3</sup> /h	-	100	1,6	97,4

W przypadku bakterii mezofilnych połowa badanych materiałów (maseczka medyczna oraz próbka 9,6% 28 cm 15 kV 3,0 cm<sup>3</sup>/h) wykazała redukcję ogólnej liczby bakterii mezofilnych na poziomie powyżej 95%, natomiast pozostałe dwa badane materiały: 9,6% 28 cm 20 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h oraz 12,4% 28 cm 15 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h charakteryzowały się poziomem redukcji wynoszącym 100%.

W przypadku bakterii psychrofilnych taki sam wynik średniej redukcji (powyżej 95%) uzyskano dla dwóch spośród czterech badanych materiałów (maseczka medyczna – 100% oraz próbka 12,4% 28 cm 15 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h – 97,4%).

Porównując zdolność zatrzymywania mikroorganizmów w powietrzu przez wytworzone w ramach pracy materiały elektroprzędzone z materiałem komercyjnym, struktura oznaczona jako 12,4% 28 cm 15 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h wykazuje największe podobieństwo. Należy zauważyć, że maseczka medyczna składa się z trzech warstw filtracyjnych (struktura wielowarstwowa: włóknina melt blow, wkładka filtacyjna, włóknina melt blow) natomiast badane struktury elektroprzędzone składały się z pojedynczej warstwy. Porównanie morfologii badanych struktur przedstawiono na rysunku 80. Średnie średnice włókien (ssw) dla wszystkich omawianych w badaniu materiałów elektroprzędzonych są wartościami niższymi (12,17 μm dla struktury 12,4% 28 cm 15 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h; 7,54 μm dla materiału 9,6% 28 cm 20 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h i 7,72 μm dla próbki 9,6% 28 cm 15 kV 3,0 cm<sup>3</sup>/h) niż średnia średnica włókien dla warstwy pierwszej (ssw1) w maseczce medycznej, która wyniosła 26,00 μm (włóknina melt blow). Natomiast warstwa druga maseczki medycznej (warstwa wewnętrzna/wkładka filtracyjna) charakteryzuje się średnią średnicą włókien (ssw2) na poziomie 2,06 μm.



Rysunek 80 Porównanie struktur używanych w teście zdolności zatrzymywania mikroorganizmów obecnych w powietrzu

Przeprowadzone testy zdolności zatrzymywania mikroorganizmów w powietrzu przez struktury elektroprzędzone z PLA 3052D pozwoliły na ocenę efektywności tego materiału jako potencjalnego filtra powietrza. W szczególności satysfakcjonujące jest zestawienie ich z produktem komercyjnym, co jest dobrym punktem wyjściowym do dalszej pracy nad polepszeniem stopnia redukcji zawartości mikroorganizmów w medium gazowym.

### 3.13. Zdolność do biologicznego rozkładu struktur ażurowych metodą Oxi Top

Celem badania była ocena stopnia biodegradacji wytworzonych struktur elektroprzędzonych z polilaktydu (PLA 3052D) w warunkach kontrolowanych przy użyciu metody OxiTop. Test miał na celu określenie szybkości i stopnia rozkładu materiału ażurowego w obecności osadu czynnego (pochodzącego z oczyszczalni ścieków) oraz mieszanki kompostującej. Wyniki biodegradacji analizowane były na podstawie zużycia tlenu w bioreaktorach, co jest bezpośrednio skorelowane ze stopniem rozkładu organicznego materiału.

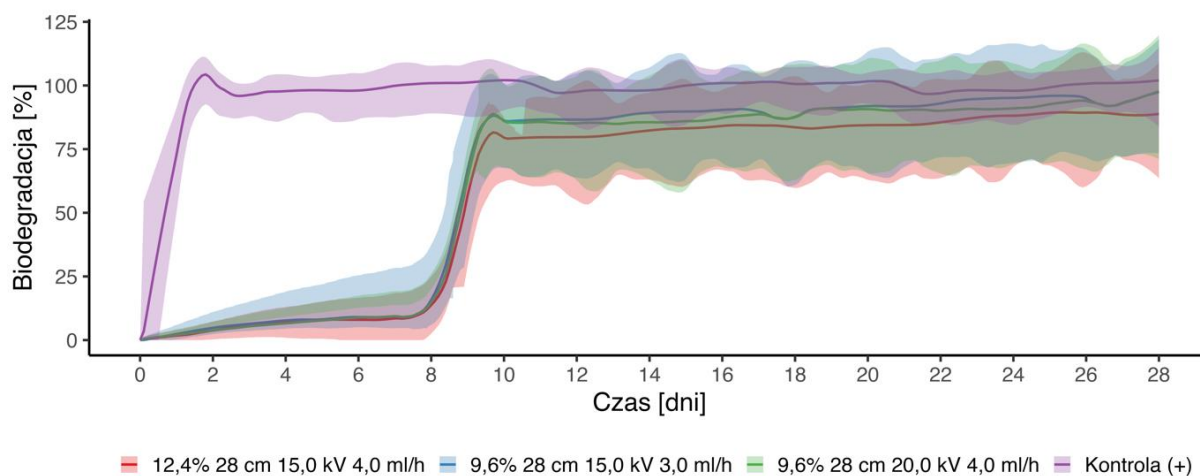
Wyniki z próbek badanych porównano z wynikami uzyskanymi w kontroli (+) z obecnością glukozy (osad czynny) oraz celulozy (mieszanka kompostująca) oraz kontroli (-) bez obecności badanej substancji (niezbędne do oceny naturalnego tła procesu biodegradacji), aby ocenić rzeczywisty stopień biodegradacji PLA. Na podstawie zużycia O<sub>2</sub> i produkcji CO<sub>2</sub> obliczono wskaźnik biodegradacji, wyrażany jako procent rozkładu materiału w stosunku do jego masy początkowej. Wyniki testu badanych materiałów przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11 Wyniki testu biodegradacji materiałów elektroprzędzonych metodą OxiTop

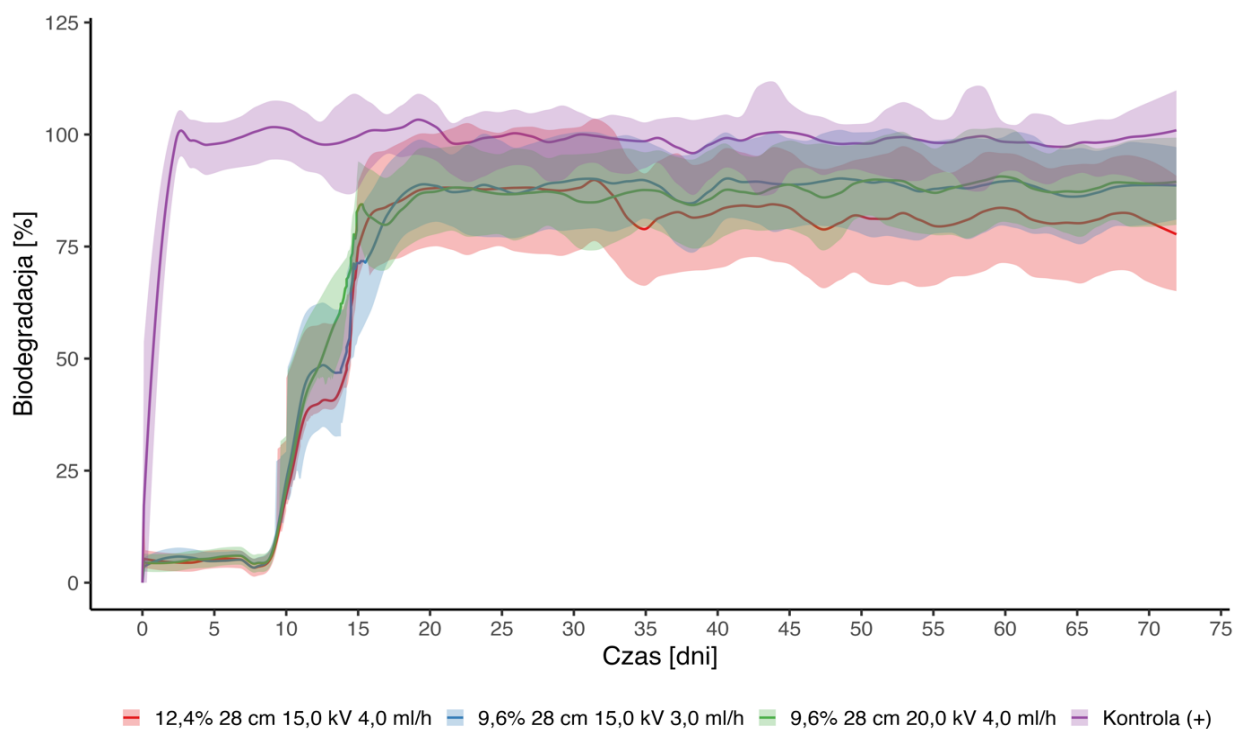
PLA 3052D	Wskaźnik biodegradacji [%]
<b>OSAD CZYNNY</b>	
9,6% 28 cm 15,0 kV 3,0 cm <sup>3</sup> /h	92,6%
9,6% 28 cm 20,0 kV 4,0 cm <sup>3</sup> /h	92,2%
12,4% 28 cm 15,0 kV 4,0 cm <sup>3</sup> /h	85,4%
<b>MIESZANKA KOMPOSTUJĄCA</b>	
9,6% 28 cm 15,0 kV 3,0 cm <sup>3</sup> /h	76,7%
9,6% 28 cm 20,0 kV 4,0 cm <sup>3</sup> /h	73,0%
12,4% 28 cm 15,0 kV 4,0 cm <sup>3</sup> /h	70,0%

W obu przypadkach zarówno dla osadu czynnego jak i mieszanki kompostującej zaobserwowano okres (ok. ośmiu dób) związany z fazą wpracowania (adaptacji) mikroorganizmów do nowego substratu (materiał elektroprzędzony). Następnie zaobserwować można fazę wzrostu logarytmicznego, a po niej fazę stacjonarną, kiedy nastąpiło ustabilizowanie warunków (rysunek 81 oraz 82).

Najwyższy procent rozkładu wynoszący 92,6% otrzymano dla materiału 9,6% 28 cm 15 kV 3,0 cm<sup>3</sup>/h w osadzie czynnym. Wszystkie badane materiały uległy rozkładowi w co najmniej 73%, wyjątek stanowi materiał 12,4% 28 cm 15 kV 4,0 cm<sup>3</sup>/h (mieszanka kompostująca) dla którego procent rozkładu był najniższy i wynosił 70%. Może być to związane ze strukturą morfologiczną badanych materiałów, zauważono bowiem, że materiały o niższych wartościach średnich średnic włókien ulegały biologicznemu rozkładowi w wyższym stopniu. Uzyskane dla badanych struktur wskaźniki biodegradacji na poziomie co najmniej 70% świadczą o powinowactwie testowanych materiałów ażurowych do procesu biologicznego rozkładu.



Rysunek 81 Zależność biodegradacji materiałów elektroprzędzonych w osadzie czynnym



Rysunek 82 Zależność biodegradacji materiałów elektroprzędzonych w mieszance kompostującej

Test biodegradacji struktur elektroprzędzonych z PLA metodą OxiTop pozwala na ocenę potencjału biodegradacyjnego materiału w warunkach tlenowych, symulując naturalne warunki, mogące wystąpić w oczyszczalni ścieków lub kompostowni. Wyniki testu mogą posłużyć do dalszej optymalizacji materiałów oraz potwierdzenia ich przydatności do zastosowań w zrównoważonym rozwoju i gospodarce odpadami.

## **4 Podsumowanie**

W niniejszej pracy skupiono się na wytworzeniu struktur oraz określeniu ich przydatności w inżynierii środowiska, w szczególności usuwaniu czynników szkodliwych. Określono zakres parametrów procesowych przy stosowaniu których można wytworzyć w sposób powtarzalny strukturę o żądanych właściwościach końcowych, a następnie poddano tak wytworzone struktury ażurowe testom oczyszczania powietrza z mikroorganizmów oraz usuwania węglowodorów ze środowiska wodnego. Właściwości zestawiono z materiałami komercyjnymi stosowanymi w procesach oczyszczania powietrza.

Przeprowadzenie szczegółowych badań dotyczących wpływu zmian parametrów procesowych na końcową morfologię otrzymywanego materiału pozwoliło na optymalizację procesu elektroprzędzenia pod kątem uzyskiwania struktur o kontrolowanej morfologii, co potwierdzono za pomocą mikroskopii SEM. Otrzymane wyniki analiz morfologii materiałów wykazały, że struktury ażurowe charakteryzują się jednolitym rozkładem włókien i odpowiednią porowatością, co jest istotne z punktu widzenia ich potencjalnych zastosowań.

Wykonane badania kapilarne materiałów elektroprzędzonych z użyciem n-heptanu oraz dijdometanu wykazały bezpośrednie powiązanie zdolności sorpcyjnej danej struktury z teoretyczną, obliczoną wielkością kapilar, ale również wpływała na zdolność rozdzielczą materiału badaną w pozostałych testach.

Z kolei analiza porowatości metodą wagową potwierdziła znaczną objętość porów, co jest korzystne w kontekście potencjalnych aplikacji filtracyjnych. Ponadto, badania wzniesienia kapilarnego wykonane dla substancji ropopochodnych oraz testy zdolności sorpcyjnej metodą „plamy na wodzie” dla paliw, wykazały potencjalną przydatność wytworzonych struktur elektroprzędzonych w aplikacjach związanych z oczyszczaniem środowiska, szczególnie w przypadku wycieków substancji ropopochodnych.

Testy zdolności rozdzielczej wobec zawiesin mikroorganizmów oraz zdolności zatrzymywania mikroorganizmów w powietrzu wykazały, że struktury elektroprzędzone z poli(kwasu mlekowego) po dalszych optymalizacjach procesu i modyfikacjach morfologii potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie w filtracji mikrobiologicznej oraz mogą skutecznie działać jako filtry powietrza, zarówno w medycynie (środki ochrony osobistej), jak i w systemach ochrony i oczyszczania powietrza.

Wykonane testy biodegradacji metodą OxiTop w obecności osadu czynnego i mieszanki kompostującej potwierdziły, że struktury elektroprzędzone z polilaktydu są materiałem

przyjaznym dla środowiska, który może ulegać biologicznemu rozkładowi w warunkach tlenowych w określonym czasie.

Podsumowując, szereg przeprowadzonych badań i analiz potwierdza, że biopolimerowe struktury azurowe z poli(kwasu mlekowego) posiadają znaczący potencjał aplikacyjny w dziedzinie inżynierii środowiska. W szczególności wykazano zastosowania w zakresie: filtracji, mikrobiologicznego oczyszczania powietrza, oczyszczania środowiska glebowego i wodnego oraz co kluczowe dla przedstawianego w pracy rozwiązania materiały te posiadają powinowactwo do procesów biologicznego rozkładu. Przedstawione w niniejszej pracy rozwiązania oferują połączenie wysokiej wydajności z ekologicznymi korzyściami, co czyni je atrakcyjną alternatywą w różnych zastosowaniach przemysłowych i konsumenckich.

## **5 Wnioski końcowe**

- W pracy opracowano zestaw optymalnych parametrów do procesu elektroprzędzenia i wykazano możliwość stabilnego prowadzenia procesu oraz wytworzenia elektroprzędzonych struktur azurowych z PLA w układach z użyciem jednego rozpuszczalnika (chloroformu).
- Optymalizacja procesu elektroprzędzenia umożliwiła wytworzenie struktur azurowych z polilaktydu (PLA 3052D) o kontrolowanej morfologii, charakteryzujących się jednorodnym rozkładem włókien i wysoką porowatością.
- Wysoka porowatość mat wytworzonych z granulatu PLA 3052D, potwierdzona metodą wagową, czyni je odpowiednimi do zastosowań filtracyjnych. Wykazano, że struktury mogą skutecznie zatrzymywać mikroorganizmy, co jest istotne dla ochrony zdrowia oraz środowiska.
- Na podstawie analiz otrzymanych struktur określono, że na porowatość wytworu, poza parametrami wymienianymi w literaturze takimi jak: temperatura i wilgotność wpływ ma również potencjał elektryczny.
- Na podstawie przeprowadzonych wyników wyznaczono okno procesowe dla procesu elektroprzędzenia z roztworu PLA z granulatów komercyjnie dostępnych.
- Wykazano możliwość wytworzenia materiału ze strukturą „szytego na miarę”.
- Testy dla substancji ropopochodnych wskazują na przydatność struktur PLA do adsorpcji substancji ropopochodnych, co sugeruje ich potencjalne zastosowanie w akcjach

ratunkowych i remediacyjnych w przypadku wycieków olejów i innych substancji szkodliwych dla środowiska.

- Biodegradowalność materiałów z elektroprzędzonego PLA, potwierdzona metodą OxiTop w obecności osadu czynnego i mieszanki kompostującej, jest istotnym atutem materiałów w kontekście zrównoważonego rozwoju. Materiały te mogą znaleźć dane zastosowanie a po spełnieniu swojej funkcji mogą być bezpiecznie utylizowane.

## ***6 Potencjał aplikacyjny opisywanego rozwiązania oraz perspektywy dalszych badań***

Opisywane w pracy rozwiązania, czyli elektroprzędzone z roztworu struktury polilaktydu (PLA 3052D) wykazują pierwiastek aplikacyjny w wielu dziedzinach, szczególnie w kontekście zastosowań związanych z procesami filtracji, ochroną środowiska oraz medycyną. Poniżej przedstawiono podsumowanie wyników przeprowadzonych badań, omówienie potencjalnych zastosowań oraz perspektywy, na podstawie uzyskanych wyników.

- Optymalizacja i opracowanie **zakresu parametrów** elektroprzędzenia PLA 3052D w chloroformie pozwoliła na uzyskanie mat o jednorodnej i kontrolowanej strukturze oraz implementację rozwiązania dla innych komercyjnie dostępnych granulatów. W perspektywie należałoby skupić się na ewentualnej zmianie rozpuszczalnika, wprowadzając ich mieszaninę;
- Test zdolności rozdzielczej wobec mikroorganizmów wykazał, że maty elektroprzędzone z PLA mogą po dokonaniu dalszych modyfikacji i prac być skuteczne w **zatrzymywaniu bakterii i drożdży**. Wskazuje to na potencjalne zastosowanie tych materiałów w medycynie (warstwy filtracyjne w maskach ochronnych, materiałach opatrunkowych) lub w inżynierii środowiska jako elementy w systemach oczyszczania wody;
- Materiały z PLA wykazały wysoką zdolność do **zatrzymywania mikroorganizmów obecnych w powietrzu**. Dzięki temu mogą znaleźć zastosowanie jako elementy filtrów powietrza lub środki ochrony osobistej;
- Wyniki testów wzniesienia kapilarnego dla substancji ropopochodnych, takich jak olej mineralny, syntetyczny, olej napędowy i benzyna, sugerują, że struktury PLA mogą być skuteczne w zastosowaniach związanych z sorpcją i separacją cieczy ropopochodnych. Szybkie wchłanianie i podnoszenie tych substancji przez maty



wskazuje na ich potencjał w zastosowaniach związanych z oczyszczaniem środowiska, np. w przypadku wycieków ropy naftowej (zarówno w środowisku glebowym jak i wodnym – uzupełnienie testu o test „plamy na wodzie”). Test zdolności sorpcyjnej oleju napędowego i benzyny metodą "plamy na wodzie" wykazał, że maty PLA są wysoce skuteczne w **pochłanianiu substancji ropopochodnych z powierzchni wody**;

- Omawiane struktury elektroprzędzone charakteryzują się powinowactwem do procesów **biologicznego rozkładu** co potwierdził test metodą OxiTop. Wskazuje to na znaczną przewagę proponowanego rozwiązania nad obecnie dostępnymi, ponieważ prezentowane struktury mogą zostać zamiennikami obecnie stosowanych materiałów a jednocześnie być przyjaznymi dla środowiska;
- Maty te oferują połączenie wysokiej wydajności z ekologicznymi korzyściami, co czyni je atrakcyjnym wyborem w różnych zastosowaniach;

## ***7 Spis aktywności autora w trakcie doktoratu***

### **Konferencje:**

- Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska Eko-Dok, (Boguszów-Gorce 6-8 czerwca 2022), wystąpienie ustne, temat: „Polikwas mlekowy – perspektywy rozwoju w materiałach o wysokim stopniu porowatości”.
- Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska Eko-Dok, (Boguszów-Gorce 6-8 czerwca 2022), wystąpienie ustne, temat: „Wpływ składu fazy ciekłej na właściwości biomat polimerowych”.
- XII Ogólnokrajowa Konferencja Młodzi Naukowcy w Polsce - Badania i Rozwój., (online 16 listopada 2020), wystąpienie ustne, temat: „Biotworzywa w procesie elektroprzędzenia”.
- XII Ogólnokrajowa Konferencja Młodzi Naukowcy w Polsce - Badania i Rozwój., (online 16 listopada 2020), wystąpienie ustne, temat: „Niewłókniste struktury elektroprzędzone”.
- I Ogólnopolska Doktorancka Konferencja Interdyscyplinarna, (online 19 maja 2020), poster, temat: „Elektroprzędzenie jako możliwa technika wytwarzania scaffoldów”.

- VI edycja międzynarodowej konferencji „Innowacyjne pomysły młodych naukowców: Nauka – Startup – Przemysł”, (Kraków 11-13 maja 2020), wystąpienie ustne, temat: „Elektroprzędzenie jako metoda przetwórstwa tworzyw w skali mikro i nano”.
- International Conference on Advances in Energy Systems and Environmental Engineering (ASEE19) (Wrocław 9-12 czerwca 2019), wystąpienie ustne, temat: “PLA - based electrospun structures”.
- XI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2019 (Lublin 23-24 marca 2019), wystąpienie ustne, temat: „Podatność polimerowych struktur ażurowych na wytworzenie powłoki biofilmu”.

### **Prace naukowe:**

- M. Borowczak, K. Sobczyk, K. Leluk, Electrospun openwork structures for applications in environmental engineering., POLIMERY, VOL. 69 NO. 6 (2024), Warszawa, 2024
- K. Sobczyk, M. Borowczak, K. Leluk, Biotworzywa w procesie elektroprzędzenia., Monografia Naukowa., Wyd. Młodzi Naukowcy, s. 77-84, Poznań, 2021
- K. Sobczyk, M. Borowczak, K. Leluk, J. Ludwiczak, Materiały ażurowe o zwiększonej powierzchni właściwej., Monografia Naukowa., Wyd. Młodzi Naukowcy, s. 85-91, Poznań, 2021
- M. Borowczak, K. Sobczyk, K. Leluk, Niewłókniste struktury elektroprzędzone., Monografia Naukowa., Wyd. Młodzi Naukowcy, s. 17-22, Poznań, 2021
- K. Sobczyk, M. Borowczak, K. Leluk; PLA - based electrospun structures., W: International Conference on Advances in Energy Systems and Environmental Engineering (ASEE19): Wrocław, Poland, June 9-12, (E3S Web of Conferences, ISSN 2267-1242; vol. 116)
- M. Borowczak, K. Sobczyk, K. Leluk; Unique properties of Ecoflex® electrospun structures., W: International Conference on Advances in Energy Systems and Environmental Engineering (ASEE19): Wrocław, Poland, June 9-12, 2019 (E3S Web of Conferences, ISSN 2267-1242; vol. 116)
- K. Leluk, K. Sobczyk, M. Borowczak; Polycaprolactone: new insight into classic material., W: 10th Conference on Interdisciplinary Problems in Environmental Protection and Engineering, EKO-DOK 2018: Polanica-Zdrój, Poland, April 16-18, 2018 (E3S Web of Conferences, ISSN 2267-1242; vol. 44)

## Projekty:

- Wykonawca w projekcie w ramach XIV edycji programu Lider (NCBiR), numer wniosku o dofinansowanie: 0079/L-13/2022, Tytuł projektu: Synergia odpadów tworzyw sztucznych, odpadów budowlanych z rozbiórki oraz innych odpadów przemysłowych do wykonywania chodników i ścieżek rowerowych w 100% z recyklingu (SORCERER).
- Przygotowanie (kierownik projektu) i złożenie projektu studenckiego Koła Naukowego Environmental Team (Sekcja Biotechnologii Środowiska) do konkursu Funduszu Aktywności Studenckiej (FAST) edycja 2023. Tytuł projektu: „Biopolimerowe układy ażurowe o właściwościach biostatycznych”, data złożenia wniosku: 2023-03-23.
- Koordynator projektu studenckiego Koła Naukowego Environmental Team (Sekcja Biotechnologii Środowiska), numer wniosku: 9/W7/2023, Tytuł projektu: „Biostatyczne maty z polimerów biodegradowalnych (cz. II)”.
- Wykonawca w projekcie studenckiego Koła Naukowego Environmental Team (Sekcja Biotechnologii Środowiska), numer wniosku: 17/W7/2022, Tytuł projektu: „Skuteczność promieniowania ultrafioletowego (UV-C) na mikroorganizmy tworzące biofilm”.
- Złożenie wniosku o dofinansowanie projektu w ramach XIII edycji programu Lider (NCBiR), numer wniosku o dofinansowanie: 0187/L-13/2022, Data złożenia wniosku: 2022-06-30. Tytuł projektu: Innowacyjne wykorzystanie potencjału wód deszczowych w racjonalnej gospodarce wodnej Polski z zastosowaniem polimerowych membran biodegradowalnych.
- Przygotowanie i złożenie wniosku o dofinansowanie projektu w ramach programu SMALL GRANT SCHEME call (NCBiR), numer wniosku o dofinansowanie: NOR/SGS/InBIO/0195/2020, Data złożenia wniosku: 2020-12-11. Tytuł projektu: Indoor air biofilter with closed material and water cycling.
- Przygotowanie i złożenie wniosku o dofinansowanie projektu w ramach programu SMALL GRANT SCHEME call (NCBiR), numer wniosku o dofinansowanie: NOR/SGS/BioReComp/0021/2020, Data złożenia wniosku: 2020-12-09. Tytuł projektu: Innovative bioplastic composites filled with waste crop fillers.

- Przygotowanie i złożenie wniosku o dofinansowanie projektu w ramach programu CORNET 30th Call for Proposals (NCBiR), numer wniosku o dofinansowanie: CORNET/30/1/2020, Data złożenia wniosku: 2020-09-22. Tytuł projektu: Using agro-waste flax to upgrade recycled plastics.
- Zatrudnienie jako pracownik techniczny w Projekcie POIR.02.03.02-02-0003/16, Umowa zlecenia nr: 1/09/W7/2017 – Politechnika Wrocławska

#### **Nagrody:**

- Wyróżnienie JM Rektora Politechniki Wrocławskiej 2021,
- Wyróżnienie JM Rektora Politechniki Wrocławskiej 2022,
- Nagroda w I edycji konkursu Santander Universidades.

#### **Krajowe i zagraniczne staże naukowe:**

- Institute of Agrochemistry and Food Technology (IATA) – Spanish Council for Scientific Research (CSIC), 01.11.2021 - 31.03.2022
- University of Aveiro (Programie Blended Intensive Programme – BIP Sustainable Plastics), 06.06.2022 - 12.09.2022 (okres mobilności: 20.07.2022-26.07.2022)

#### **Złożone wnioski patentowe oraz osiągnięcia w zakresie komercjalizacji wyników działalności naukowej:**

- K. Leluk, K. Sobczyk, M. Borowczak, „Składy biokompozytów na osnowie biopolimeru napełnianego odpadem zbożowym”, data zgłoszenia: 12 października 2020, numer zgłoszenia patentowego 12/PK/2020.
- Transfer know-how: Sieciowany układ ażurowy z materiału biodegradowalnego, K. Leluk, K. Sobczyk, M. Borowczak, umowa numer: PRO/DOR/SU/0181/3917/2017.
- Współwłaściciel i współzałożyciel BDC Technology Sp. z o.o. (14 listopada 2018 – obecnie).

#### **Działania związane z popularyzacją nauki:**

- Organizacja warsztatów „O obrotach butelek niebieskich (i nie tylko)” oraz ich współprowadzenie podczas Dolnośląskiego Festiwalu Nauki 2023 (16-20 września 2023),
- Udział w audycji „Ona i On” w Radio Ziemi Wieluńskiej (21 marca 2023),
- Organizacja warsztatów „Pogromcy plastików - Plastbusters” oraz ich współprowadzenie podczas Dolnośląskiego Festiwalu Nauki 2022 (20-21 września 2022),
- Udział w audycji „Ona i On” w Radio Ziemi Wieluńskiej (13 grudnia 2022),
- Udział w publikacji artykułu w mediach społecznościowych PWr: „Czym zastąpić tradycyjne słomki z tworzyw sztucznych?”, (10 lutego 2021),
- Udział w publikacji artykułu w mediach społecznościowych PWr: „Czas na materiały biodegradowalne”, (16 czerwca 2021),
- Współorganizacja, promocja oraz aktywny udział w wydarzeniu #Trashtagchallenge 2 – YouWRO pozamiata, (19 maja 2021),
- Organizacja warsztatów „PETerator” oraz ich współprowadzenie podczas Dolnośląskiego Festiwalu Nauki 2021 (22 września 2021)
- Udział w programie „Na Synapsach” radia LUZ (21 maja 2021)
- Udział w audycji „Przystanek Nauka” w Radio Wrocław (31 października 2021)
- Udział w audycji „Ona i On” w Radio Ziemi Wieluńskiej (23 lutego 2021)
- Udział w audycji „Ona i On” w Radio Ziemi Wieluńskiej (18 maja 2021)
- Organizacja warsztatów „Pogromcy plastików - Plastbusters” oraz ich współprowadzenie podczas Dolnośląskiego Festiwalu Nauki 2020 (17-23 września 2020),
- Udział w akcji promocyjnej Politechniki Wrocławskiej #jestempwr (16 września 2020),
- Warsztaty tematyczne „Odpady z tworzyw sztucznych a środowisko naturalne” w Publicznej Szkole Podstawowej im. Bł. Ks. Ludwika Gietyngiera w Łagiewnikach (12 lutego 2020),
- Warsztaty tematyczne „Odpady z tworzyw sztucznych a środowisko naturalne” w Publicznej Szkole Podstawowej im. Bł. Ks. Ludwika Gietyngiera w Łagiewnikach (12 lutego 2020),
- Organizacja warsztatów „Długie życie butelki” oraz ich współprowadzenie podczas Dolnośląskiego Festiwalu Nauki 2020 (23 września 2019)

### **Aktywność w gremiach:**

- Członek Rady Doktorantów Politechniki Wrocławskiej XVII kadencji (12 lipca 2022 – 8 listopada 2022),
- Wiceprzewodnicząca ds. Studiów Doktoranckich w Radzie Doktorantów Politechniki Wrocławskiej XVI kadencji (19 listopada 2020 – 8 listopada 2021),
- Prezes Zarządu Koła Naukowego Environmental Team, funkcja pełniona w ciągłości przez 3 kadencje: (pierwsza kadencja: 18.06.2018 – 21.10.2019, druga kadencja: 21.10.2019 – 08.06.2020, trzecia kadencja: 08.06.2020 – 23.06.2021),
- Lider Sekcji Biotechnologia Środowiska Koła Naukowego Environmental Team (1 października 2018 - obecnie).

## Spis rysunków

Rysunek 1 Schemat gospodarki o obiegu zamkniętym [10] .....	12
Rysunek 2 Schemat zasady 6R [14].....	13
Rysunek 3 Wykres faz cyklu życia produktu [18].....	13
Rysunek 4 Przykład reakcji polimeryzacji [21].....	14
Rysunek 5 Schemat budowy polimerów oraz tworzyw sztucznych .....	15
Rysunek 6 Podział polimerów [23] .....	16
Rysunek 7 Podstawowe grupy materiałów inżynierskich .....	18
Rysunek 8 Klasyfikacja polimerów [18].....	19
Rysunek 9 Klasyfikacja tworzyw ze względu na źródło pochodzenia i właściwość biologicznego rozkładu [29].....	21
Rysunek 10 Wzór strukturalny jednostki polilaktydu .....	24
Rysunek 11 Źródła pochodzenia kwasu mlekowego.....	24
Rysunek 12 Otrzymywanie PLA w reakcji polikondensacji kwasu mlekowego [35].....	25
Rysunek 13 Otrzymywanie PLA w reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia laktydu [38] .....	25
Rysunek 14 Udział poszczególnych biotworzyw w rynku światowym (dane za 2023r.) [40].....	27
Rysunek 15 Uproszczony schemat układu do elektroprzędzenia: 1. Pompa infuzyjna, 2. Iniektor zakończony igłą, 3. Uziemiony kolektor, 4. Zasilacz wysokonapięciowy .....	29
Rysunek 16 Podział parametrów procesowych elektroprzędzenia.....	29
Rysunek 17 Analiza numeryczna działania pola elektrycznego na kroplę roztworu polimerowego [56] .....	31
Rysunek 18 Etapy powstawania stożka Taylora i wyciągania włókna polimerowego [59].....	32
Rysunek 19 Parametry występujące w procesie elektroprzędzenia.....	33
Rysunek 20 Typowe morfologie struktur możliwych do wytworzenia w procesie elektroprzędzenia (roztwór PA-6) [64].....	34
Rysunek 21 Etapy formowania stożka Taylora [81] .....	37
Rysunek 22 Rzeczywiste formowanie stożka Taylora z roztworu polimerowego, PLA 3052D .....	38
Rysunek 23 Model przepływu (warstwowy) roztworu polimerowego w igle [84].....	40
Rysunek 24 Wpływ wilgotności na formowanie oraz morfologię włókien opartych o tworzywa rozpuszczalne w wodzie i hydrofilowych [89].....	41
Rysunek 25 Wpływ wilgotności na porowatość nanowłókien z polimetakrylanu metylu (PMMA): a) 15-25% RH, b) 26-40% RH, c) 41-55% RH, d) 56-70% RH [90] .....	42
Rysunek 26 Wytworzone w procesie elektroprzędzenia struktury z chitozanu (CS) w różnych temperaturach: a) 20°C, b) 22°C, c) 27°C i d) 32°C [92].....	43
Rysunek 27 Różnice w procesie formowania włókien polimerowych w procesie elektroprzędzenia ze stopu i roztworu [100].....	45
Rysunek 28 Schemat układu do procesu elektroprzędzenia ze stopu z możliwością kontroli temperatury otoczenia [101].....	45
Rysunek 29 Podział nanomateriałów ze względu na ich właściwości [109].....	48
Rysunek 30 Zanieczyszczenia usuwane w poszczególnych procesach membranowych [122] .....	52
Rysunek 31 Membrana wykonana z nanowłókien poliakrylonitrylu (PAN) i sferoidów z politereftalanu etylenu (PET), a) czoło membrany, b) przekrój [128] .....	54
Rysunek 32 Mechanizmy usuwania zanieczyszczeń na włóknistych materiałach filtracyjnych [135] ..	56
Rysunek 33 Schemat wytwarzania rusztowania tkankowego z modyfikowanego PLA [144] .....	59
Rysunek 34 Schemat budowy generatora tryboelektrycznego: A) z warstwą magazynującą energię, B) Układ podstawowy, bez możliwości magazynowania energii [147] .....	60
Rysunek 35 Schemat wytwarzania generatora tryboelektrycznego opartego na nanowłóknach [108] ..	61
Rysunek 36 Zmiana dynamiki wzrostu nasion powlekanych strukturami elektroprzędzonymi sałaty względem nasion niepowlekanych [153].....	63
Rysunek 37 Roztwory PLA (różne typy) o stężeniu 9,6%.....	69
Rysunek 38 Bionicia Fluidnatek LE-10.....	70
Rysunek 39 Bionicia Fluidnatek LE-500.....	71
Rysunek 40 Urządzenie Agilent seria 1200 z detektorem MiniDAWN TREOS.....	72

<i>Rysunek 41 Tensjometr Krüss EasyDyne (po lewej) oraz tensometr KSV Sigma 700 (po prawej).....</i>	<i>73</i>
<i>Rysunek 42 Wiskozymetr IKA Rotavisc lo-vi (po lewej) oraz wiskozymetr Brookfield Ametek DVI (po prawej) .....</i>	<i>74</i>
<i>Rysunek 43 Przygotowanie próbek do analizy SEM – rozmieszczenie na stolikach .....</i>	<i>74</i>
<i>Rysunek 44 Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) VEGA Tescan 3 (z lewej) oraz HITACHI S-4800 (z prawej).....</i>	<i>75</i>
<i>Rysunek 45 Napyłarka Kressington 108.....</i>	<i>75</i>
<i>Rysunek 46 Metoda pomiaru średniej średnicy włókien .....</i>	<i>77</i>
<i>Rysunek 47 Metoda pomiaru średniej średnicy porów .....</i>	<i>77</i>
<i>Rysunek 48 Schemat postępowania badawczego prowadzącego do opracowania okna procesowego</i>	<i>79</i>
<i>Rysunek 49 Próbkę materiału w układzie do pomiaru wzniesienia kapilarnego metodą Washburn'a.</i>	<i>81</i>
<i>Rysunek 50 Schemat zasady pomiaru wzniesienia kapilarnego .....</i>	<i>81</i>
<i>Rysunek 51 Materiały po próbie rozpuszczania w benzynie (A) i oleju napędowym (B) .....</i>	<i>82</i>
<i>Rysunek 52 Test wzniesienia kapilarnego substancji ropopochodnych (A) olej mineralny (B) olej syntetyczny, (C) olej napędowy, (D) benzyna.....</i>	<i>83</i>
<i>Rysunek 53 Test chłonności paliw metodą „plamy na wodzie” .....</i>	<i>84</i>
<i>Rysunek 54 Schemat układu do badania zdolności rozdzielczej zawiesiny mikroorganizmów.....</i>	<i>86</i>
<i>Rysunek 55 Test szczelności układu do badania zdolności rozdzielczej zawiesiny mikroorganizmów.</i>	<i>87</i>
<i>Rysunek 56 Test zdolności rozdzielczej zawiesiny mikroorganizmów.....</i>	<i>87</i>
<i>Rysunek 57 Układ pomiarowy testu filtracji powietrza – kanał aspiratora wraz z dedykowanym do testu rusztowaniem i zamontowanym filtrem elektroprzędzonym.....</i>	<i>88</i>
<i>Rysunek 58 Schemat testu filtracji powietrza .....</i>	<i>89</i>
<i>Rysunek 59 Próby w obecności osadu czynnego .....</i>	<i>91</i>
<i>Rysunek 60 Próby z mieszkanką kompostującą.....</i>	<i>91</i>
<i>Rysunek 61 Zależność napięcia powierzchniowego od rodzaju granulatu dla roztworów o stężeniu 9,6%.....</i>	<i>93</i>
<i>Rysunek 62 Wartości napięcia powierzchniowego w zależności od stężenia dla roztworów PLA 3052D .....</i>	<i>94</i>
<i>Rysunek 63 Wykres przedstawiający wartości lepkości dynamicznej roztworów polimerowych o stężeniu 9,6%.....</i>	<i>95</i>
<i>Rysunek 64 Wartości lepkości dynamicznej dla różnych stężeń roztworów PLA 3052D.....</i>	<i>96</i>
<i>Rysunek 65 Porównanie struktur (zmiana wilgotności) .....</i>	<i>104</i>
<i>Rysunek 66 Porównanie struktur LE-10 (układ horyzontalny) vs LE-500 (układ wertykalny).....</i>	<i>105</i>
<i>Rysunek 67 Wpływ stężenia roztworu na średnią średnicę włókien.....</i>	<i>107</i>
<i>Rysunek 68 Wpływ stężenia roztworu na średnią średnicę włókien.....</i>	<i>107</i>
<i>Rysunek 69 Wpływ napięcia na średnią średnicę włókien i porowatość.....</i>	<i>108</i>
<i>Rysunek 70 Zestawienie zdjęć SEM oraz wyników testu określenia porowatości materiałów azurowych z PLA 3052 metodą wagową .....</i>	<i>109</i>
<i>Rysunek 71 Wstępny test oceny zwilżalności elektroprzędzonej struktury azurowej w wodzie.....</i>	<i>112</i>
<i>Rysunek 72 Krzywe zwilżalności struktury azurowej względem diiodometanu.....</i>	<i>113</i>
<i>Rysunek 73 Krzywe zwilżalności struktury azurowej względem diiodometanu .....</i>	<i>114</i>
<i>Rysunek 74 Krzywe zwilżania dla benzyny.....</i>	<i>116</i>
<i>Rysunek 75 Krzywe zwilżania wobec oleju napędowego .....</i>	<i>117</i>
<i>Rysunek 76 Krzywe zwilżania wobec oleju syntetycznego .....</i>	<i>118</i>
<i>Rysunek 77 Krzywe zwilżania wobec oleju silikonowego .....</i>	<i>119</i>
<i>Rysunek 78 Przebieg procesu sorpcji metodą „plamy na wodzie” .....</i>	<i>120</i>
<i>Rysunek 79 Porównanie struktur materiałów używanych do testu zdolności rozdzielczej względem zawiesin mikroorganizmów .....</i>	<i>122</i>
<i>Rysunek 80 Porównanie struktur używanych w teście zdolności zatrzymywania mikroorganizmów obecnych w powietrzu .....</i>	<i>123</i>
<i>Rysunek 81 Zależność biodegradacji materiałów elektroprzędzonych w osadzie czynnym.....</i>	<i>125</i>
<i>Rysunek 82 Zależność biodegradacji materiałów elektroprzędzonych w mieszkance kompostującej ..</i>	<i>125</i>
<i>Rysunek 83 Macierz zmian stężenia roztworu oraz potencjału elektrycznego .....</i>	<i>156</i>
<i>Rysunek 84 Macierz zmian potencjału elektrycznego oraz odległości kolektora dla roztworu 9,6%.</i>	<i>158</i>
<i>Rysunek 85 Macierz zmian potencjału elektrycznego oraz odległości kolektora dla stężenia 12,4%.</i>	<i>163</i>



<i>Rysunek 86 Macierz struktur odległość (igła-kolektor) - natężenie przepływu.....</i>	165
<i>Rysunek 87 Macierz zmian potencjału elektrycznego oraz natężenia przepływu roztworu 9,6%.....</i>	168
<i>Rysunek 88 Macierz zmian potencjału elektrycznego oraz natężenia przepływu roztworu 12,4%.....</i>	172
<i>Rysunek 89 Macierz zmiany średnicy wewnętrznej igły dla stężenia 9,6%.....</i>	174
<i>Rysunek 90 Macierz zmiany średnicy wewnętrznej igły dla stężenia 12,4%.....</i>	177
<i>Rysunek 91 Porównanie struktur - zmiana średnicy wewnętrznej i długości igły dla stężenia 9,6% .</i>	177
<i>Rysunek 92 Porównanie struktur - zmiana średnicy wewnętrznej i długości igły dla stężenia 12,4%</i>	178

### **Spis tabel**

<i>Tabela 1 Porównanie właściwości mechanicznych wybranych materiałów.....</i>	26
<i>Tabela 2 Efektywność filtracji struktur filtracyjnych wytwarzanych metodą elektroprzędzenia [132]</i>	57
<i>Tabela 3 Właściwości fizyko-mechaniczne badanych materiałów.....</i>	67
<i>Tabela 4 Szereg igieł stosowanych w procesie elektroprzędzenia z roztworu.....</i>	71
<i>Tabela 5 Zestawienie wartości średniej masy cząsteczkowej dla granulatów PLA.....</i>	92
<i>Tabela 6 Zestawienie zdjęć wraz z parametrami i charakterystyką badanych struktur PLA.....</i>	110
<i>Tabela 7 Obliczone wartości średniej średnicy kapilar wytworzonych materiałów.....</i>	115
<i>Tabela 8 Wyniki testu przeprowadzonego metodą „plamy na wodzie”.....</i>	120
<i>Tabela 9 Zestawienie wyników testu zdolności rozdzielczej względem zawiesiny mikroorganizmów</i>	121
<i>Tabela 10 Zestawienie wyników testu zatrzymywania mikroorganizmów obecnych w powietrzu.....</i>	122
<i>Tabela 11 Wyniki testu biodegradacji materiałów elektroprzędzonych metodą OxiTop.....</i>	124

### **Spis równań**

<i>Równanie 1 Model Kuwabara.....</i>	56
<i>Równanie 2 Wskaźnik jakościowy materiału filtracyjnego.....</i>	56
<i>Równanie 3 Zdolność penetracji przez membranę.....</i>	57
<i>Równanie 4 Zmodyfikowane równanie Washburn'a.....</i>	79
<i>Równanie 5 Redukcja logarytmiczna.....</i>	85
<i>Równanie 6 Procentowa redukcja zawartości mikroorganizmów.....</i>	86
<i>Równanie 7 Jednostki tworzące kolonie w objętości powietrza.....</i>	89

## 8 Bibliografia

- [1] Raport Plastics Europe - PLASTICS - THE FACTS 2022 | OCTOBER 2022, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>
- [2] Sajjad M., Huang Q., Khan S., Khan M. A., Liu Y., Wanga J., Lian F., Wanga Q., Guo G., Microplastics in the soil environment: A critical review, *Environmental Technology & Innovation* 27 (2022) 102408, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102408>
- [3] <https://plastipol.pl/wady-i-zalety-tworzyw-sztucznych/>
- [4] Raport Plastics Europe – Tworzywa sztuczne w obiegu zamkniętym – ANALIZA SYTUACJI W EUROPIE | 2024, <https://plasticseurope.org/pl/knowledge-hub/tworzywa-sztuczne-w-obiegu-zamknietym-analiza-sytuacji-w-europie-2/>
- [5] <https://rmis.jrc.ec.europa.eu/about> (data dostępu 15.05.2024)
- [6] <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-d3d1fa25-a6ec-4c91-9334-0fd30023444b>
- [7] <https://forsal.pl/biznes/energetyka/artykuly/9290439,ropa-naftowa-nie-zawsze-oznacza-bogactwo-ktore-kraje-dysponuja-jej-na.html>
- [8]chrome  
xtension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/<https://www.ornenupstream.pl/PL/GazZiemny/Documents/CoWartoWiedziocoGazie.pdf>
- [9] K. Galos, M. Nieć, B. Radwanek-Bąk, T. Smakowski, K. Szamałek, „Bezpieczeństwo surowcowe Polski – ocena sytuacji w zakresie kopalin nieenergetycznych”, *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 452: 33-42, 2012
- [10] <https://www.europarl.europa.eu/topics/pl/article/20151201STO05603/gospodarka-o-obiegu-zamknietym-definicja-znaczenie-i-korzysci-wideo>
- [11] Praca zbiorowa pod redakcją Mariusza Kruczka, „Innowacyjna zielona gospodarka Część 2 Gospodarka o obiegu zamkniętym w miastach i regionach – możliwości praktycznego zastosowania”, Główny Instytut Górnictwa, Katowice 2021
- [12] <https://www.gov.pl/web/rozwoj-technologie/ekoprojektowanie>
- [13] <https://bazakonkurencyjnosci.funduszeuropejskie.gov.pl/api/files/1304703>
- [14] <https://zsp2-krotoszyn.pl/oszczedzanie-wody-to-za-malo/>
- [15] <https://polskiirynekwegla.pl/goz-slad-weglowy>
- [16] <https://www.teraz-srodowisko.pl/slownik-ochrona-srodowiska/definicja/slad-wodny.html>
- [17] <https://gozwpraktyce.pl/slownik/cykl-zycia-produktu/>

- [18] <https://cyrekdigital.com/pl/baza-wiedzy/cykl-zycia-produktu/>
- [19] [https://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BGPK-3453-3034/c/httpwww\\_bg\\_utp\\_edu\\_plartarchiwum20motoryzacji2011samson-brek2.pdf](https://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BGPK-3453-3034/c/httpwww_bg_utp_edu_plartarchiwum20motoryzacji2011samson-brek2.pdf)
- [20] E. Saldívar-Guerra, E. Vivaldo-Lima, Chapter 1 Introduction to Polymers and Polymer Types, Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing, <https://doi.org/10.1002/9781118480793.ch1>
- [21] [OpenAGH e-podręczniki | Podstawowe definicje](#), data dostępu: 21.04.2023
- [22] Encyklopedia dla wszystkich. Chemia. Wydawnictwo Naukowe i Techniczne Warszawa, s. 53
- [23] H. F. Brinson, L. C. Brinson, “Polymer Engineering Science and Viscoelasticity An Introduction”, 2008 Springer Science+Business Media, LLC
- [24] McNaught A.D., Wilkinson A., Compendium of Chemical Terminology (Gold Book), S.J. Chalk (akt.), International Union of Pure and Applied Chemistry, wyd. 2, Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997
- [25] B. J Seewoo, L. M Goodes, L Mofflin, Y. R Mulders, E. VS Wong, P. Toshniwal, M. Brunner, J. Alex, B. Johnston, A. Elagali, A. Gozt, G. Lyle, O. Choudhury, T. Solomons, C. Symeonides, S. A Dunlop, The plastic health map: A systematic evidence map of human health studies on plastic-associated chemicals, Environment International Volume 181, November 2023, 108225, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.108225v>
- [26] <https://www.tworzywa.pwr.wroc.pl/pl/dydaktyka/identyfikacja-tworzyw>
- [27] A. T. Williams, N. Rangel-Buitrago, The past, present, and future of plastic pollution, Marine Pollution Bulletin Volume 176, March 2022, 113429, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113429>
- [28]. A. Fairhurst, M. Thommen, C. Rytka, Comparison of short and long term creep testing in high performance polymers, Polymer Testing Volume 78, September 2019, 105979, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.105979>
- [29] <https://www.plastech.pl/wiadomosci/Opakowania-biodegradowalne-rozwiazania-w-zakresie-16280?p=3> , data dostępu 13.09.2022
- [30] A. Jayakumar, S. Radoor, S. Siengchin, G. H. Shin, J. T. Kim, Recent progress of bioplastics in their properties, standards, certifications and regulations: A review, Science of The Total Environment Volume 878, 20 June 2023, 163156, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163156>

- [31] <https://epodreczniki.open.agh.edu.pl/handbook/37/module/949/reader>
- [32] Taib, NA.A.B., Rahman, M.R., Huda, D. *et al.* A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer. *Polym. Bull.* **80**, 1179–1213 (2023). <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04160-y>
- [33] Vidhya Nagarajan, Amar K. Mohanty, and Manjusri Misra *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016** 4 (6), 2899-2916 DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00321
- [34] K. M. Nampoothiri, N. R. Nair, R. P. John, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource Technology*, Volume 101, Issue 22, November 2010, Pages 8493-8501, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>
- [35] <https://epodreczniki.open.agh.edu.pl/handbook/37/module/951/reader>
- [36] Södergård A., Stolt M., "3. Industrial Production of High Molecular Weight Poly(Lactic Acid)". In Auras R., Loong-Tak L., Selke S.E.M., Tsuji H., *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. pp. 27–41
- [37] Kricheldorf H.R., Jonté, J.M., "New polymer syntheses". *Polymer Bulletin*. 9 (6–7)
- [38] <https://epodreczniki.open.agh.edu.pl/handbook/37/module/951/reader>
- [39] *Archives of Waste Management and Environmental Protection*, vol. 12 issue 2 (2010)
- [40] <https://www.european-bioplastics.org/market/#>
- [41]. S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.-Eong Teo, T.-Cheng Lim, Z. Ma, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005 <https://doi.org/10.1142/5894>
- [42] T. Lin, J. Fang, *Fundamentals of Electrospinning & Electrospun Nanofibers*, DEStech Publications, Inc., ISBN No. 978-1-60595-160-7, 2017
- [43] Wang et al. *NPG Asia Materials* (2021), <https://doi.org/10.1038/s41427-020-00267-8>
- [44] *Adv. Healthcare Mater.* **2012**, 1, 10–25, DOI: 10.1002/adhm.201100021
- [45] Jun I, Han H-S, Edwards JR, Jeon H. Electrospun Fibrous Scaffolds for Tissue Engineering: Viewpoints on Architecture and Fabrication. *International Journal of Molecular Sciences*. 2018; 19(3):745. <https://doi.org/10.3390/ijms19030745>
- [46] *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 90 (2023) 105156, <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2023.105156>
- [47] J. Xue, T. Wu, Y. Dai, Y. Xia, *Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications*, *Chem Rev.* 2019 April 24; 119(8): 5298–5415. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00593

- [48] A. Haider, S. Haider, I.-K. Kang, A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology, *Arabian Journal of Chemistry* (2018) 11, 1165–1188, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015>
- [49] A. Keirouz, Z. Wang, V. S. Reddy, Z. K. Nagy, P. Vass, M. Buzgo, S. Ramakrishna, N. Radacsi, The History of Electrospinning: Past, Present, and Future Developments, *Adv. Mater. Technol.* 2023, 8, 2201723, DOI: 10.1002/admt.202201723
- [50] X.-X. Wang, G.-F. Yu, J. Zhang, M. Yu, S. Ramakrishna, Y.-Z. Long, Conductive polymer ultrafine fibers via electrospinning: Preparation, physical properties and applications, *Progress in Materials Science* 115 (2021) 100704, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100704>
- [51] S. Nagarajan, M. Bechelany, N. S. Kalkura, P. Miele, C. P. Bohatier, S. Balme, Chapter 20 - Electrospun Nanofibers for Drug Delivery in Regenerative Medicine, *Applications of Targeted Nano Drugs and Delivery Systems Nanoscience and Nanotechnology in Drug Delivery Micro and Nano Technologies 2019*, Pages 595-625, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814029-1.00020-X>
- [52] M. Badmus, J. Liu, N. Wang, N. Radacsi, Y. Zhao, Hierarchically electrospun nanofibers and their applications: A review, *Nano Materials Science* 3 (2021) 213–232, <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2020.11.003>
- [53] S. Comlekci, Electrostatic field considerations related force effect on electrospinning, *Journal of Electrostatics* 70 (2012) 149-151, doi:10.1016/j.elstat.2011.12.001
- [54] Y.-Z. Long, X. Yan, X.-X. Wang, J. Zhang, M. Yu, Chapter 2 - Electrospinning: The Setup and Procedure, *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*, William Andrew Publishing, 2019, Pages 21-52, ISBN 9780323512701
- [55] G. William, de Magnet (Trans. By P. E. Mottelay), 1600
- [56] Lei TP; Lu XZ; Yang F Fabrication of Various Micro/Nano Structures by Modified Near-Field Electrospinning. *AIP Adv* 2015, 5, 041301.
- [57] D. Pisignano, *Polymer Nanofibers: Building Blocks for Nanotechnology*, Royal Society of Chemistry, ISBN: 978-1-84973-774-6, 2013, <https://doi.org/10.1039/9781849737746>
- [58] M. S. Islam, B. C. Ang, A. Andriyana, A. M. Affi, A review on fabrication of nanofibers via electrospinning and their applications, *SN Applied Sciences* (2019) 1:1248 | <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1288-4>
- [59] N.Z.A. Al-Hazeem, Nanofibers and electrospinning method. *Nov. Nanomater.- Synth. Appl*, in: George Kyzas (Ed.), InTechOpen, 2018, pp. 191–210.

- [60] Reneker DH, Kataphinan W, Theron A, Zussman E, Yarin A (2002) Nanofiber garlands of polycaprolactone by electrospinning. *Polymer* 43(25):6785–6794. doi:10.1016/s0032-3861(02)00595-5
- [61] S. Kailasa, M. S. B. Reddy, M. R. Maurya, B. G. Rani, K. V. Rao, K. K. Sadasivuni, Electrospun Nanofibers: Materials, Synthesis Parameters, and Their Role in Sensing Applications, *Macromol. Mater. Eng.* 2021, 306, 2100410, DOI: 10.1002/mame.202100410
- [62] H. M. Ibrahim, A. Klingner, A review on electrospun polymeric nanofibers: Production parameters and potential applications, *Polymer Testing* 90 (2020) 106647, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106647>
- [63] L. Du, H. Xu, Y. Zhang, F. Zou, Electrospinning of Polycaprolactone Nanofibers with DMF Additive: The Effect of Solution Properties on Jet Perturbation and Fiber Morphologies, *Fibers and Polymers* 2016, Vol.17, No.5, 751-759, DOI 10.1007/s12221-016-6045-3
- [64] A.H. Hekmati, A. Rashidi, R. Ghazisaeidi, J.-Y. Drean, Effect of needle length, electrospinning distance, and solution concentration on morphological properties of polyamide-6 electrospun nanowebs, *Textile Research Journal* 0(00) 1–15, DOI: 10.1177/0040517512471746
- [65] S. K. Tiwari, S. S. Venkatraman, Importance of viscosity parameters in electrospinning: Of monolithic and core–shell fibers, *Materials Science and Engineering: C* Volume 32, Issue 5, 1 July 2012, Pages 1037-1042, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.02.019>
- [66] Nie H, He A, Zheng J, Xu S, Li J, Han CC. Effects of chain conformation and entanglement on the electrospinning of pure alginate. *Biomacromolecules*. 2008;9(5):1362-1365. doi:10.1021/bm701349j
- [67] S. L. Shenoy, W. D. Bates, H. L. Frisch, G. E. Wnek, Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer–polymer interaction limit *Polymer* Volume 46, Issue 10 , 25 April 2005, Pages 3372-3384, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.03.011>
- [68] D. Han, A. J. Steckl, Coaxial Electrospinning Formation of Complex Polymer Fibers and their Applications, *Polymer Chemistry*, Volume84, Issue10 October 2019 Pages 1453-1497, <https://doi.org/10.1002/cplu.201900281>
- [69] Slejko, E.A.; Carraro, G.; Huang, X.; Smerieri, M. Advances in the Fabrication, Properties, and Applications of Electrospun PEDOT-Based Conductive Nanofibers. *Polymers* **2024**, *16*, 2514. <https://doi.org/10.3390/polym16172514>

- [70] A. Zaitoon, L.-T. Lim, Effect of poly(ethylene oxide) on the electrospinning behavior and characteristics of ethyl cellulose composite fibers, *Materialia* Volume 10, May 2020, 100649, <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100649>
- [71] A. Bonakdar, M.; Rodrigue, D. Electrospinning: Processes, Structures, and Materials. *Macromol* 2024, 4, 58-103. <https://doi.org/10.3390/macromol4010004>
- [72] Guo, Y., Wang, X., Shen, Y. et al. Research progress, models and simulation of electrospinning technology: a review. *J Mater Sci* 57, 58–104 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06575-w>
- [73] A. Doderò, I. Donati, S. Scarfi, S. Mirata, S. Alberti, P. Lova, D. Comoretto, M. Alloisio, S. Vicini, M. Castellano, Effect of sodium alginate molecular structure on electrospun membrane cell adhesion, *Materials Science and Engineering: C*, volume 124, 2021,112067, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112067>
- [74] F. K. Mwiiri, R. Daniels, Influence of PVA Molecular Weight and Concentration on Electrospinnability of Birch Bark Extract-Loaded Nanofibrous Scaffolds Intended for Enhanced Wound Healing, *Molecules* 2020, 25, 4799; doi:10.3390/molecules25204799
- [75] L. Jia X.-hong Qin, The effect of different surfactants on the electrospinning poly(vinyl alcohol) (PVA) nanofibers, *J Therm Anal Calorim* (2013) 112:595–605, DOI 10.1007/s10973-012-2607-9
- [76] B. Ding, J. Yu, Editors, *Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications*, *Nanostructure Science and Technology*, Springer (2014), DOI 10.1007/978-3-642-54160-5\_\_1
- [77] K. Nartetamrongsutt, G. G. Chase, The influence of salt and solvent concentrations on electrospun polyvinylpyrrolidone fiber diameters and bead formation, *Polymer* 54 (2013) 2166e2173, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2013.02.028>
- [78] K. P. Matabola, R. M. Moutloali, The influence of electrospinning parameters on the morphology and diameter of poly(vinylidene fluoride) nanofibers- effect of sodium chloride, *J Mater Sci* (2013) 48:5475–5482, DOI 10.1007/s10853-013-7341-6
- [79] W. Klairutsamee, P. Supaphol, I. Jangchud, Electrospinnability of poly(butylene succinate): Effects of solvents and organic salt on the fiber size and morphology, *J. APPL. POLYM. SCI.* 2015, DOI: 10.1002/APP.42716
- [80] S. Mohammadzadehmoghadam, Y. Dong, S. Barbhuiya, L. Guo, D. Liu, R. Umer, X. Qi Y. Tang (2016). Electrospinning: Current Status and Future Trends. *Nano-Size Polymers*, 89–154. doi:10.1007/978-3-319-39715-3\_4

- [81] A. Baji, Y.-W. Mai, S. C. Wong, M. Abtahi, P. Chen, Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties, *Composites Science and Technology* 70 (2010) 703–718, doi:10.1016/j.compscitech.2010.01.010
- [82] Y.-Z. Long, X. Yan, X.-X. Wang, J. Zhang, M. Yu, Chapter 2 - Electrospinning: The Setup and Procedure, Chapter 2 - Electrospinning: The Setup and Procedure, *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*, In *Micro and Nano Technologies*, William Andrew Publishing, 2019, Pages 21-52, ISBN 9780323512701
- [83] R. Abdulhussain, A. Adebisi, B. R. Conway, K. A.-Addo, Electrospun nanofibers: Exploring process parameters, polymer selection, and recent applications in pharmaceuticals and drug delivery, *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 90 (2023) 105156, <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2023.105156>
- [84] H. He, Y. Kara, K. Molnar, Effect of needle characteristic on fibrous PEO produced by electrospinning, *Resolution and Discovery* 4 (1) (2019) 7–11., <https://doi.org/10.1556/2051.2018.00063>
- [85] A. Raksa, P.-on Numpaisal, Y. Ruksakulpiwat, The effect of humidity during electrospinning on morphology and mechanical properties of SF/PVA nanofibers, Volume 47, Part 12, 2021, Pages 3458 3461, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.459>
- [86] R.Casasola, N.L. Thomas, A.Trybala, S.Georgiadou, Electrospun poly lactic acid (PLA) fibres: Effect of different solvent systems on fibre morphology and diameter, *Polymer* Volume 55, Issue 18, 2 September 2014, Pages 4728-4737, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.032>
- [87] P. K. Szewczyk, U. Stachewicz, The impact of relative humidity on electrospun polymer fibers: From structural changes to fiber morphology, *Advances in Colloid and Interface Science* Volume 286, December 2020, 102315, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102315>
- [88] C. Huang, N.L. Thomas, Fabricating porous poly(lactic acid) fibres via electrospinning, *European Polymer Journal* Volume 99, February 2018, Pages 464-476, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.025>
- [89] D. Mailley, A. Hebraud, G. Schlatter, A review on the impact of humidity during electrospinning: From the nanofiber structure engineering to the applications, *Macromol. Mater. Eng.* 306 (7) (2021) 2100115., DOI 10.1002/mame.202100115
- [90] Bae, H.-S., Haider, A., Selim, K.M.K., Kang, D.-Y., Kim, E.-J., Kang, I.-K., 2013. Fabrication of highly porous PMMA electrospun fibers and their application in the removal of phenol and iodine. *J. Polym. Res.* 20 (7), 1–7., Temperature effects on electrospun chitosan nanofibers, *Green Processing and Synthesis* 2020; 9: 488–495,



- [91] Casper CL, Stephens JS, Tassi NG, Chase DB, Rabolt JF (2004) Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules* 37(2):573–578. doi:10.1021/ma0351975
- [92] D.-T. Van-Pham, T. T. B. Quyen, P. V. Toan, C.-N. Nguyen, M. H. Ho, D. V. H. Thien, Temperature effects on electrospun chitosan nanofibers, *Green Processing and Synthesis* 2020; 9: 488–495
- [93] W. Yang, H. Li , X. Chen, Chapter 11 - Melt Electrospinning, *Electrospinning: Nanofabrication and Applications Micro and Nano Technologies* 2019, Pages 339-361, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51270-1.00011-X>
- [94] Norton, C. Method of and Apparatus for Producing Fibrous or Filamentary Material. U.S. Patent 2048651, 21 July 1936.
- [95] Xu, H.; Yamamoto, M.; Yamane, H. Melt electrospinning: Electrostatics and spinnability. *Polymer (Guildf)* **2017**, 132, 206–215
- [96] Y. S. Ibrahim, E. A. Hussein, M. M. Zagho, G. G. Abdo, A. A. Elzatahry, Melt Electrospinning Designs for Nanofiber Fabrication for Different Applications, *Int. J. Mol. Sci.* 2019, 20(10), 2455; <https://doi.org/10.3390/ijms20102455>
- [97] Bachs-Herrera, A.; Yousefzade, O.; del Valle, L.J.; Puiggali, J. Melt Electrospinning of Polymers: Blends, Nanocomposites, Additives and Applications. *Appl. Sci.* 2021, 11, 1808. <https://doi.org/10.3390/app1104180>
- [98] Agbolaghi, S.; Abbaspour, S.; Abbasi, F. A comprehensive review on polymer single crystals-From fundamental concepts to applications. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, 81
- [99] Dalton, P.; Grafahrend, D.; Klinkhammer, K.; Klee, D.; Möller, M. Electrospinning of polymer melts: Phenomenological observations. *Polymer* **2007**, 48, 6823–6833
- [100] Morikawa, K.; Vashisth, A.; Grimme, C.J.; Green, M.J.; Naraghi, M. Wire Melt Electrospinning of Thin Polymeric Fibers via Strong Electrostatic Field Gradients. *Macromol. Mater. Eng.* 2019, 304
- [101] Zhou, H.; Green, T.B.; Joo, Y.L. The thermal effects on electrospinning of polylactic acid melts. *Polymer (Guildf)* **2006**, 47, 7497–7505.
- [102] Y. Zhong, P. Godwin, Y. Jin, H. Xiao, Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 3 (2020) 27e35, <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.11.002>
- [103] S. Farah, D. G. Anderson, R. Langer, Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review, *Advanced Drug*

Delivery Reviews Volume 107, 15 December 2016, Pages 367-392,  
<https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>

[104] V. DeStefano, S. Khan, A. Tabada, Applications of PLA in modern medicine, Engineered Regeneration Volume 1, 2020, Pages 76-87,  
<https://doi.org/10.1016/j.engreg.2020.08.002>

[105] Ranakoti, L.; Gangil, B.; Mishra, S.K.; Singh, T.; Sharma, S.; Ilyas, R.; El-Khatib, S. Critical Review on Polylactic Acid: Properties, Structure, Processing, Biocomposites, and Nanocomposites. *Materials* 2022, 15, 4312. <https://doi.org/10.3390/ma15124312>

[106] Shekhar, N., Mondal, A. Synthesis, properties, environmental degradation, processing, and applications of Polylactic Acid (PLA): an overview. *Polym. Bull.* **81**, 11421–11457 (2024).  
<https://doi.org/10.1007/s00289-024-05252-7>

[107] N. Baig, I. Kammakakam, W. Falathabe, Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges, *Mater. Adv.*, 2021, 2, 1821–1871, DOI:10.1039/d0ma00807a

[108] L. A. Kolahalam, I.V. Kasi Viswanath, B. S. Diwakar, B. Govindh, V. Reddy, Y.L.N. Murthy, Review on nanomaterials: Synthesis and applications, *Materials Today: Proceedings* 18 (2019) 2182–2190, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.371>

[109] Źródło internetowe: [Nanomateriały | Centrum NanoBioMedyczne | Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu \(amu.edu.pl\)](http://Nanomateriały|CentrumNanoBioMedyczne|Uniwersytetim.AdamaMickiewicza.wPoznaniu(amu.edu.pl)), data dostępu 08.02.2022

[110] R. J. Varghese, E. h. M. Sakho, S. Parani, S. Thomas, O. S. Oluwafemi, J. Wu, Chapter 3 Introduction to nanomaterials: synthesis and applications, *Nanomaterials for Solar Cell Applications* 2019, Pages 75-95, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813337-8.00003-5>

[111] J.M. Carlsson, P.M. Martin, *Chemical Vapor Deposition*, third ed., William Andrew Publishing, 2010, pp. 314\_363.

[112] Michael F. Hochella, Jr. *et al.*, Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system. *Science* **363**, eaau8299(2019). DOI:10.1126/science.aau8299

[113] E. R. Bandala, M. Berli, Engineered nanomaterials (ENMs) and their role at the nexus of Food, Energy, and Water, *Materials Science for Energy Technologies* Volume 2, Issue 1, April 2019, Pages 29-40, <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.09.004>

[114] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H He, K. Matyjaszewski, Design and Preparation of Porous Polymers, *Chem.Rev.*2012, 112, 3959–4015, [dx.doi.org/10.1021/cr200440z](https://doi.org/10.1021/cr200440z)

[115] D. S. Ahmed, G. A. El-Hiti, E. Yousif, A. A. Ali, A. S. Hameed, Design and synthesis of porous polymeric materials and their applications in gas capture and storage: a review, *Journal of Polymer Research* (2018) 25: 75 <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1474-x>

- [116] W. Song, Y. Zhang, C. H. Tran, H. K. Choi, D.-G. Yu, I. Kim, Porous organic polymers with defined morphologies: Synthesis, assembly, and emerging applications, *Progress in Polymer Science* Volume 142, July 2023, 101691
- [117] M. G. Mohamed, A. F. M. EL-Mahdy, M. G. Kotpa, S.-W. Kuo, Advances in porous organic polymers: syntheses, structures, and diverse applications, *Mater. Adv.*, 2022,3, 707-733, DOI: <https://doi.org/10.1039/D1MA00771H>
- [118] Mi Y, Zhao Z, Wu H, Lu Y, Wang N. Porous Polymer Materials in Triboelectric Nanogenerators: A Review. *Polymers*. 2023; 15(22):4383. <https://doi.org/10.3390/polym15224383>
- [119] Bijl, D. L., Biemans, H., Bogaart, P. W., Dekker, S. C., Doelman, J. C., Stehfest, E., & van Vuuren, D. P. (2018). A global analysis of future water deficit based on different allocation mechanisms. *Water Resources Research*, 54, 5803–5824. <https://doi.org/10.1029/2017WR021688>
- [120] Y. Boa, F. Zhou, J. Zhao, J. Liu, J. Liu, P. Ciais, J. Chang, L. Chen, Additional surface-water deficit to meet global universal water accessibility by 2030, *Journal of Cleaner Production* 320 (2021) 128829, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128829>
- [121] Sun, S., Zheng, X., Liu, X. *et al.* Global pattern and drivers of water scarcity research: a combined bibliometric and geographic detector study. *Environ Monit Assess* 194, 523 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10142-4>
- [122] Chen H., Huang M., Liu Y., Meng L., Ma M., Functionalized electrospun nanofiber membranes for water treatment: A review, *Science of the Total Environment* 739 (2020) 139944, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139944>
- [123] Wang R., Liu Y., Li B., Hsiao B. S., Chu B., Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration, *Journal of Membrane Science* 392– 393 (2012) 167– 174, doi:10.1016/j.memsci.2011.12.019
- [124] Feng C., Khulbe K.C., Matsuura T., Tabe S., Ismail A.F., Preparation and characterization of electro-spun nanofiber membranes and their possible applications in water treatment, *Separation and Purification Technology* 102 (2013) 118–135, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.09.037>
- [125] M. B. Asif, Z. Zhang, Ceramic membrane technology for water and wastewater treatment: A critical review of performance, full-scale applications, membrane fouling and prospects, *Chemical Engineering Journal* Volume 418, 15 August 2021, 129481, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129481>

- [126] V. Kugarajah, A. K. Ojha, S. Ranjan, N. Dasgupta, M. Ganesapillai, S. Dharmalingam, A. Elmoll, S. A. Hosseini, L. Muthulakshmi, S. Vijayakumar, B. N. Mishra, Future applications of electrospun nanofibers in pressure driven water treatment: A brief review and research update, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 105107, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105107>
- [127] Mikhailova EO. Silver Nanoparticles: Mechanism of Action and Probable Bio-Application. *J Funct Biomater.* 2020;11(4):84. Published 2020 Nov 26. doi:10.3390/jfb11040084
- [128] M. M. A. Shirazi, A. Kargari, S. Ramakrishna, J. Doyle, M. Rajendrian, R. Babu, Electrospun Membranes for Desalination and Water/Wastewater Treatment: A Comprehensive Review, *Journal of Membrane Science and Research* 3 (2017) 209-227, <http://dx.doi.org/10.22079/jmsr.2016.22349>
- [129] De Riccardis, M.F. Electrospun Nanofibrous Membranes for Air Filtration: A Critical Review. *Compounds* 2023, 3, 390–410. <https://doi.org/10.3390/compounds3030030>
- [130] T. Lu, J. Cui, Q. Qu, Y. Wang, J. Zhang, R. Xiong, W. Ma, C. Huang, Multistructured Electrospun Nanofibers for Air Filtration: A Review, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 23293–23313, <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06520>
- [131] Y. Lia, X. Yin, Jianyong Yu, Bin Ding, Electrospun nanofibers for high-performance air filtration, *Composites Communications* 15 (2019) 6–19, <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.06.003>
- [132] Zhu, M.; Hua, D.; Pan, H.; Wang, F.; Manshian, B.; Soenen, S. J.; Xiong, R.; Huang, C. Green Electrospun and Crosslinked Poly(Vinyl Alcohol)/Poly(Acrylic Acid) Composite Membranes for Antibacterial Effective Air Filtration. *J. Colloid Interface Sci.* 2018, 511, 411–423.
- [133] S. Han a, J. Kim a, S.H. Ko, Advances in air filtration technologies: structure-based and interaction-based approaches, *Materials Today Advances* 9 (2021) 100134, <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2021.100134>
- [134] S. Zhang, N. A. Rind, N. Tang, H. Liu, X. Yin, J. Yu, B. Ding, Chapter 12 - Electrospun Nanofibers for Air Filtration, *Electrospinning: Nanofabrication and Applications Micro and Nano Technologies*, 2019, Pages 365-389, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51270-1.00012-1>
- [135] Yang, C. Aerosol Filtration Application Using Fibrous Media—An Industrial Perspective. *Chin. J. Chem. Eng.* 2012, 20, 1–9.

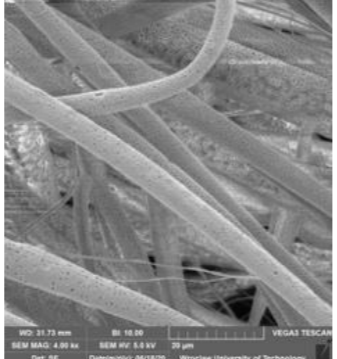

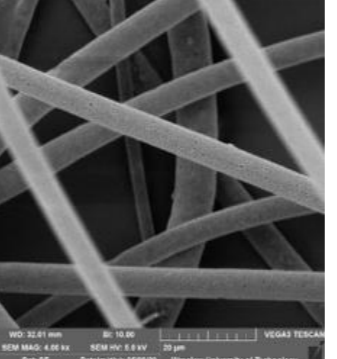
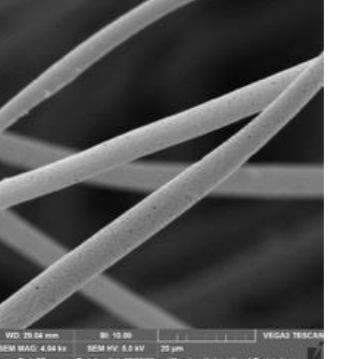
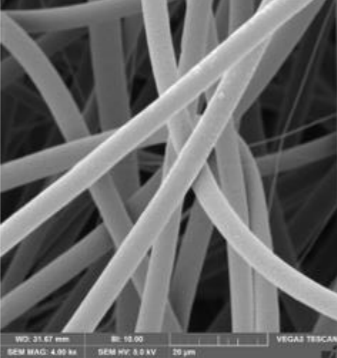
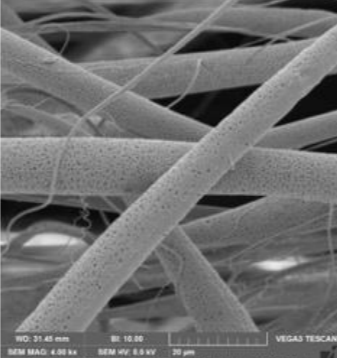
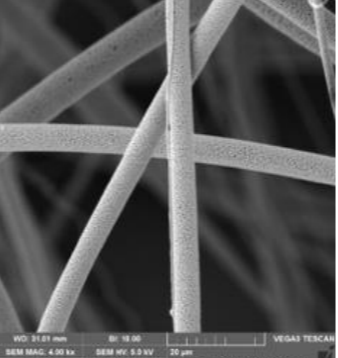
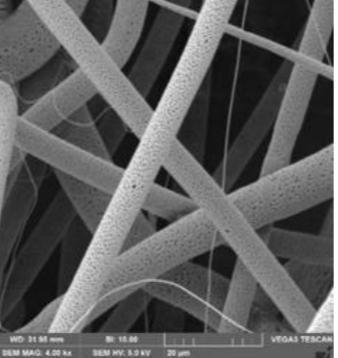
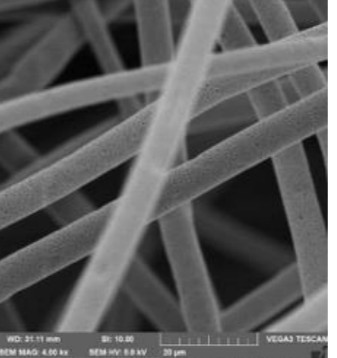
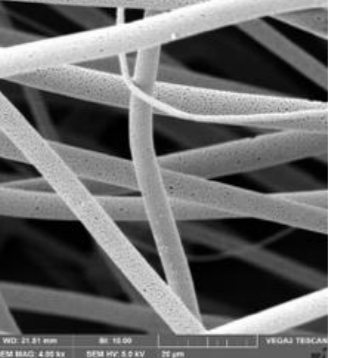
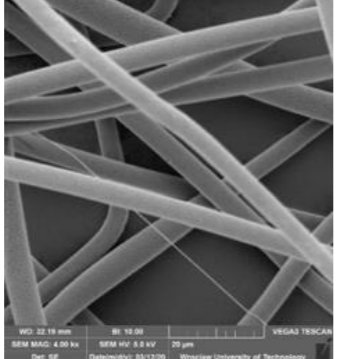
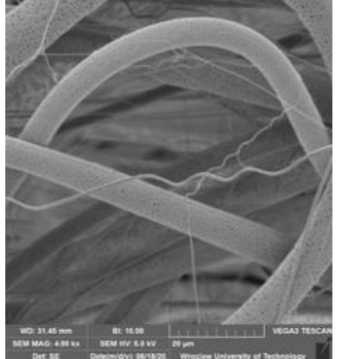
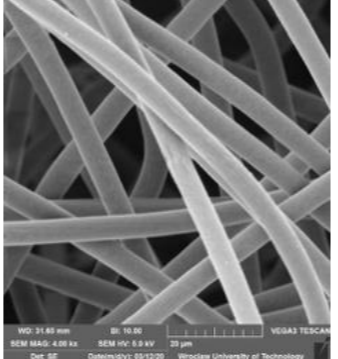
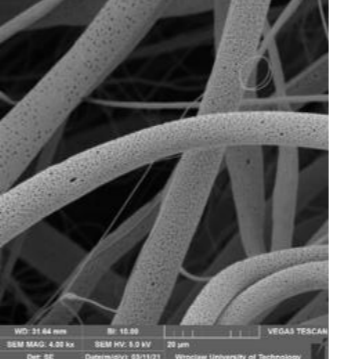
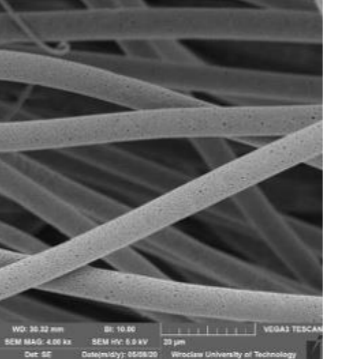
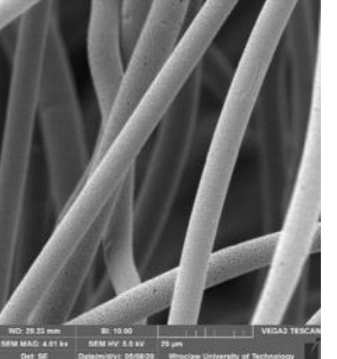
- [136] Huang, S.H.; Chen, C.W.; Kuo, Y.M.; Lai, C.Y.; McKay, R.; Chen, C.C. Factors affecting filter penetration and quality factor of particulate respirators. *Aerosol Air Qual. Res.* 2013, 13, 162–171
- [137] Ahn YC, Park SK, Kim GT, Hwang YJ, Lee CG, Shin HS, Lee JK (2006) Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers. *Current Applied Physics* 6(6):1030–1035, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2005.07.013>
- [138] Reddy, V.S., Tian, Y., Zhang, C., Ye, Z., Roy, K., Chinnappan, A., Ramakrishna, S., Liu W., Ghosh, R., A Review on Electrospun Nanofibers Based Advanced Applications: From Health Care to Energy Devices. *Polymers* 2021, 13, 3746. <https://doi.org/10.3390/polym13213746>
- [139] R. Vasita, D.S. Katti, Nanofibers and their applications in tissue engineering, *Int. J. Nanomed.* 1 (2006) 15
- [140] J.M. Lagaron, A. Solouk, S. Castro, Y. Echegoyen, 3 - Biomedical applications of electrospinning, innovations, and products, *Electrospun Materials for Tissue Engineering and Biomedical Applications Research, Design and Commercialization* 2017, Pages 57-72, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101022-8.00010-7>
- [141] 152. A. Celebioglu, T. Uyar, Fast Dissolving Oral Drug Delivery System Based on Electrospun Nanofibrous Webs of Cyclodextrin/Ibuprofen Inclusion Complex Nanofibers, *Mol. Pharmaceutics* 2019, 16, 10, 4387–4398
- [142] S. Thenmozhi, N. Dharmaraj, K. Kadirvelu, Hak Yong Kim, Electrospun nanofibers: New generation materials for advanced applications, *Materials Science and Engineering B* 217 (2017) 36–48
- [143] S. Nagarajan, M. Bechelany, N. S. Kalkura, P. Miele, C. P. Bohatier, S. Balme, Chapter 20 - Electrospun Nanofibers for Drug Delivery in Regenerative Medicine, Editor(s): S. S. Mohapatra, S. Ranjan, N. Dasgupta, R. K. Mishra, S. Thomas, In *Micro and Nano Technologies, Applications of Targeted Nano Drugs and Delivery Systems*, Elsevier, 2019, Pages 595-625,
- [144] F. Imani, R. Karim-Soflou, I. Shabani, A. Karkhaneh, PLA electrospun nanofibers modified with polypyrrole-grafted gelatin as bioactive electroconductive scaffold, *Polymer* Volume 218, 18 March 2021, 123487, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123487>
- [145] X. He, X. Zhang, A comprehensive review of supercapacitors: Properties, electrodes, electrolytes and thermal management systems based on phase change materials, *Journal of Energy Storage* 56 (2022) 106023

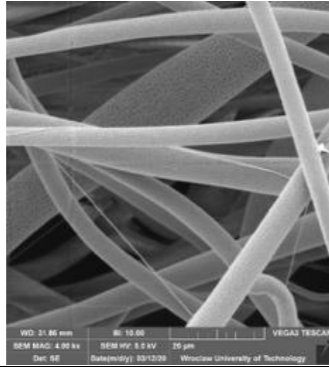
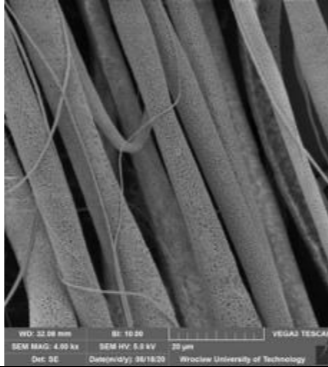
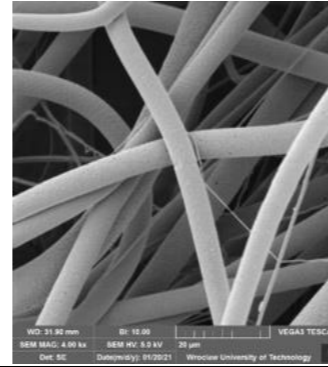
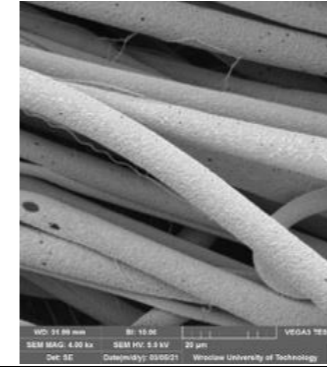
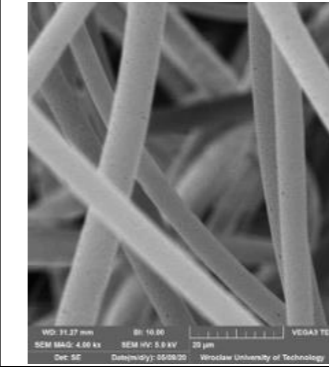
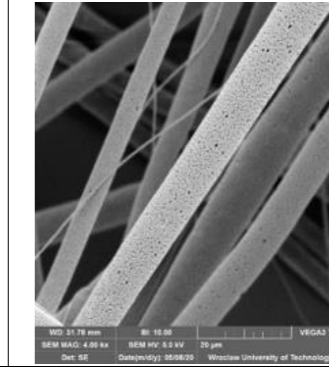
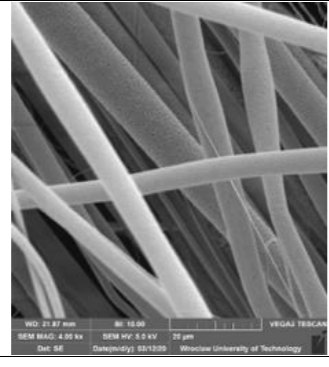
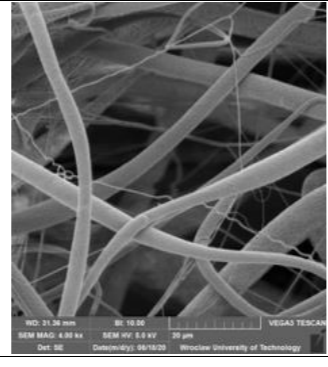
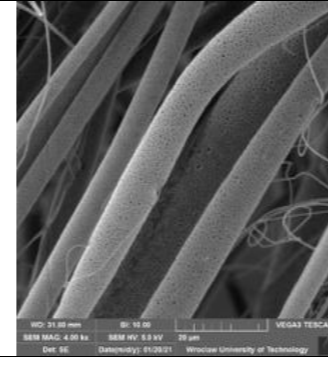
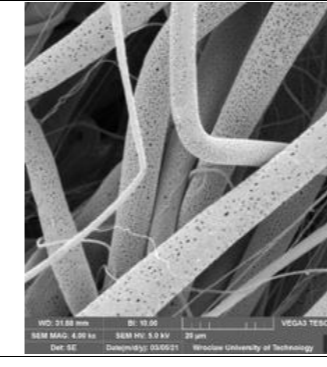


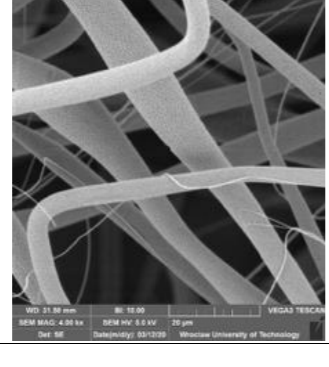

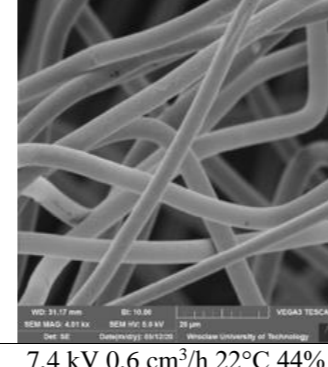
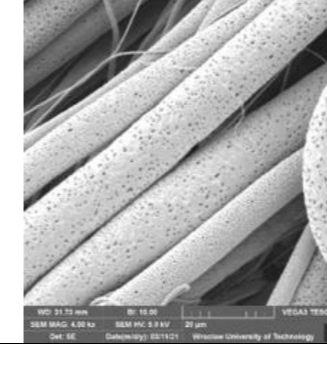
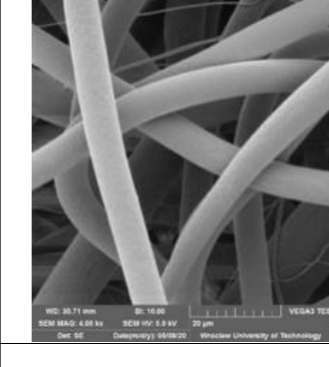
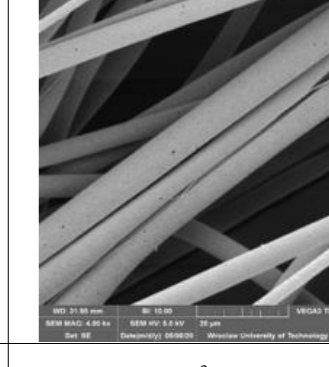
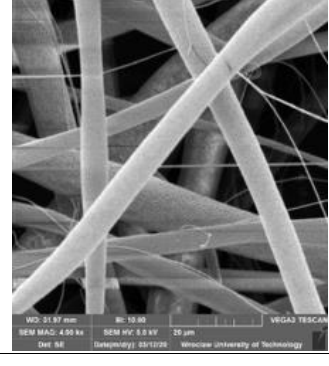
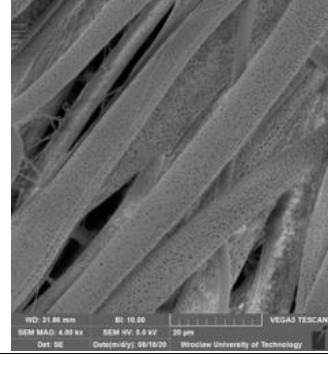
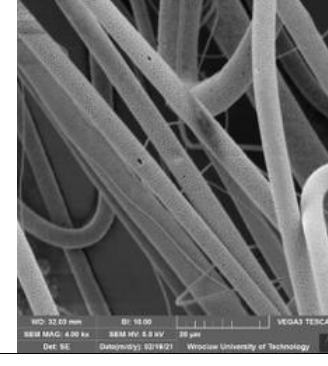
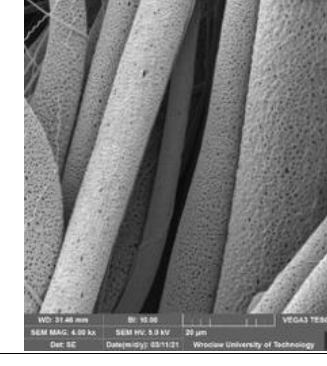
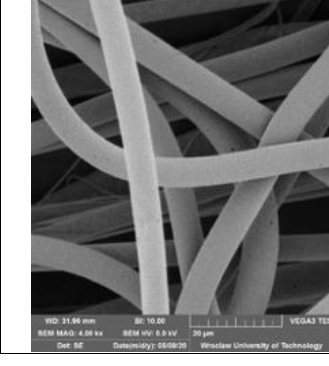
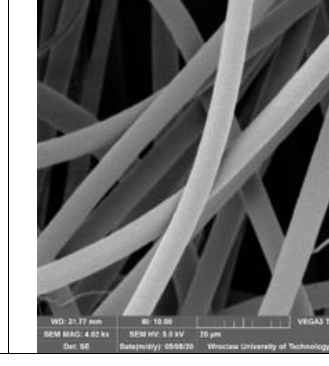
- [146] H. Niu, H. Zhou, T. Lin, 21 - Electrospun carbon nanofibers as electrode materials for supercapacitor applications, Editor(s): Yu Dong, Avinash Baji, Seeram Ramakrishna, In Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Electrospun Polymers and Composites, Woodhead Publishing, 2021, Pages 641-688, ISBN 9780128196113
- [147] S. N. Alam, A. Ghosh, P. Shrivastava, U. Shukla, K. Garg, A. C. Edara, N. Sahoo, An introduction to triboelectric nanogenerators, Nano-Structures & Nano-Objects Volume 34, April 2023, 100980, <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2023.100980>
- [148] Yoo J-U, Kim D-H, Choi T-M, Jung E-S, Lee H-R, Lee C-Y, Pyo S-G. Advancements in Flexible Nanogenerators: Polyvinylidene Fluoride-Based Nanofiber Utilizing Electrospinning. *Molecules*. 2024; 29(15):3576. <https://doi.org/10.3390/molecules29153576>
- [149] F. da Silveira, F. H. Lermen, F. Gonçalves Amaral, An overview of agriculture 4.0 development: Systematic review of descriptions, technologies, barriers, advantages, and disadvantages, Computers and Electronics in Agriculture Volume 189, October 2021, 106405, <https://doi.org/10.1016/j.compag.2021.106405>
- [150] K. Priyadarshini Das, D. Sharma, B. K. Satapathy, Electrospun fibrous constructs towards clean and sustainable agricultural prospects: SWOT analysis and TOWS based strategy assessment, Journal of Cleaner Production 368 (2022) 133137, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133137>
- [151] B. V. Farias, T. Pirzada, R. Mathew, T. L. Sit, C. Opperman, S. A. Khan, Electrospun Polymer Nanofibers as Seed Coatings for Crop Protection, ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7, 19848–19856, DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b05200
- [152] N. Davis Chakkalakkal, M. Thomas, P. S. Chittillapilly, A. Sujith, P.D. Anjali, Electrospun polymer nanocomposite membrane as a promising seed coat for controlled release of agrichemicals and improved germination: Towards a better agricultural prospect, Journal of Cleaner Production 377 (2022) 134479, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134479>
- [153] Nooeaid, P., Chuysinuan, P., Pitakdantham, W., Aryuwananon, D., Techasakul, S., Dechtrirat, D., 2021. Eco-friendly polyvinyl alcohol/poly(lactic acid) core/shell structured fibers as controlled-release fertilizers for sustainable agriculture. *J. Polym. Environ.* 29, <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01902-9>
- [154] Halicka, K.; Cabaj, J. Electrospun Nanofibers for Sensing and Biosensing Applications—A Review. *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 6357. <https://doi.org/10.3390/ijms22126357>
- [155] X. Wang, Y. Si, X. Mao, Y. Li, J. Yu, H. Wang, B. Ding, Colorimetric sensor strips for formaldehyde assay utilizing fluorol-p decorated polyacrylonitrile nanofibrous membranes, *Analyst*, 2013, 138, 5129, DOI: 10.1039/c3an00812f

- [156] Lopez Marquez A, Gareis IE, Dias FJ, Gerhard C, Lezcano MF. Methods to Characterize Electrospun Scaffold Morphology: A Critical Review. *Polymers*. 2022; 14(3):467. <https://doi.org/10.3390/polym14030467>
- [157] Anran Guo, Martina Roso, Michele Modesti, Eric Maire, Jerome Adrien, Paolo Colombo, Characterization of porosity, structure, and mechanical properties of electrospun SiOC fiber mats, *J Mater Sci* (2015) 50:4221–4231 DOI 10.1007/s10853-015-8973-5
- [158] Langwald, S. V., Ehrmann, A., & Sabantina, L. (2023). Measuring Physical Properties of Electrospun Nanofiber Mats for Different Biomedical Applications. *Membranes*, 13(5), 488. <https://doi.org/10.3390/membranes13050488>
- [159] 177. A. Siebold, M. Nardin, J. Schultza, A. Walliser, M. Oppliger, *Colloids Surf. A*, 161, 81 (2000)
- [160] A. M. Trusz, J. Gorlach, D. Gazda\*, K. Piekarska, "Biofilm formation in the drinking water distribution system, on selected pipe materials in flow reactors – preliminary investigations." *Ecohydrology & Hydrobiology*. 2024, vol. 24, nr 3, s. 535-542.
- [161] A. M. Trusz, „Redukcja zanieczyszczenia mikrobiologicznego w pomieszczeniach z zastosowaniem lampy przepływowej z promieniowaniem UV-C”, *Instal* (Warszawa). 2021, nr 12, s. 36-40
- [162] A. Trusz, Redukcja zanieczyszczenia mikrobiologicznego w pomieszczeniach z zastosowaniem lampy przepływowej z promieniowaniem UV-C, DOI 10.36119/15.2021.12.5
- [163] Shekhar, N., Mondal, A. Synthesis, properties, environmental degradation, processing, and applications of Polylactic Acid (PLA): an overview. *Polym. Bull.* 81, 11421–11457 (2024)
- [164] Aldhafeeri, T.; Alotaibi, M.; Barry, C.F. Impact of Melt Processing Conditions on the Degradation of Polylactic Acid. *Polymers* 2022, 14, 2790. <https://doi.org/10.3390/polym14142790>

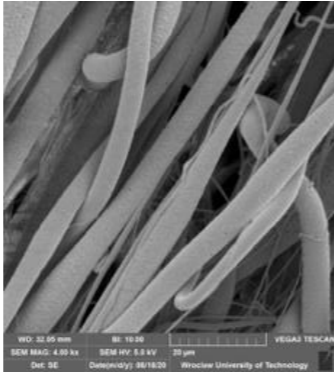
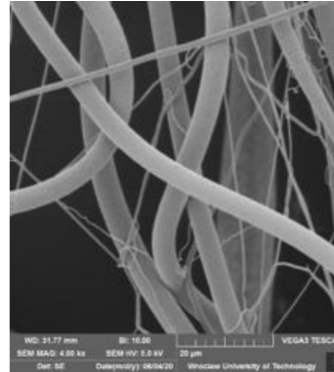
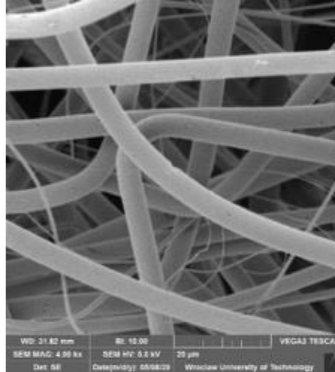
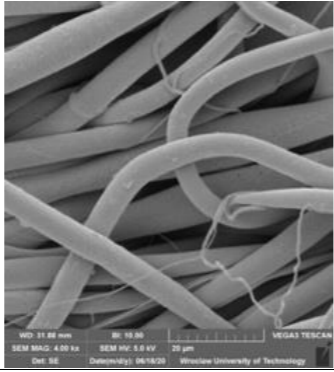

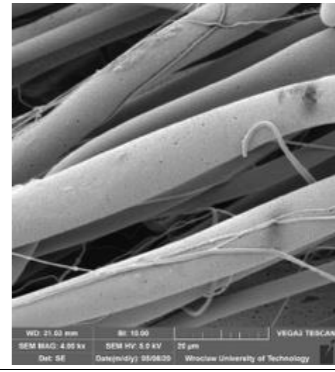
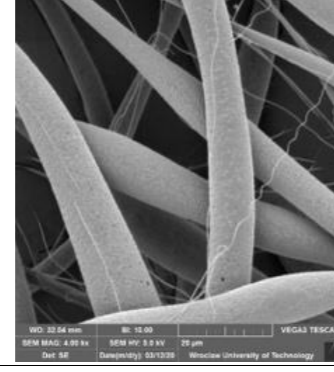
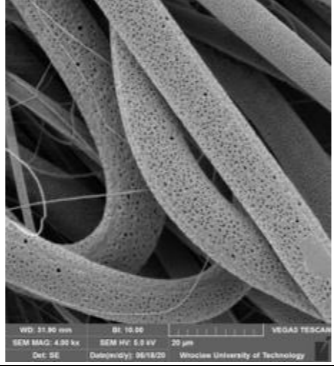
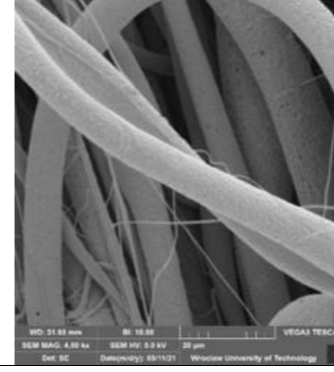
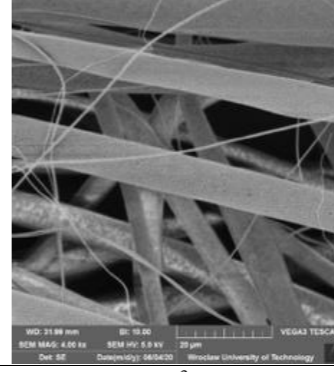
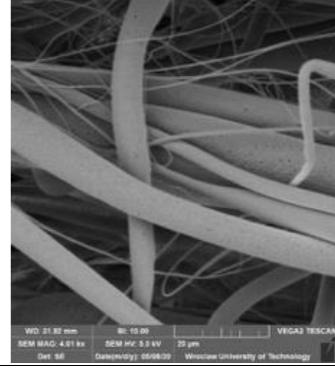




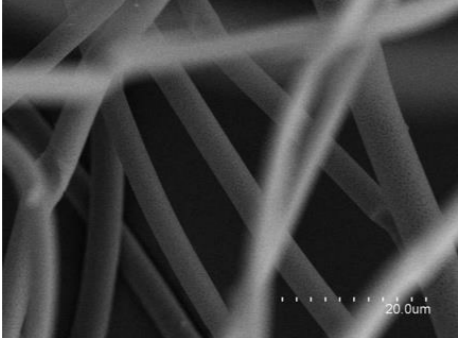
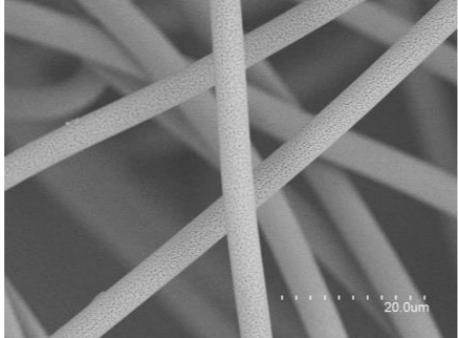
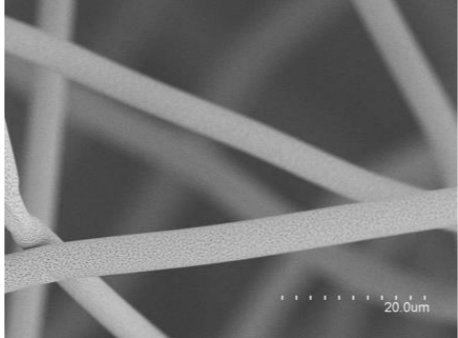
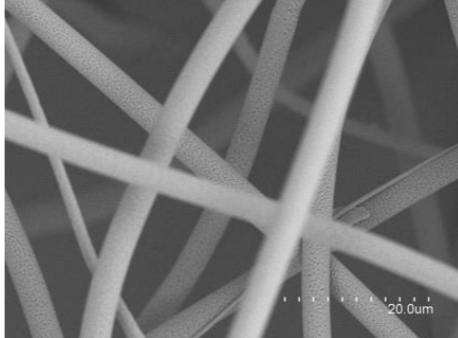
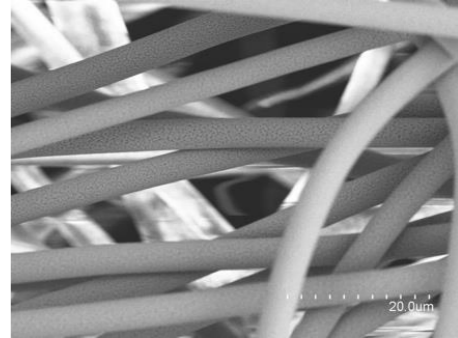
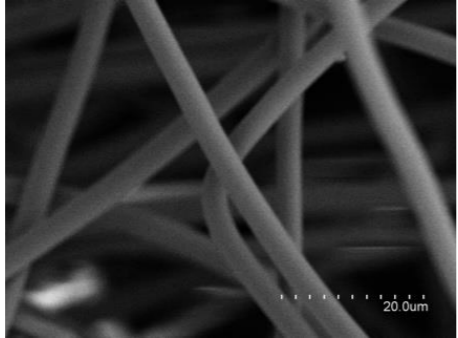
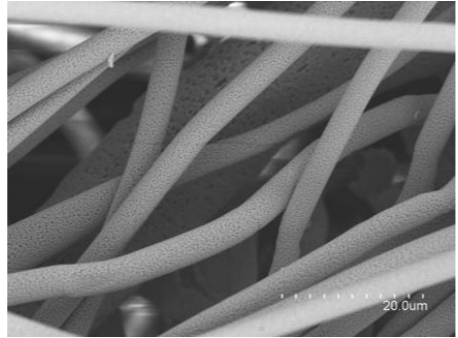

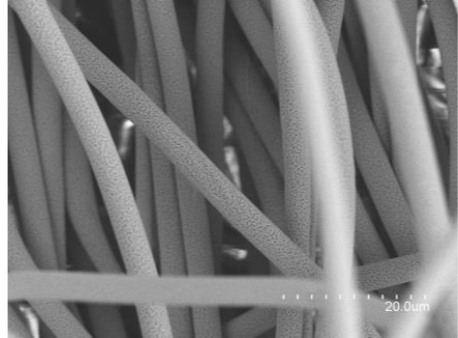
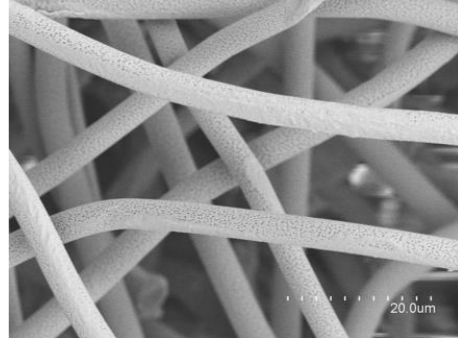
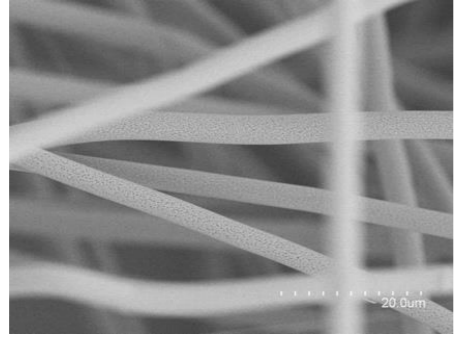
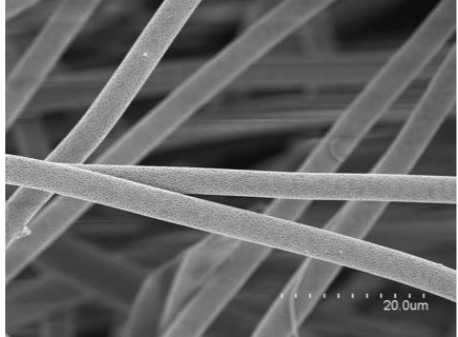
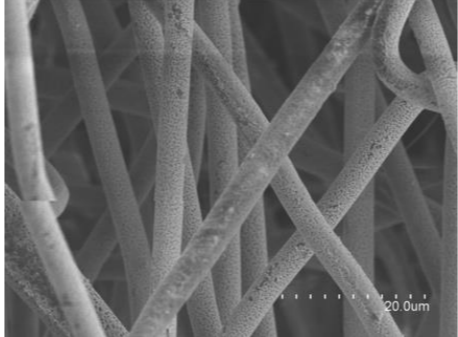
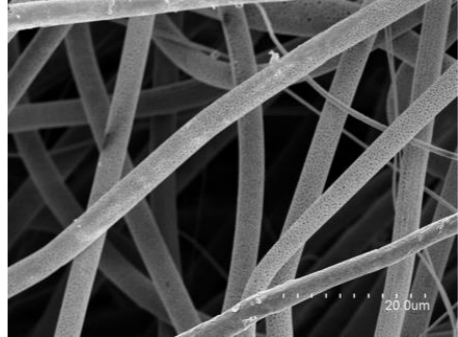
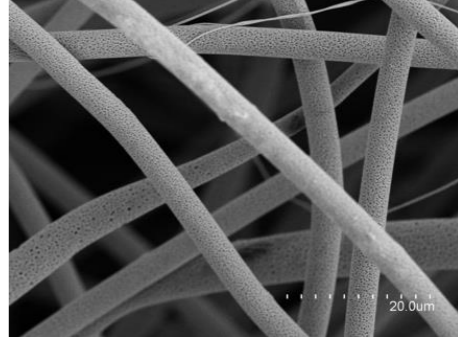
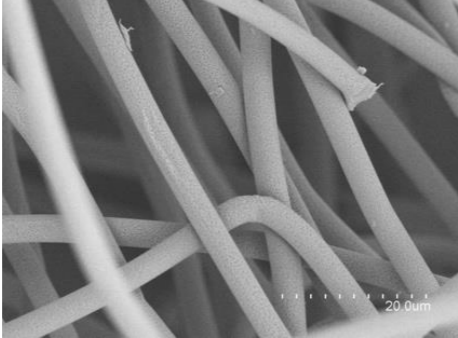
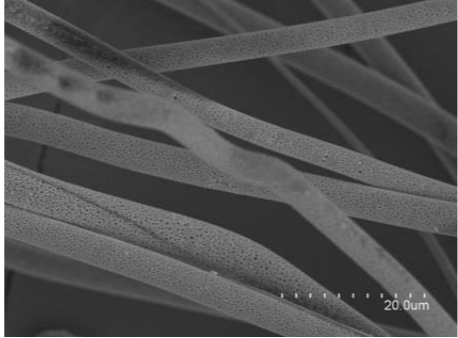
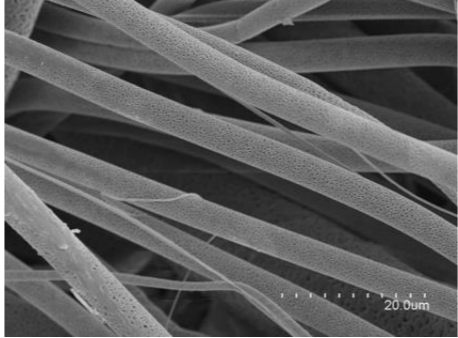
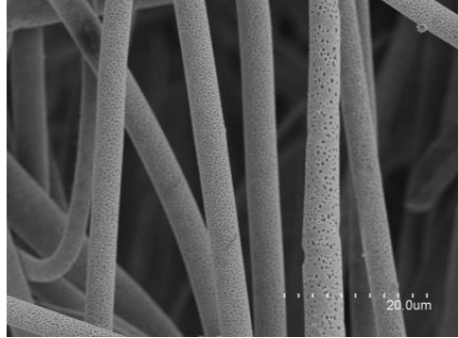
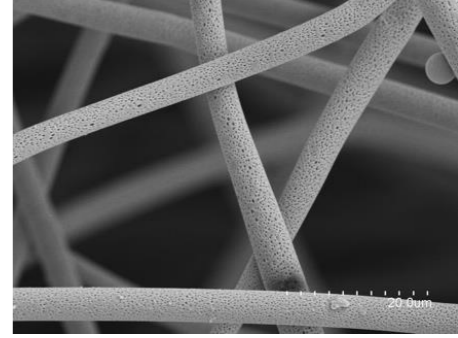
0,6 cm <sup>3</sup> /h 28 cm i. 0,80x45mm 4kx	9,6%	10,3%	12,1%	12,2%	12,4%	13,5%
6,5 kV	X			X		
		6,5 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 68% ssw 6,14 μm ± 0,98 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm	6,5 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 24°C 52% ssw 4,96 μm ± 0,57 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm		6,5 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 50% ssw 6,20 μm ± 0,57 μm ssp 0,31 μm ± 0,02 μm	6,5 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 66% ssw 5,91 μm ± 0,34 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm
6,6 kV						
	6,6 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 50% ssw 5,00 μm ± 0,21 μm ssp – μm	6,6 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 66% ssw 6,35 μm ± 1,26 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm	6,6 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 70% ssw 6,46 μm ± 0,73 μm ssw 5,85 μm ± 0,51 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm	6,6 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 25°C 55% ssw 5,84 μm ± 0,50 μm ssp 0,34 μm ± 0,05 μm	6,6 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 50% ssw 6,64 μm ± 0,62 μm ssp 0,31 μm ± 0,01 μm	6,6 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 66% ssw 5,94 μm ± 0,30 μm ssp 0,30 μm ± 0,03 μm
6,8 kV						
	6,8 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 52% ssw 4,85 μm ± 0,27 μm ssw 4,73 μm ± 0,42 μm ssp 0,30 μm ± 0,00 μm	6,8 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 64% ssw 6,84 μm ± 1,13 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm	6,8 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 44% ssw 5,42 μm ± 0,26 μm ssp – μm	6,8 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 24°C 66% ssw 7,29 μm ± 0,84 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm	6,8 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 52% ssw 6,41 μm ± 0,31 μm ssp 0,31 μm ± 0,02 μm	6,8 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 65% ssw 6,38 μm ± 0,68 μm ssw 5,82 μm ± 0,39 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm

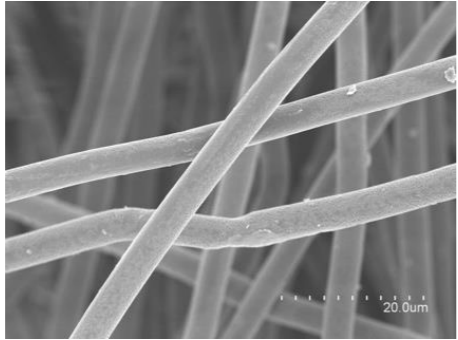
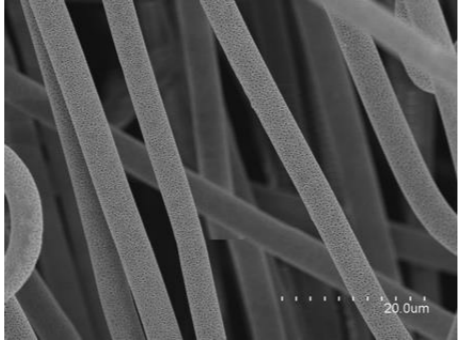


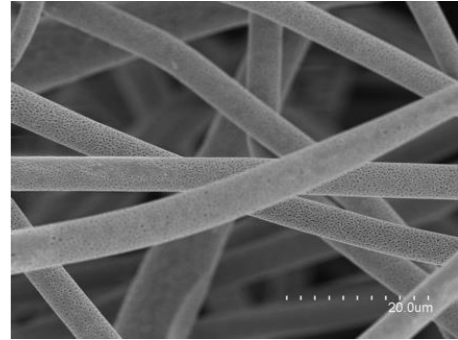
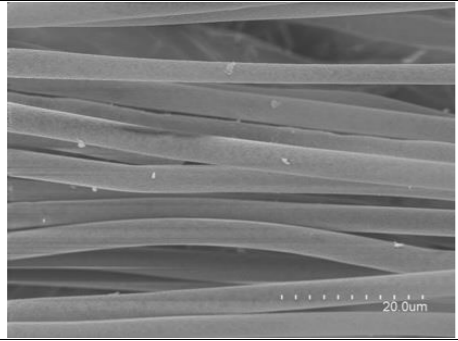
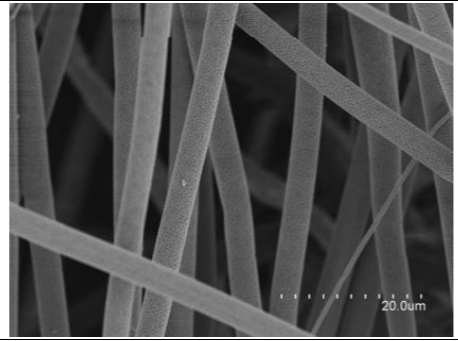
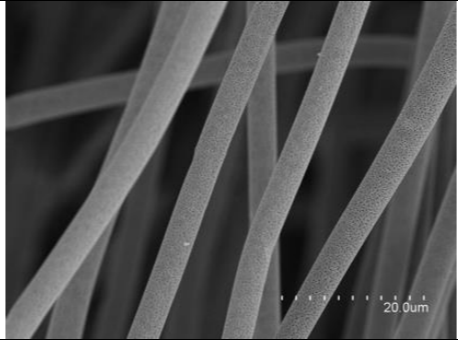
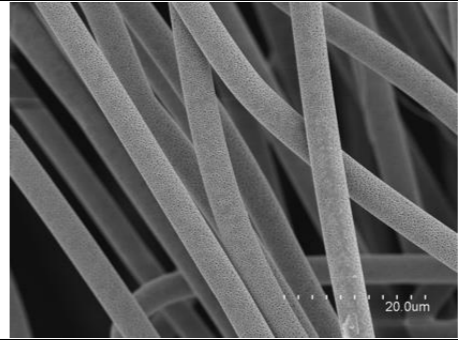
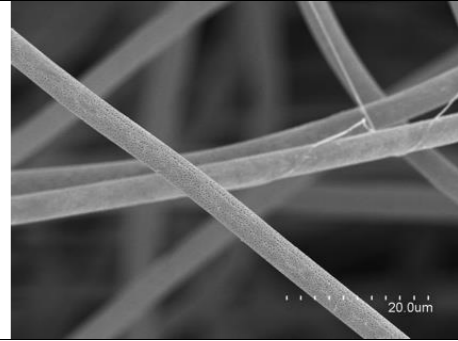
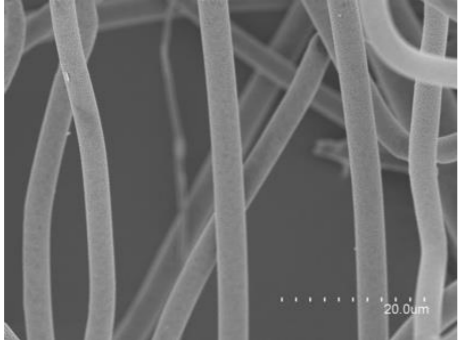
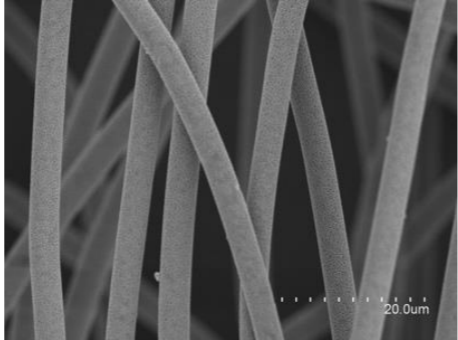
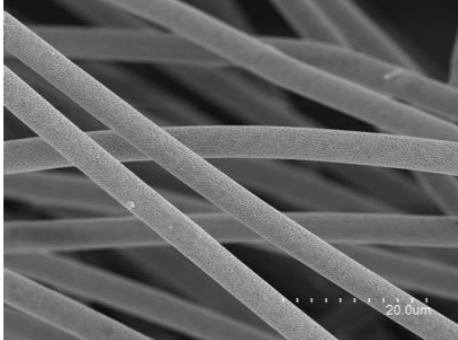
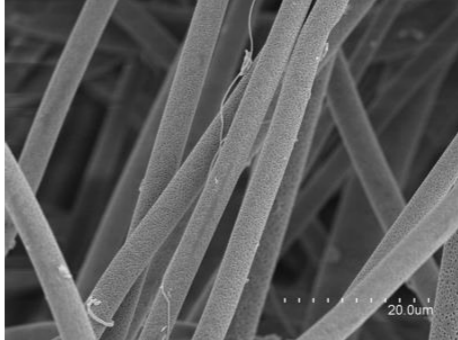

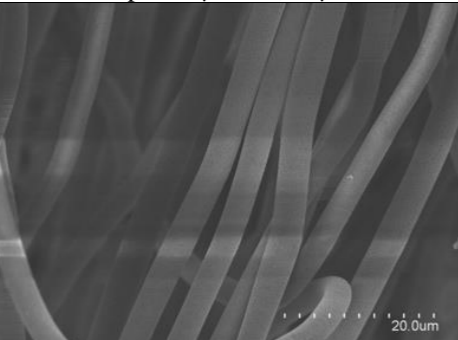
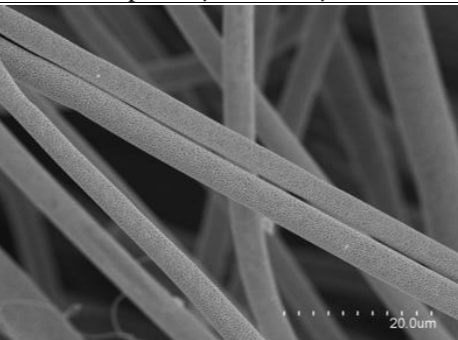
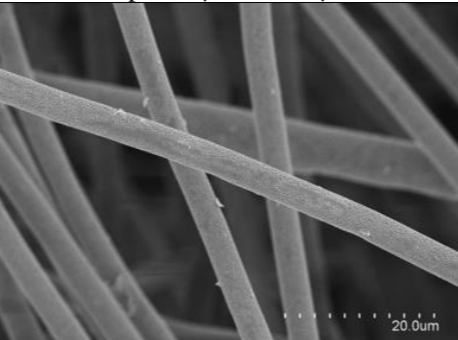
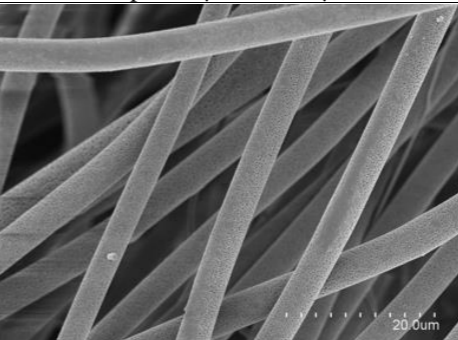

						
	7,0 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 50% ssw 4,55 μm ± 0,24 μm ssp – μm	7,0 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 61% ssw 6,29 μm ± 0,84 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm	7,0 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 62% ssw 5,44 μm ± 0,39 μm ssp – μm	7,0 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 70% ssw 7,80 μm ± 0,39 μm ssp 0,30 μm ± 0,00 μm	7,0 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 52% ssw 6,73 μm ± 0,33 μm ssw 6,16 μm ± 0,45 μm ssp 0,35 μm ± 0,05 μm	7,0 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 62% ssw 5,55 μm ± 0,62 μm ssp 0,37 μm ± 0,05 μm
7,2 kV						
	7,2 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 50% ssw 5,34 μm ± 0,53 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm	7,2 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 61% ssw 4,64 μm ± 0,34 μm ssp – μm	7,2 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 56% ssw 5,25 μm ± 0,43 μm ssp 0,30 μm ± 0,00 μm	7,2 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 25°C 60% ssw 8,46 μm ± 0,94 μm ssp 0,42 μm ± 0,04 μm	7,2 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 52% ssw 7,19 μm ± 1,52 μm ssw 7,04 μm ± 1,81 μm ssp 0,40 μm ± 0,02 μm	7,2 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 60% ssw 7,36 μm ± 0,71 μm ssw 6,61 μm ± 0,41 μm ssp 0,30 μm ± 0,02 μm
7,4 kV						
	7,4 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 50% ssw 4,71 μm ± 0,70 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm	7,4 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 60% ssw 10,00 μm ± 1,34 μm ssp 0,32 μm ± 0,04 μm	7,4 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 44% ssw 4,91 μm ± 0,27 μm ssw 4,70 μm ± 0,30 μm ssw 5,05 μm ± 0,44 μm ssp – μm	7,4 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 24°C 64% ssw 11,01 μm ± 2,96 μm ssp 0,30 μm ± 0,03 μm	7,4 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 52% ssw 7,18 μm ± 0,46 μm ssp – μm	7,4 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 57% ssw 4,88 μm ± 0,22 μm ssw 5,22 μm ± 0,43 μm ssp – μm
7,5 kV						

	7,5 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 50% ssw 5,67 μm ± 1,20 μm ssp – μm	7,5 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 60% ssw 7,63 μm ± 1,22 μm ssp 0,36 μm ± 0,04 μm	7,5 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 56% ssw 4,87 μm ± 0,21 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm	7,5 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 78% ssw 9,44 μm ± 0,93 μm ssp 0,36 μm ± 0,05 μm	7,5 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 52% ssw 7,24 μm ± 0,52 μm ssw 6,44 μm ± 0,37 μm ssp – μm	7,5 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 55% ssw 5,76 μm ± 0,43 μm ssp 0,32 μm ± 0,04 μm
<b>7,6 kV</b>						
	7,6 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 48% ssw 5,89 μm ± 1,00 μm ssp – μm	7,6 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 60% ssw 7,02 μm ± 1,22 μm ssp 0,31 μm ± 0,02 μm	7,6 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 24°C 52% ssw 6,70 μm ± 1,17 μm ssp 0,31 μm ± 0,02 μm	7,6 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 24°C 64% ssw 7,73 μm ± 0,71 μm ssp 0,31 μm ± 0,02 μm	7,6 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 52% ssw 6,43 μm ± 0,55 μm ssp – μm	7,6 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 54% ssw 7,05 μm ± 0,73 μm ssp 0,36 μm ± 0,06 μm
<b>7,8 kV</b>						
	7,8 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 48% ssw 5,20 μm ± 0,55 μm ssp – μm	7,8 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 60% ssw 6,57 μm ± 0,56 μm ssp – μm	7,8 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 25°C 51% ssw 6,22 μm ± 0,70 μm ssw 3,83 μm ± 0,26 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm	7,8 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 24°C 64% ssw 8,38 μm ± 0,81 μm ssp – μm	7,8 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 52% ssw 7,15 μm ± 0,55 μm ssp 0,30 μm ± 0,03 μm	7,8 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 52% ssw 5,02 μm ± 0,30 μm ssp – μm
<b>8,0 kV</b>						
	8,0 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 48% ssw 4,23 μm ± 0,36 μm ssp – μm	8,0 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 60% ssw 7,06 μm ± 1,00 μm ssp – μm	8,0 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 24°C 52% ssw 5,12 μm ± 0,48 μm ssw 4,29 μm ± 0,39 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm	8,0 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 74% ssw 6,90 μm ± 0,85 μm ssp 0,31 μm ± 0,03 μm	8,0 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 52% ssw 6,67 μm ± 1,05 μm ssp 0,30 μm ± 0,00 μm	8,0 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 52% ssw 4,54 μm ± 0,22 μm ssp – μm

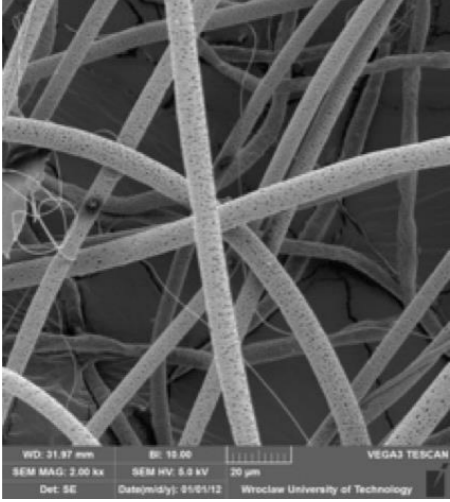
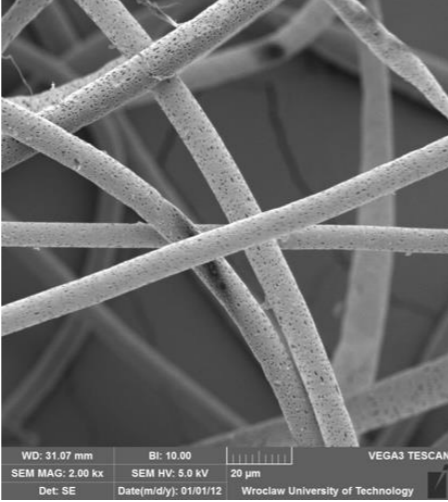
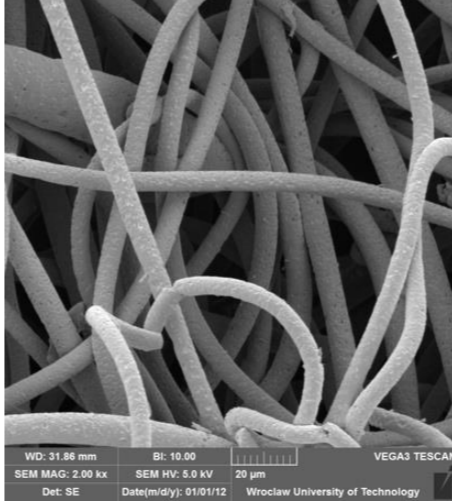
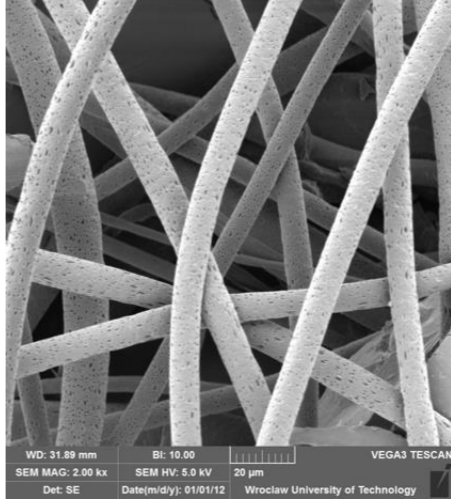

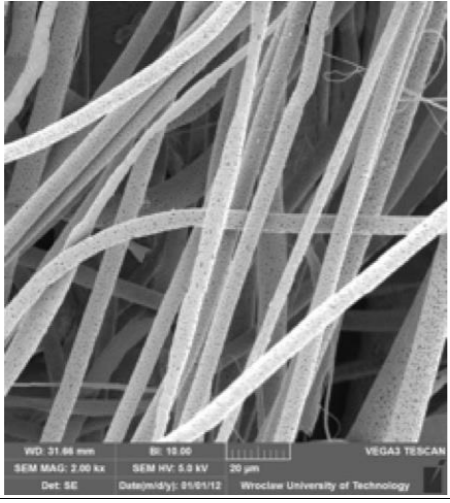
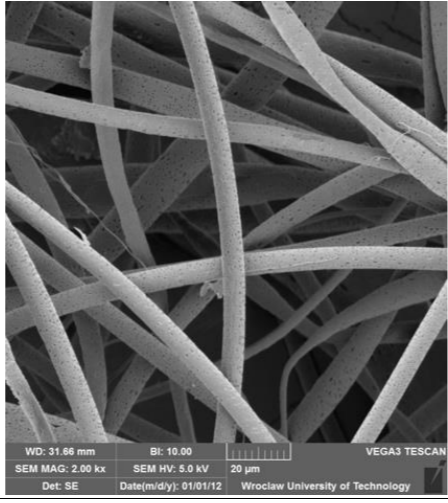
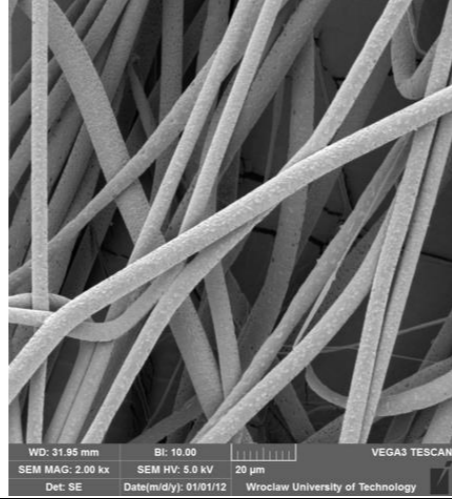
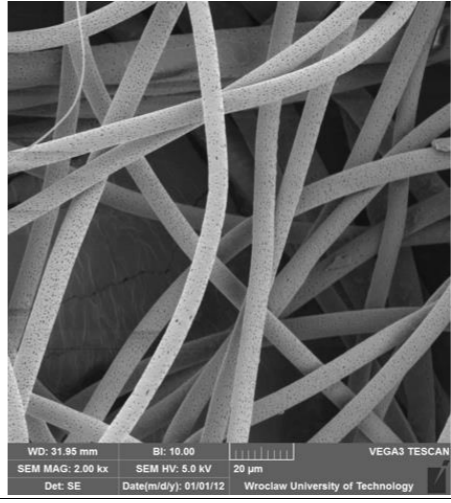

	X		X	X		
		8,2 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 58% ssw 5,94 µm ± 1,40 µm ssp – µm			8,2 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 52% ssw 5,29 µm ± 0,52 µm ssp – µm	8,2 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 52% ssw 4,74 µm ± 0,24 µm ssp – µm
8,4 kV	X		X	X		
		8,4 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 58% ssw 5,88 µm ± 0,31 µm ssp – µm			8,4 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 52% ssw 4,92 µm ± 0,78 µm ssp – µm	8,4 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 52% ssw 4,82 µm ± 0,69 µm ssp – µm
8,5 kV			X			
	8,5 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 48% ssw 7,94 µm ± 1,18 µm ssp – µm	8,5 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 58% ssw 9,89 µm ± 1,37 µm ssp 0,33 µm ± 0,04 µm		8,5 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 24°C 64% ssw 7,41 µm ± 1,00 µm ssp – µm	8,5 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 23°C 52% ssw 7,19 µm ± 0,42 µm ssw 7,53 µm ± 1,19 µm ssp 0,31 µm ± 0,04 µm	8,5 kV 0,6 cm <sup>3</sup> /h 22°C 52% ssw 5,84 µm ± 1,79 µm ssp – µm

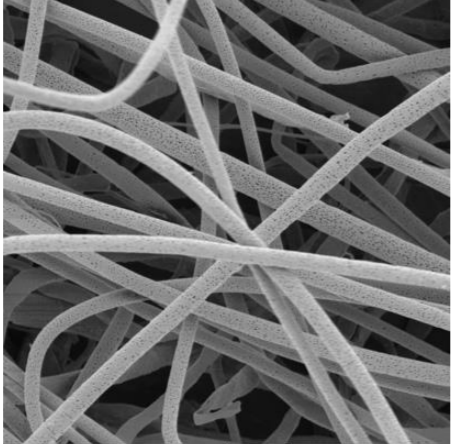
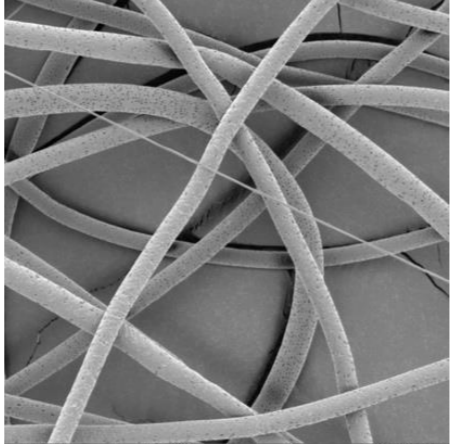
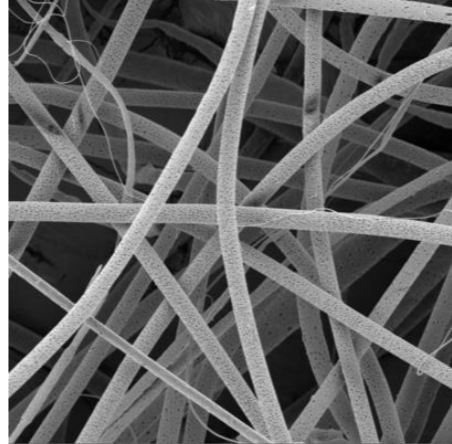
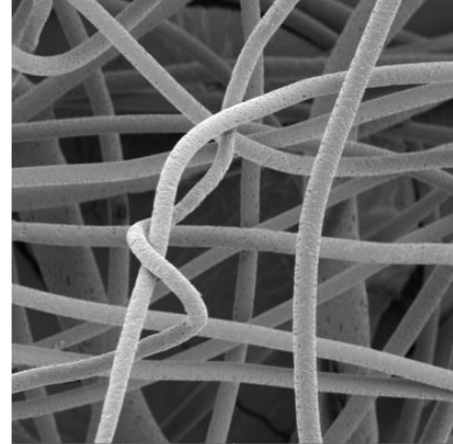
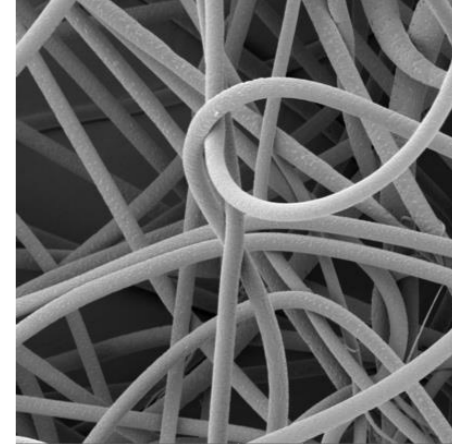
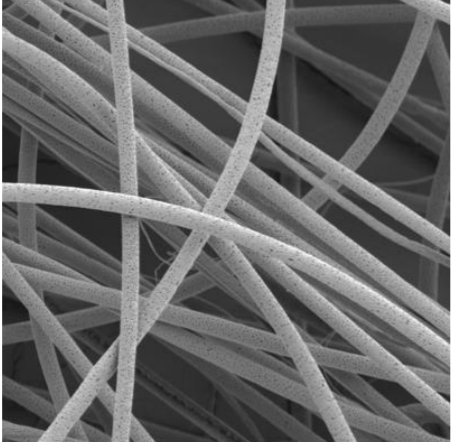
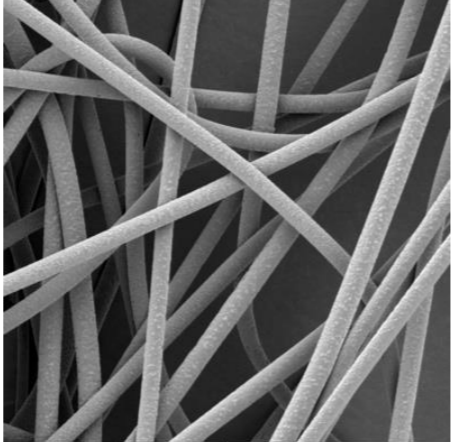
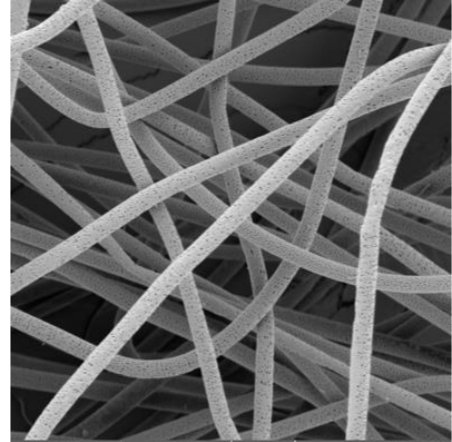
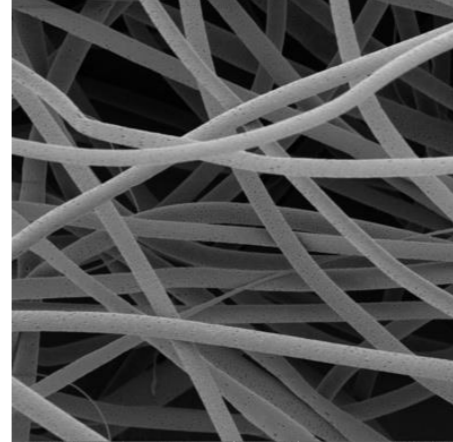
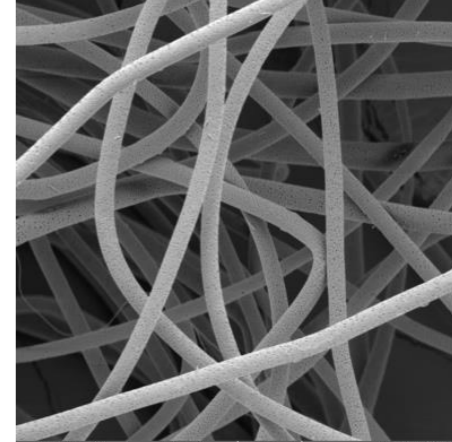
Rysunek 83 Macierz zmian stężenia roztworu oraz potencjału elektrycznego

$\frac{1}{X}$	23 cm	21 cm	19 cm	17 cm	15 cm
6,5 kV					
	21,60°C/21,55°C 29,29%/28,82% ssw 4,39 $\mu\text{m} \pm 0,73 \mu\text{m}$ ssp 0,15 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	21,87°C/21,93°C 34,13%/34,03% ssw 4,70 $\mu\text{m} \pm 0,52 \mu\text{m}$ ssp 0,17 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	21,93°C/21,94°C 34,03%/34,21% ssw 4,82 $\mu\text{m} \pm 0,56 \mu\text{m}$ ssp 0,15 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	21,94°C/22,09°C 43,21%/34,47% ssw 4,20 $\mu\text{m} \pm 0,26 \mu\text{m}$ ssp 0,20 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	22,09°C/22,26°C 34,34%/43,32% ssw 4,42 $\mu\text{m} \pm 0,33 \mu\text{m}$ ssp 0,17 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$
6,6 kV					
	21,55°C/21,63°C 28,82%/28,86% ssw 4,26 $\mu\text{m} \pm 0,67 \mu\text{m}$ ssp 0,17 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$	22,37°C/22,40°C 34,31%/34,78% ssw 4,92 $\mu\text{m} \pm 2,39 \mu\text{m}$ ssp 0,22 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$	22,40°C/22,50°C 34,78%/35,27% ssw 4,73 $\mu\text{m} \pm 0,33 \mu\text{m}$ ssp 0,19 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	22,50°C/22,61°C 35,27%/35,35% ssw 4,08 $\mu\text{m} \pm 0,33 \mu\text{m}$ ssp 0,17 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	26,61°C/22,66°C 35,35%/35,50% ssw 4,45 $\mu\text{m} \pm 0,35 \mu\text{m}$ ssp 0,15 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$
6,8 kV					
	21,63°C/21,67°C 28,86%/28,58% ssw 4,12 $\mu\text{m} \pm 0,52 \mu\text{m}$ ssp 0,15 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	22,40°C/22,52°C 37,05%/37,88% ssw 4,43 $\mu\text{m} \pm 1,88 \mu\text{m}$ ssp 0,15 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$	22,52°C/22,45°C 37,88%/38,82% ssw 4,14 $\mu\text{m} \pm 0,85 \mu\text{m}$ ssp 0,18 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	22,45°C/22,42°C 38,82%/39,97% ssw 3,74 $\mu\text{m} \pm 1,13 \mu\text{m}$ ssp 0,16 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	22,42°C/22,39°C 39,97%/40,61% ssw 3,92 $\mu\text{m} \pm 1,61 \mu\text{m}$ ssp 0,15 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$
7,0 kV					
	21,67°C/21,74°C 28,58%/28,62% ssw 4,86 $\mu\text{m} \pm 0,54 \mu\text{m}$	22,32°C/22,17°C 41,44%/41,70% ssw 4,27 $\mu\text{m} \pm 1,01 \mu\text{m}$	22,17°C/22,09°C 41,70%/42,36% ssw 5,16 $\mu\text{m} \pm 2,99 \mu\text{m}$	22,09°C/22,03°C 42,36%/42,77% ssw 4,61 $\mu\text{m} \pm 1,29 \mu\text{m}$	22,03°C/22,00°C 42,77%/42,91% ssw 4,03 $\mu\text{m} \pm 0,59 \mu\text{m}$

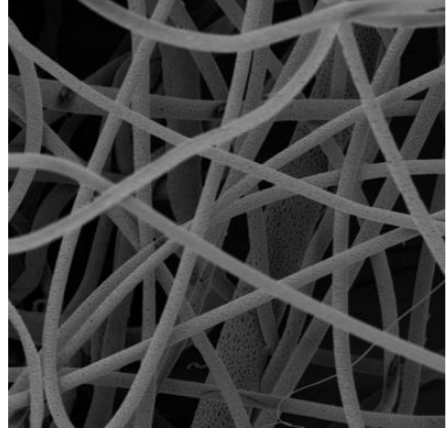
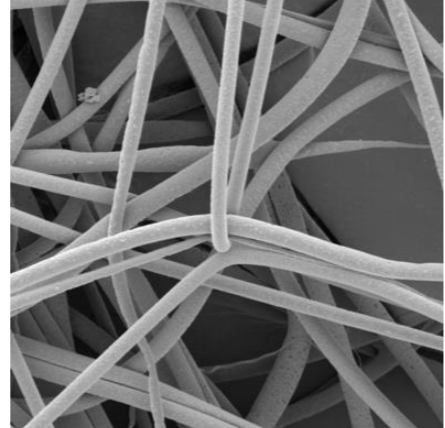
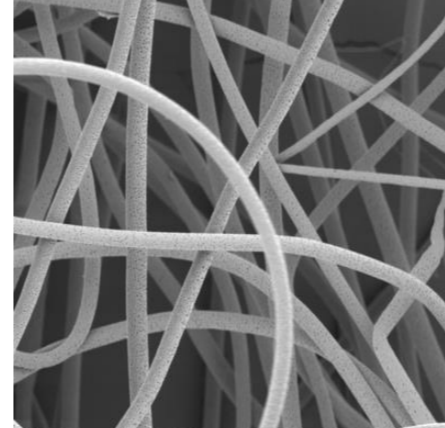
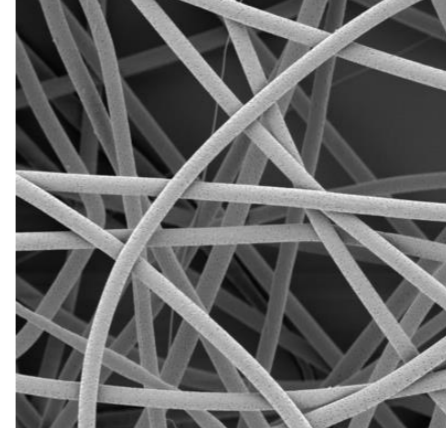
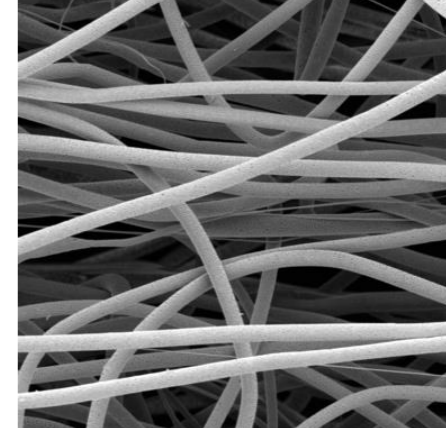
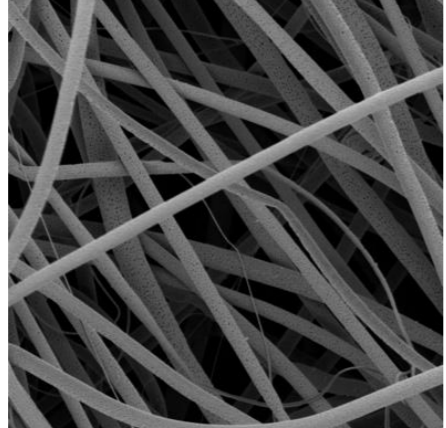
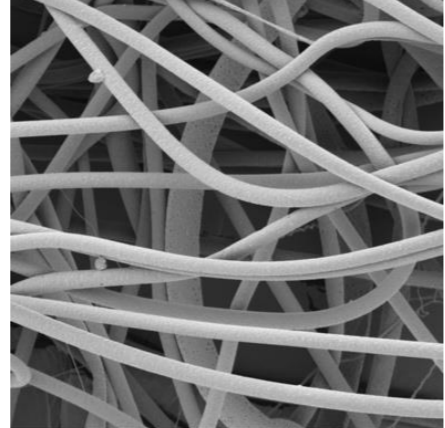
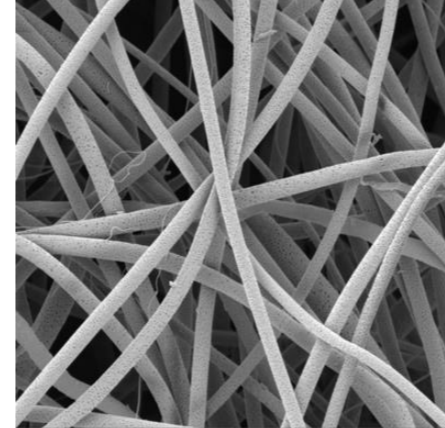
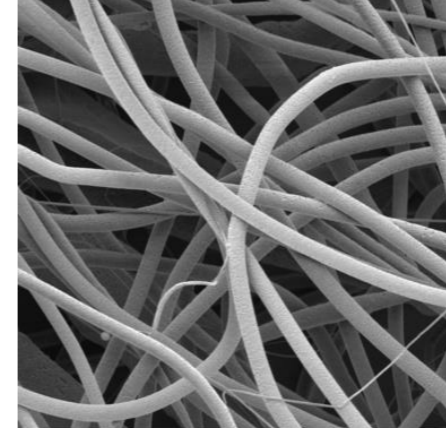
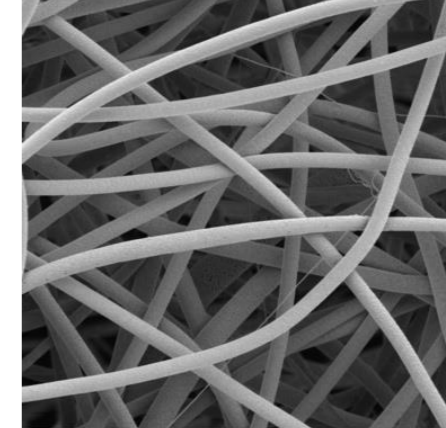
		ssp 0,17 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	ssp 0,16 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$	ssp 0,16 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	ssp 0,16 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$
7,5 kV					
	21,85°C/21,86°C 28,44%/29,50% ssw 4,11 $\mu\text{m} \pm 0,46 \mu\text{m}$ ssp 0,10 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$	19,94°C/20,35°C 38,56%/38,16% ssw 4,61 $\mu\text{m} \pm 0,38 \mu\text{m}$ ssp 0,17 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$	21,05°C/21,28°C 37,16%/36,92% ssw 4,64 $\mu\text{m} \pm 0,28 \mu\text{m}$ ssp 0,13 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	21,65°C/21,85°C 36,89%/37,11% ssw 4,73 $\mu\text{m} \pm 0,99 \mu\text{m}$ ssp 0,17 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$	21,83°C/22,06°C 37,40%/37,76% ssw 4,44 $\mu\text{m} \pm 1,83 \mu\text{m}$ ssp 0,16 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$
8,0 kV					
	21,92°C/21,81°C 29,50%/29,90% ssw 3,80 $\mu\text{m} \pm 0,32 \mu\text{m}$ ssp 0,13 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$	22,33°C/20,53°C 38,07%/38,29% ssw 4,02 $\mu\text{m} \pm 0,68 \mu\text{m}$ ssp 0,16 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	21,25°C/21,42°C 36,92%/36,91% ssw 4,59 $\mu\text{m} \pm 0,36 \mu\text{m}$ ssp 0,18 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	21,87°C/21,95°C 36,94%/37,00% ssw 4,81 $\mu\text{m} \pm 1,23 \mu\text{m}$ ssp 0,16 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$	22,06°C/22,08°C 37,76%/37,42% ssw 4,56 $\mu\text{m} \pm 0,43 \mu\text{m}$ ssp 0,14 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$
8,5 kV					
	22,08°C/21,94°C 32,88%/33,19% ssw 3,94 $\mu\text{m} \pm 1,70 \mu\text{m}$ ssp 0,15 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	20,54°C/20,82°C 38,24%/37,66% ssw 4,57 $\mu\text{m} \pm 0,53 \mu\text{m}$ ssp 0,14 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$	21,42°C/21,56°C 36,80%/36,99% ssw 4,45 $\mu\text{m} \pm 0,33 \mu\text{m}$ ssp 0,16 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$	21,85°C/21,95°C 36,99%/36,90% ssw 4,39 $\mu\text{m} \pm 1,18 \mu\text{m}$ ssp 0,17 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$	22,08°C/22,11°C 37,45%/37,35% ssw 3,88 $\mu\text{m} \pm 1,56 \mu\text{m}$ ssp 0,15 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$
9,0 kV					
	21,94°C/21,91°C 33,19%/33,42% ssw 3,78 $\mu\text{m} \pm 0,86 \mu\text{m}$ ssp 0,14 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	20,84°C/21,06°C 37,69%/37,12% ssw 4,35 $\mu\text{m} \pm 0,86 \mu\text{m}$ ssp 0,17 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$	21,56°C/21,63°C 36,95%/36,80% ssw 4,19 $\mu\text{m} \pm 0,96 \mu\text{m}$ ssp 0,14 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$	21,94°C/22,04°C 36,90%/37,03% ssw 4,36 $\mu\text{m} \pm 0,80 \mu\text{m}$ ssp 0,14 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	22,12°C/22,17°C 37,38%/37,26% ssw 3,89 $\mu\text{m} \pm 1,76 \mu\text{m}$ ssp 0,15 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$

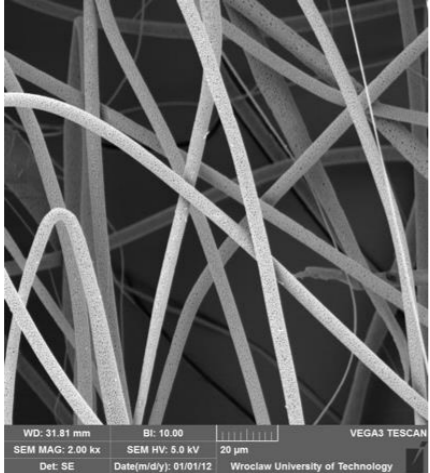
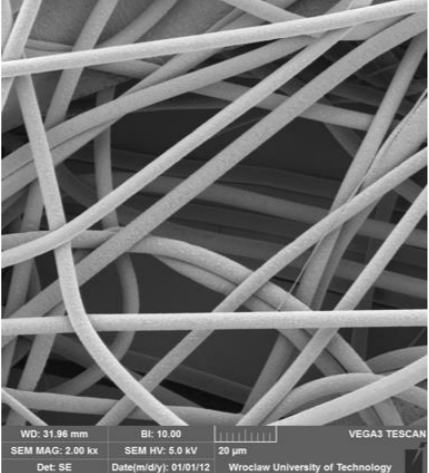
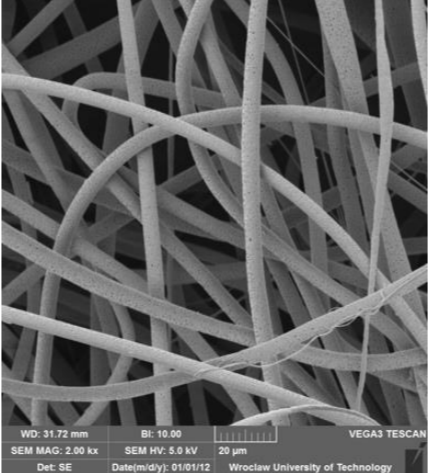
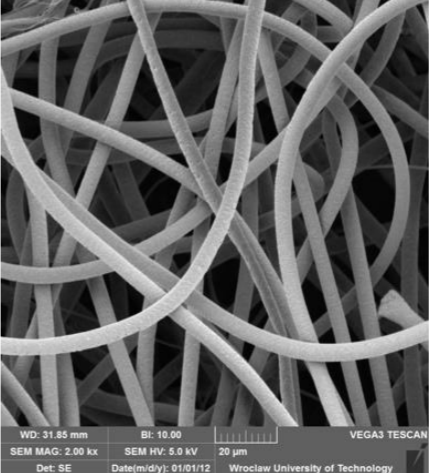
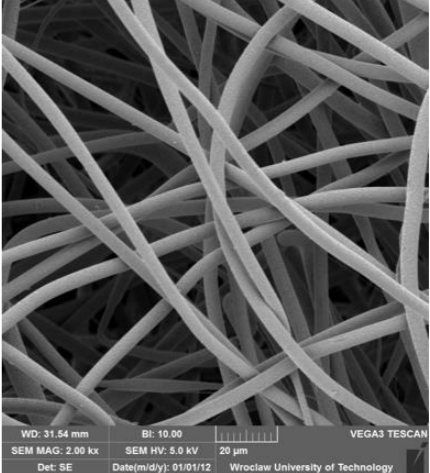
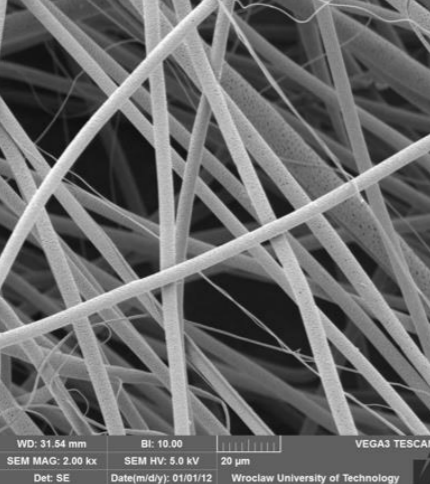
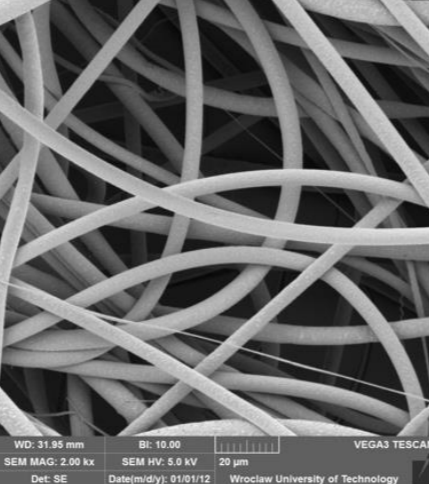
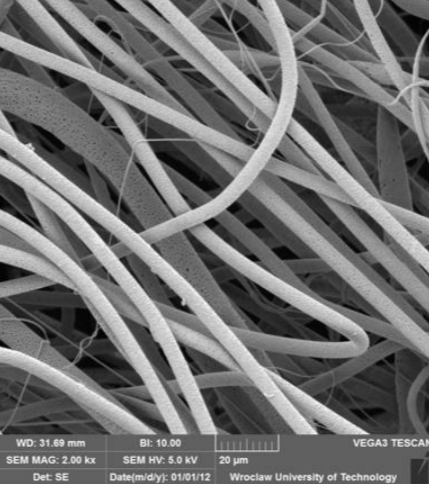
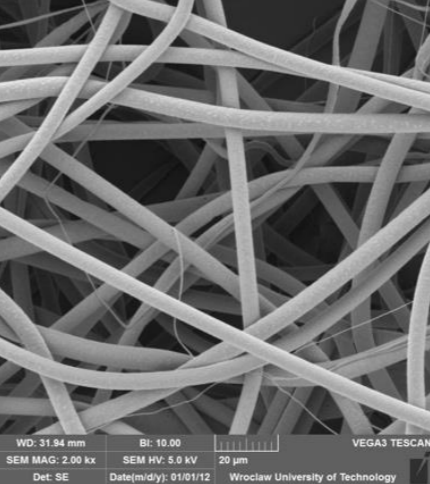
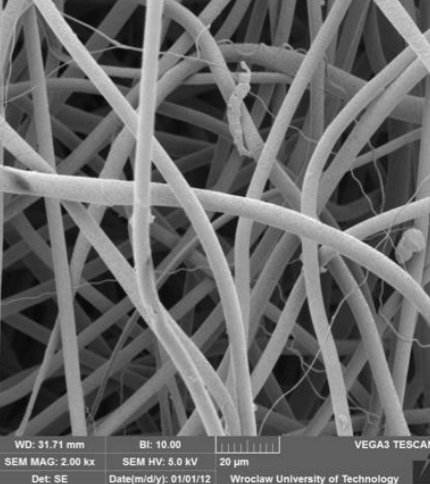
Rysunek 84 Macierz zmian potencjału elektrycznego oraz odległości kolektora dla roztworu 9,6%

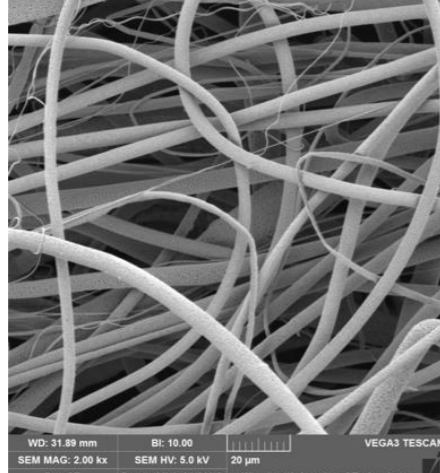
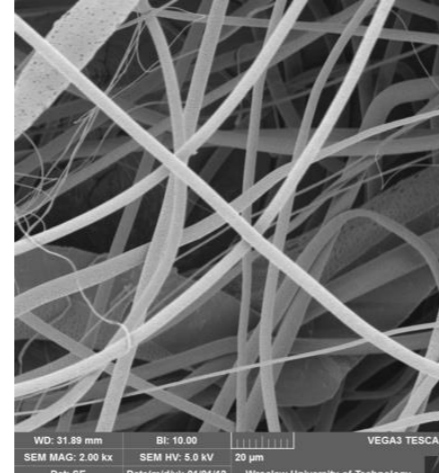
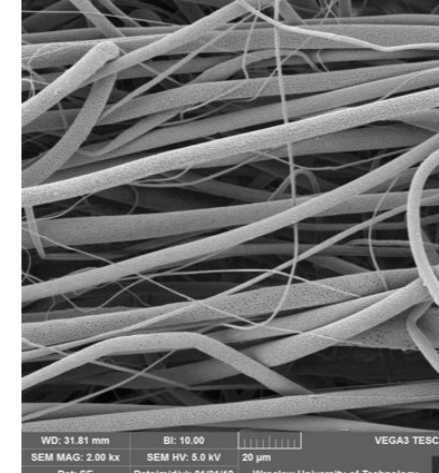
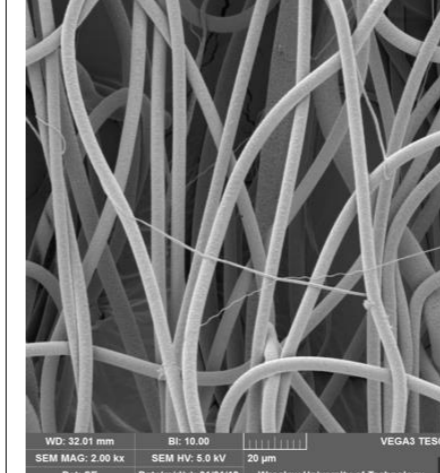
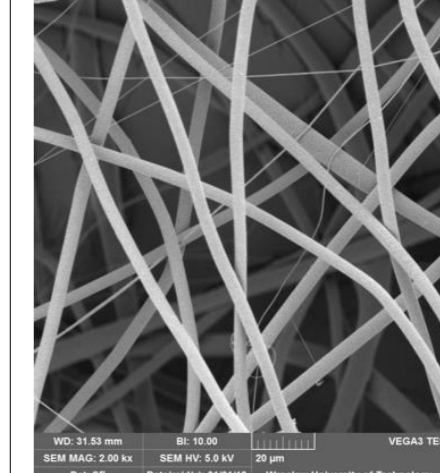
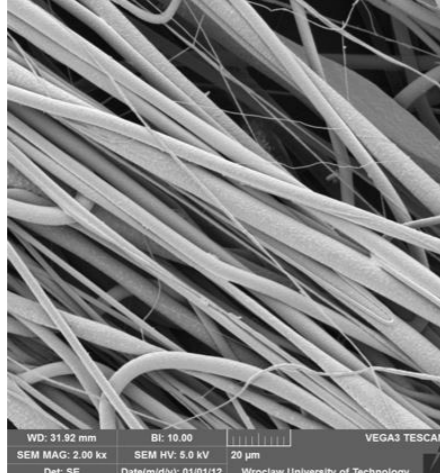
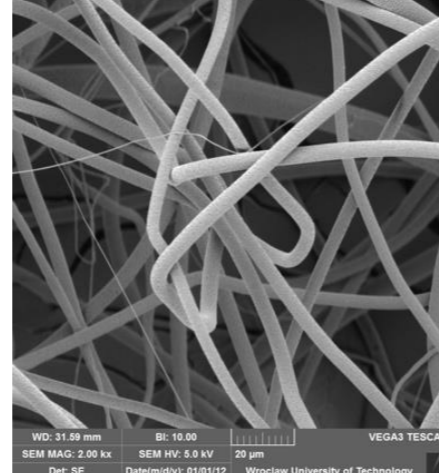
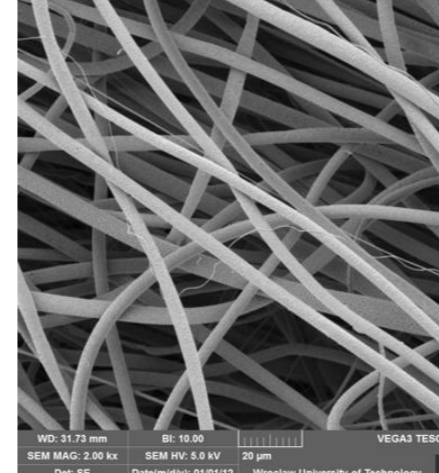
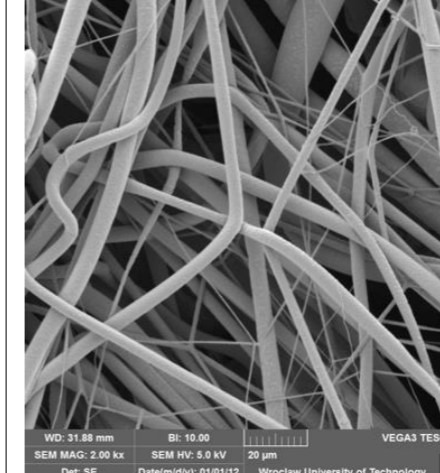
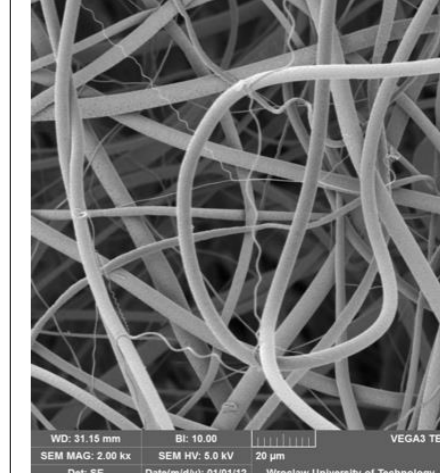
5mm	23 cm	21 cm	19 cm	17 cm	15 cm
6,5 kV					
	19,81°C/20,15°C 59,52%/58,60% ssw 5,98 μm ± 1,35 μm ssp 0,33 μm ± 0,04 μm  ssw 5,98 μm ± 1,35 μm	21,77°C/22,06°C 48,09%/47,49% ssw 9,88 μm ± 2,83 μm ssp 0,32 μm ± 0,03 μm  ssw 8,84 μm ± 1,59 μm ssw 10,68 μm ± 3,29 μm	21,55°C/21,74°C 54,96%/54,71% ssw 6,71 μm ± 2,00 μm ssp - μm  ssw 6,71 μm ± 2,00 μm	22,78°C/22,87°C 45,66%/45,39% ssw 8,78 μm ± 1,81 μm ssp 0,40 μm ± 0,03 μm  ssw 7,89 μm ± 2,54 μm ssw 9,10 μm ± 1,40 μm ssw 9,32 μm ± 0,98 μm	20,44°C/20,73°C 50,17%/49,33% ssw 6,92 μm ± 0,92 μm ssp - μm  ssw 6,83 μm ± 0,87 μm ssw 7,02 μm ± 0,98 μm
7,0 kV					
	20,15°C/20,30°C 58,99%/58,60% ssw 6,10 μm ± 1,55 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm  ssw 6,16 μm ± 1,73 μm ssw 6,04 μm ± 1,37 μm	22,03°C/22,26°C 47,44%/46,69% ssw 7,52 μm ± 1,79 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm  ssw 7,82 μm ± 1,88 μm ssw 7,09 μm ± 1,57 μm	21,66°C/21,76°C 54,76%/54,49% ssw 5,99 μm ± 1,25 μm ssp - μm  ssw 5,99 μm ± 1,25 μm	22,89°C/22,85°C 45,36%/45,47% ssw 7,06 μm ± 0,97 μm ssp 0,44 μm ± 0,03 μm  ssw 8,00 μm ± 1,45 μm ssw 6,92 μm ± 0,76 μm ssw 6,69 μm ± 0,36 μm ssw 6,83 μm ± 0,64 μm	20,74°C/20,91°C 49,43%/48,71% ssw 6,10 μm ± 0,79 μm ssp - μm  ssw 5,99 μm ± 0,64 μm ssw 6,23 μm ± 0,91 μm

V	 <p>WD: 31.96 mm Bi: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>	 <p>WD: 32.06 mm Bi: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>	 <p>WD: 31.82 mm Bi: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>	 <p>WD: 31.69 mm Bi: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>	 <p>WD: 31.89 mm Bi: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>
	<p>20,27°C/20,45°C 58,63%/57,99% ssw 5,24 µm ± 1,04 µm ssp 0,33 µm ± 0,04 µm  ssw 5,24 µm ± 1,04 µm</p>	<p>22,25°C/22,37°C 46,72%/46,46% ssw 7,03 µm ± 1,49 µm ssp 0,30 µm ± 0,00 µm  ssw 6,66 µm ± 1,02 µm ssw 7,43 µm ± 1,79 µm</p>	<p>21,74°C/21,83°C 54,56%/54,39% ssw 5,53 µm ± 1,27 µm ssp 0,35 µm ± 0,06 µm  ssw 5,62 µm ± 1,41 µm ssw 5,46 µm ± 1,08 µm</p>	<p>22,86°C/22,84°C 45,35%/45,32% ssw 6,54 µm ± 0,71 µm ssp 0,30 µm ± 0,00 µm  ssw 6,32 µm ± 0,55 µm ssw 6,42 µm ± 0,55 µm ssw 6,87 µm ± 0,91 µm</p>	<p>20,92°C/21,07°C 48,70%/48,25% ssw 5,43 µm ± 0,93 µm ssp - µm  ssw 5,40 µm ± 0,68 µm ssw 5,46 µm ± 1,13 µm</p>
8,0 kV	 <p>WD: 31.78 mm Bi: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>	 <p>WD: 32.05 mm Bi: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>	 <p>WD: 31.82 mm Bi: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>	 <p>WD: 31.76 mm Bi: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>	 <p>WD: 31.72 mm Bi: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>
	<p>20,42°C/20,62°C 57,94%/57,60% ssw 5,32 µm ± 0,71 µm ssp 0,30 µm ± 0,00 µm  ssw 5,32 µm ± 0,71 µm</p>	<p>22,37°C/22,48°C 46,38%/46,11% ssw 5,95 µm ± 0,63 µm ssp - µm  ssw 5,94 µm ± 0,59 µm ssw 5,96 µm ± 0,68 µm</p>	<p>21,79°C/21,79°C 54,31%/54,35% ssw 5,33 µm ± 0,70 µm ssp 0,39 µm ± 0,01 µm  ssw 5,44 µm ± 0,52 µm ssw 5,36 µm ± 0,51 µm ssw 5,20 µm ± 0,96 µm</p>	<p>22,85°C/22,91°C 45,21%/45,00% ssw 6,35 µm ± 0,57 µm ssp 0,30 µm ± 0,01 µm  ssw 6,10 µm ± 0,43 µm ssw 6,50 µm ± 0,69 µm ssw 6,45 µm ± 0,53 µm</p>	<p>21,05°C/21,22°C 48,33%/47,72% ssw 5,75 µm ± 1,05 µm ssp 0,30 µm ± 0,00 µm  ssw 5,78 µm ± 1,12 µm ssw 5,71 µm ± 0,98 µm</p>

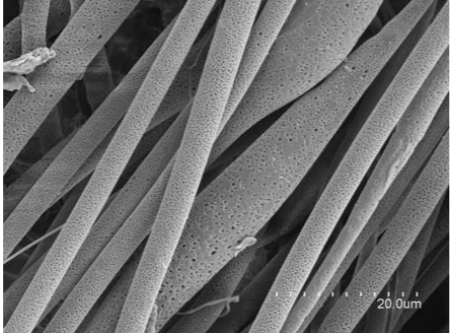
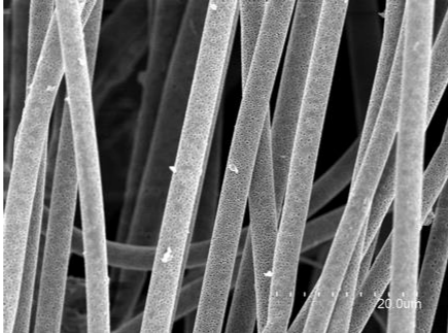
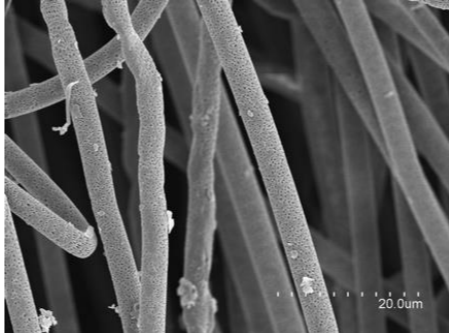
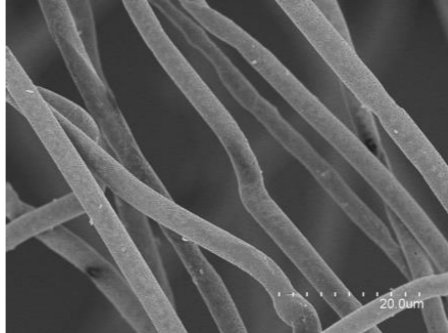

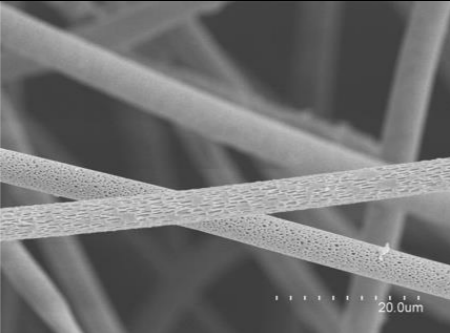
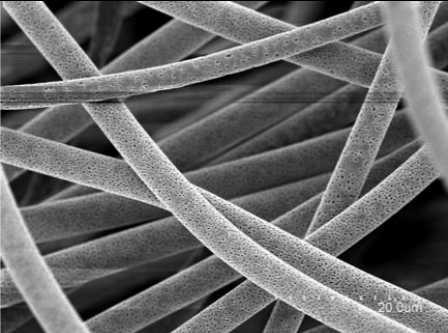
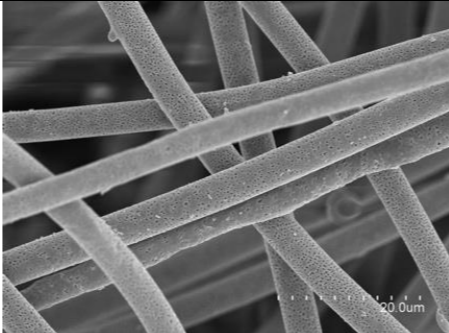
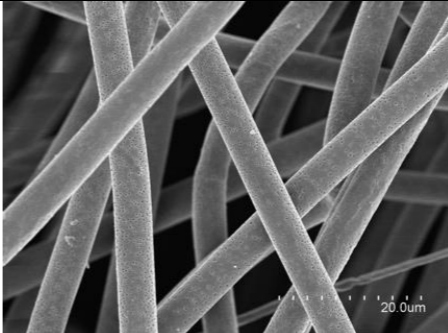
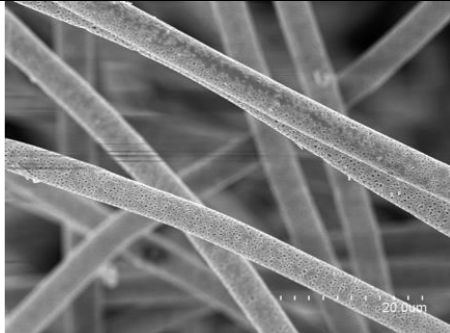
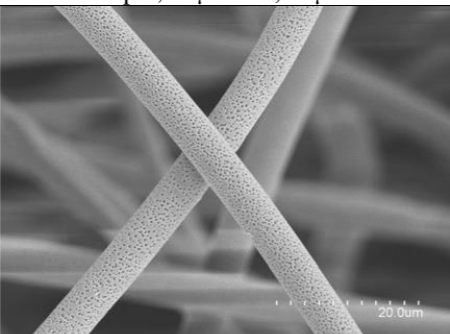
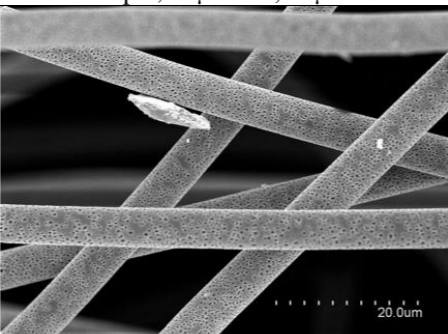
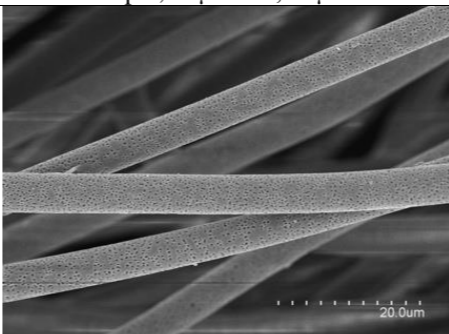
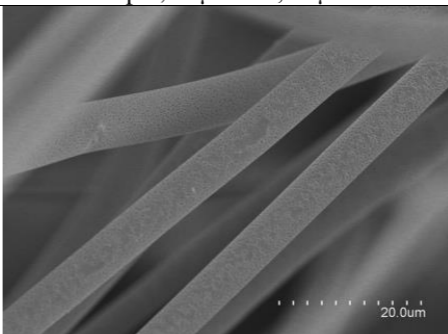
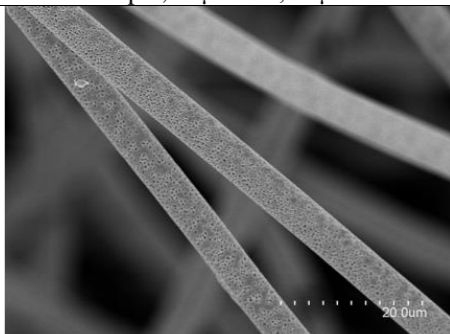
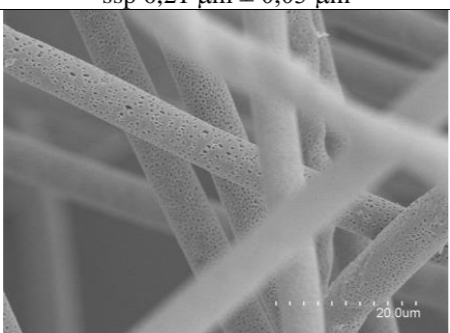
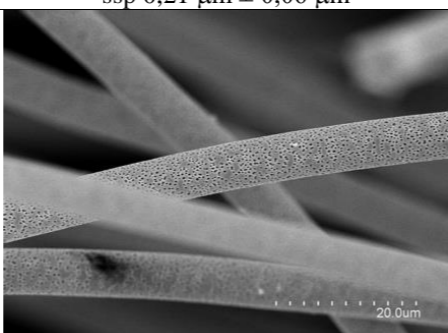
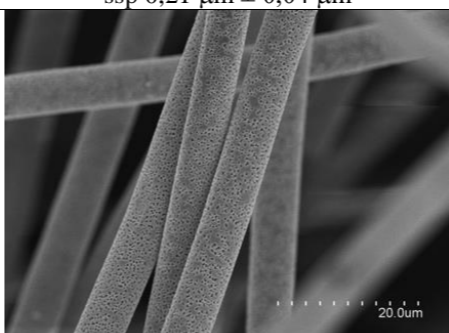
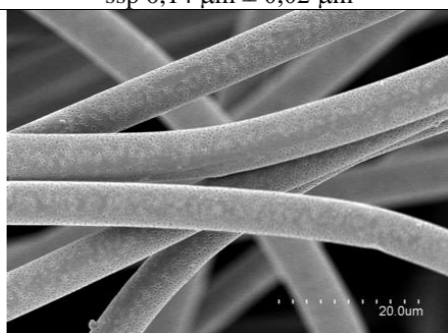
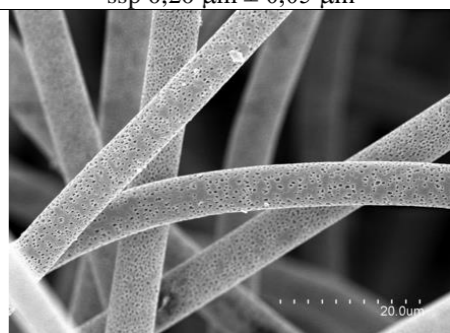


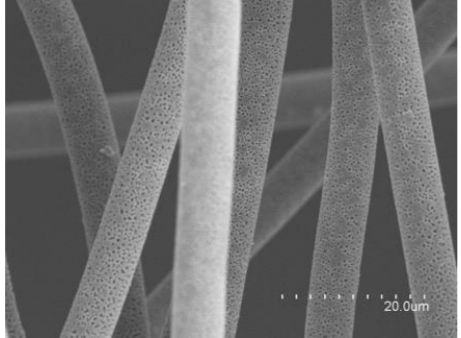
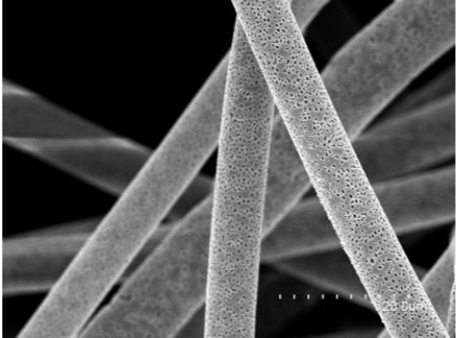
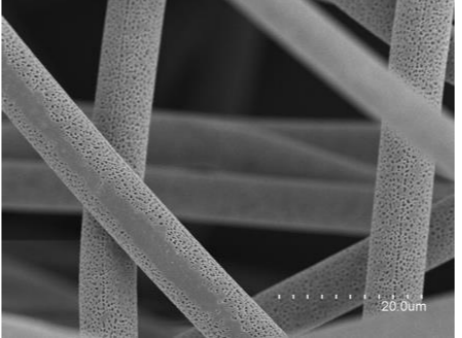
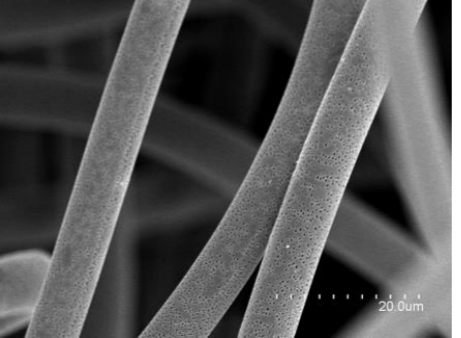
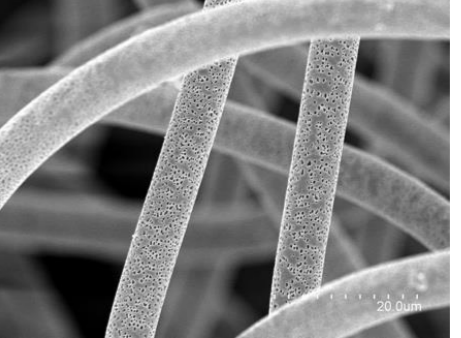
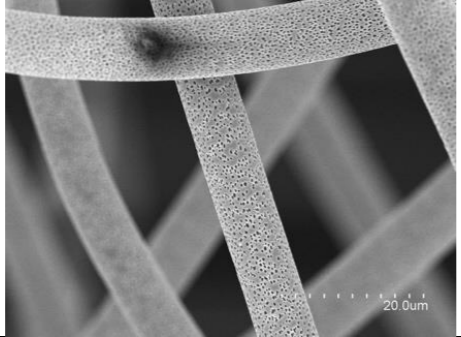
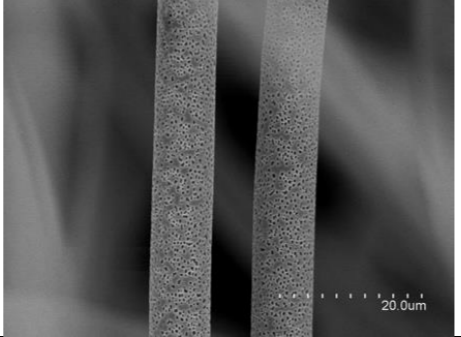
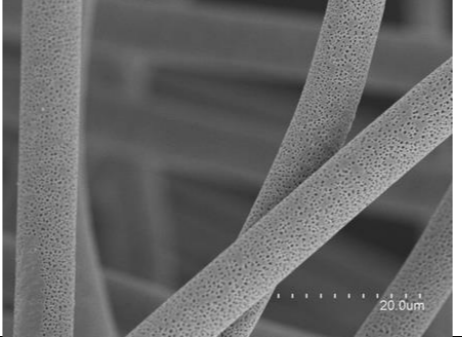
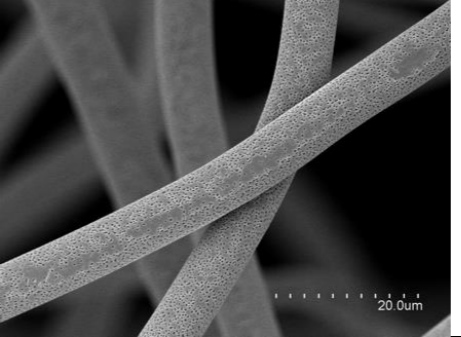
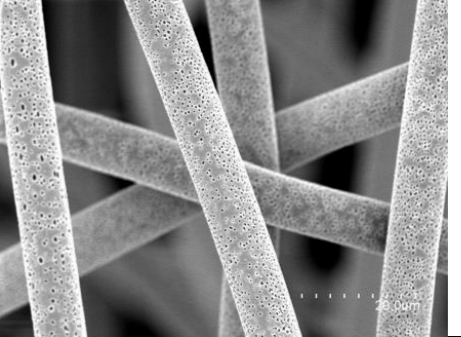
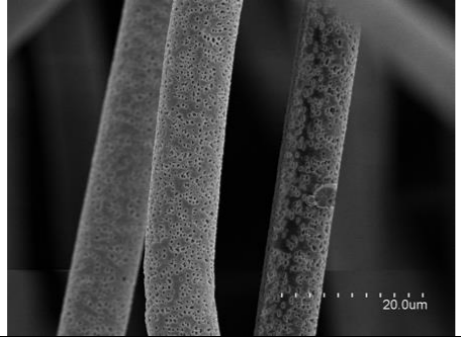
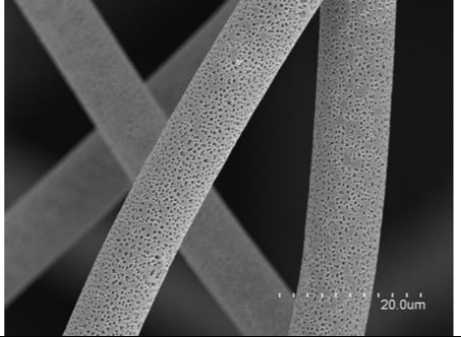
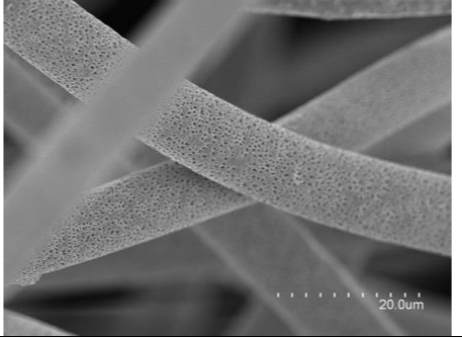
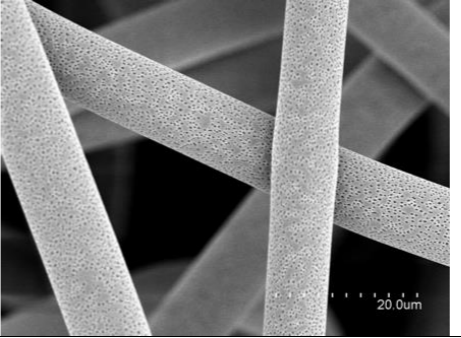
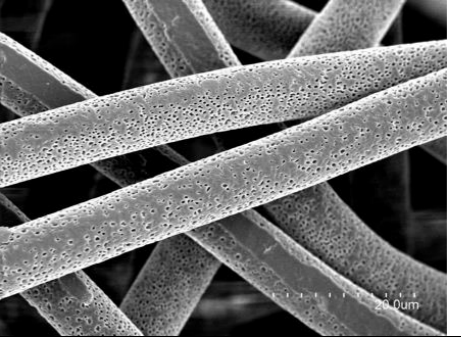
V	 <p>WD: 31.78 mm BI: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>	 <p>WD: 32.02 mm BI: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>	 <p>WD: 31.64 mm BI: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>	 <p>WD: 31.75 mm BI: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>	 <p>WD: 31.72 mm BI: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>
	<p>20,51°C/20,70°C 57,57%/57,46% ssw 4,99 µm ± 1,48 µm ssp 0,30 µm ± 0,00 µm  ssw 4,99 µm ± 1,48 µm</p>	<p>22,49°C/22,54°C 46,05%/46,19% ssw 5,62 µm ± 0,92 µm ssp - µm  ssw 5,65 µm ± 1,01 µm ssw 5,60 µm ± 0,83 µm</p>	<p>21,78°C/21,83°C 54,42%/54,20% ssw 5,38 µm ± 0,78 µm ssp 0,33 µm ± 0,04 µm  ssw 5,43 µm ± 0,78 µm ssw 5,31 µm ± 0,79 µm</p>	<p>22,89°C/22,87°C 44,92%/45,04% ssw 5,65 µm ± 0,30 µm ssp 0,30 µm ± 0,01 µm  ssw 5,77 µm ± 0,20 µm ssw 5,63 µm ± 0,21 µm ssw 5,56 µm ± 0,43 µm</p>	<p>21,23°C/21,32°C 47,76%/48,61% ssw 4,85 µm ± 0,59 µm ssp 0,30 µm ± 0,00 µm  ssw 4,85 µm ± 0,59 µm</p>
9,0 kV	 <p>WD: 31.70 mm BI: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>	 <p>WD: 31.99 mm BI: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>	 <p>WD: 31.73 mm BI: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>	 <p>WD: 31.79 mm BI: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>	 <p>WD: 31.16 mm BI: 10.00 VEGA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx SEM HV: 5.0 kV 20 µm Det: SE Date(m/d/y): 01/01/12 Wrocław University of Technology</p>
	<p>20,79°C/21,04°C 57,18%/56,72% ssw 5,05 µm ± 0,94 µm ssp 0,30 µm ± 0,01 µm  ssw 5,05 µm ± 0,94 µm</p>	<p>22,56°C/22,66°C 46,12%/46,03% ssw 5,26 µm ± 0,75 µm ssp - µm  ssw 5,18 µm ± 0,86 µm ssw 5,38 µm ± 0,53 µm</p>	<p>21,82°C/21,88°C 54,24%/53,96% ssw 5,00 µm ± 0,75 µm ssp 0,30 µm ± 0,01 µm  ssw 5,01 µm ± 0,89 µm ssw 5,00 µm ± 0,54 µm</p>	<p>22,88°C/22,94°C 45,01%/44,87% ssw 5,81 µm ± 0,73 µm ssp 0,37 µm ± 0,04 µm  ssw 5,50 µm ± 0,31 µm ssw 5,48 µm ± 0,34 µm ssw 5,47 µm ± 0,22 µm ssw 6,81 µm ± 0,74 µm</p>	<p>21,31°C/21,44°C 48,68%/47,29% ssw 5,28 µm ± 1,04 µm ssp 0,30 µm ± 0,00 µm  ssw 5,28 µm ± 1,04 µm</p>

V					
	<p>21,01°C/21,25°C 56,60%/56,25%            ssw 5,03 μm ± 1,24 μm            ssp 0,36 μm ± 0,04 μm</p> <p>ssw 5,28 μm ± 1,62 μm            ssw 5,05 μm ± 1,06 μm            ssw 4,74 μm ± 0,84 μm</p>	<p>22,63°C/22,72°C 46,00%/46,03%            ssw 5,42 μm ± 0,58 μm            ssp - μm</p> <p>ssw 5,36 μm ± 0,61 μm            ssw 5,48 μm ± 0,54 μm</p>	<p>21,88°C/21,95°C 53,96%/53,97%            ssw 5,25 μm ± 0,74 μm            ssp 0,30 μm ± 0,01 μm</p> <p>ssw 5,21 μm ± 0,63 μm            ssw 5,30 μm ± 0,85 μm</p>	<p>22,96°C/22,98°C 44,79%/45,06%            ssw 5,25 μm ± 0,41 μm            ssp 0,38 μm ± 0,03 μm</p> <p>ssw 5,37 μm ± 0,68 μm            ssw 5,11 μm ± 0,31 μm            ssw 5,35 μm ± 0,11 μm            ssw 5,15 μm ± 0,29 μm</p>	<p>21,45°C/21,57°C 47,35%/46,24%            ssw 4,60 μm ± 0,69 μm            ssp 0,30 μm ± 0,00 μm</p> <p>ssw 4,60 μm ± 0,66 μm            ssw 4,59 μm ± 0,73 μm</p>
10,0 kV					
	<p>21,19°C/21,48°C 55,10%/55,44%            ssw 4,87 μm ± 1,01 μm            ssp 0,30 μm ± 0,00 μm</p> <p>ssw 4,87 μm ± 1,01 μm</p>	<p>22,73°C/22,76°C 46,01%/45,99%            ssw 5,33 μm ± 0,85 μm            ssp - μm</p> <p>ssw 5,34 μm ± 0,78 μm            ssw 5,26 μm ± 0,79 μm            ssw 5,38 μm ± 0,97 μm</p>	<p>21,94°C/21,99°C 53,90%/58,82%            ssw 4,91 μm ± 1,16 μm            ssp 0,30 μm ± 0,00 μm</p> <p>ssw 4,91 μm ± 1,16 μm</p>	<p>22,97°C/23,00% 44,80%/44,95%            ssw 5,41 μm ± 0,54 μm            ssp - μm</p> <p>ssw 5,18 μm ± 0,59 μm            ssw 5,40 μm ± 0,63 μm            ssw 5,49 μm ± 0,48 μm            ssw 5,56 μm ± 0,46 μm</p>	<p>21,55°C/21,71°C 46,28%/45,82%            ssw 4,20 μm ± 0,92 μm            ssp 0,31 μm ± 0,02 μm</p> <p>ssw 4,87 μm ± 0,92 μm            ssw 4,87 μm ± 0,92 μm</p>

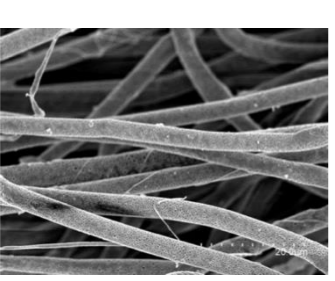
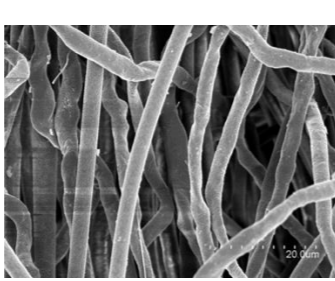
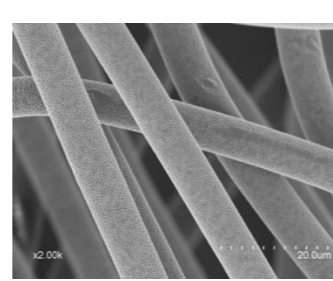
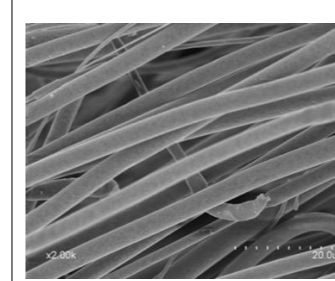
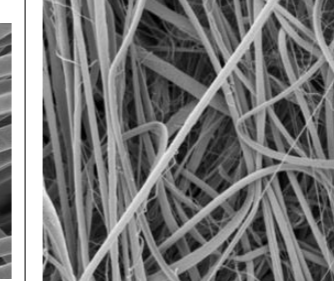
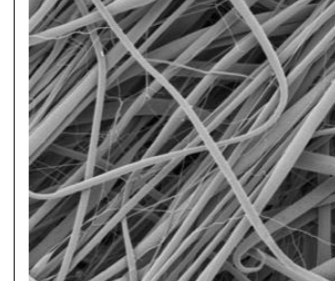
V					
	<p>21,40°C/21,59°C 55,60%/55,04%            ssw 4,79 μm ± 1,49 μm            ssp 0,31 μm ± 0,02 μm              ssw 4,79 μm ± 1,49 μm</p>	<p>22,75°C/22,82°C 45,94%/45,77%            ssw 4,56 μm ± 0,83 μm            ssp 0,30 μm ± 0,01 μm              ssw 4,65 μm ± 0,63 μm            ssw 4,48 μm ± 1,00 μm</p>	<p>21,96°C/21,93°C 53,82%/53,78%            ssw 5,18 μm ± 1,45 μm            ssp 0,30 μm ± 0,00 μm              ssw 5,34 μm ± 1,45 μm            ssw 5,01 μm ± 1,45 μm</p>	<p>22,99°C/23,02°C 44,87%/44,85%            ssw 4,50 μm ± 0,35 μm            ssp - μm              ssw 4,44 μm ± 0,19 μm            ssw 4,57 μm ± 0,58 μm            ssw 4,44 μm ± 0,20 μm            ssw 4,57 μm ± 0,29 μm</p>	<p>21,71°C/21,74°C 45,86%/45,86%            ssw 4,39 μm ± 0,81 μm            ssp 0,30 μm ± 0,01 μm              ssw 4,39 μm ± 0,81 μm</p>
20,0 kV					
	<p>21,48°C/21,68°C 55,17%/54,76%            ssw 4,37 μm ± 1,53 μm            ssp 0,31 μm ± 0,02 μm              ssw 4,37 μm ± 1,53 μm</p>	<p>22,78°C/22,79°C 45,77%/45,74%            ssw 4,79 μm ± 0,49 μm            ssp 0,30 μm ± 0,01 μm              ssw 4,73 μm ± 0,48 μm            ssw 4,86 μm ± 0,50 μm</p>	<p>21,91°C/22,02°C 53,84%/53,70%            ssw 4,40 μm ± 0,75 μm            ssp 0,30 μm ± 0,00 μm              ssw 4,38 μm ± 0,75 μm            ssw 4,42 μm ± 0,76 μm</p>	<p>23,02°C/23,06°C 44,81%/44,86%            ssw 5,06 μm ± 0,73 μm            ssp - μm              ssw 4,99 μm ± 0,75 μm            ssw 4,85 μm ± 0,81 μm            ssw 5,32 μm ± 0,91 μm            ssw 5,07 μm ± 0,38 μm</p>	<p>21,73°C/21,80°C 45,88%/45,45%            ssw 4,53 μm ± 1,35 μm            ssp - μm              ssw 4,41 μm ± 1,18 μm            ssw 4,65 μm ± 1,49 μm</p>

Rysunek 85 Macierz zmian potencjału elektrycznego oraz odległości kolektora dla stężenia 12,4%

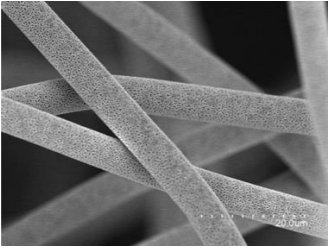
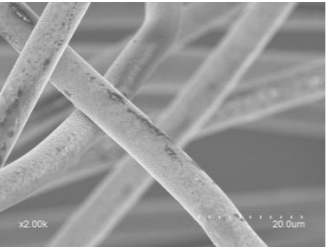
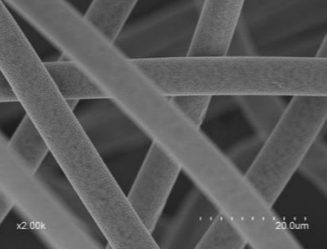
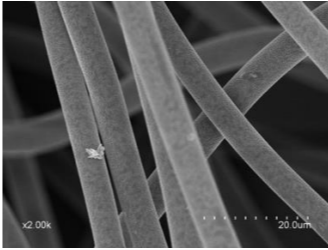
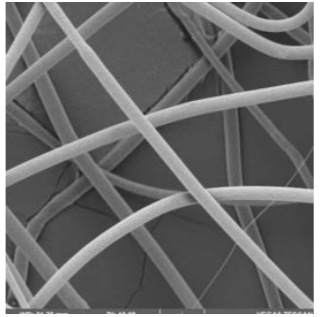
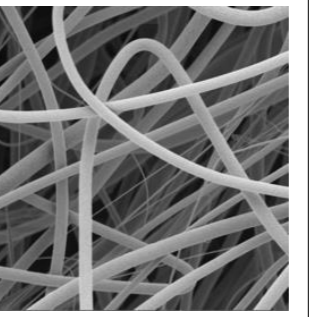
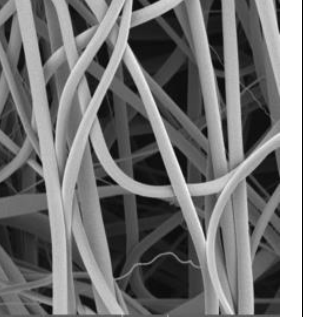
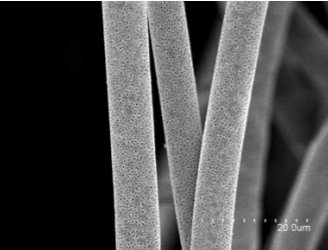
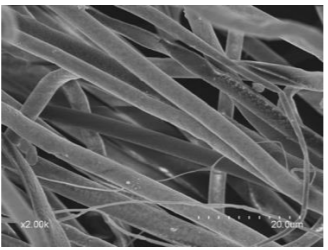
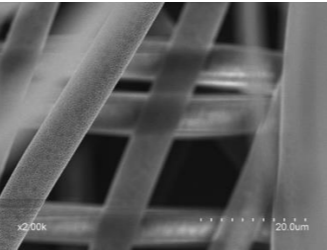
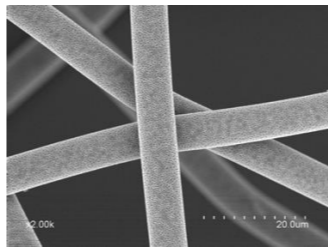
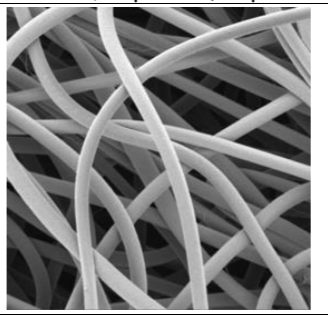
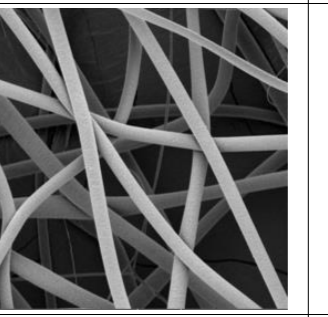
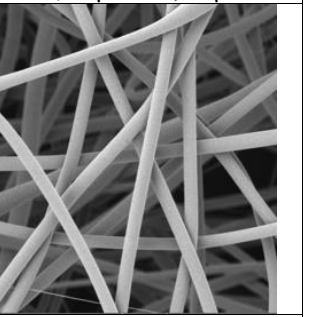
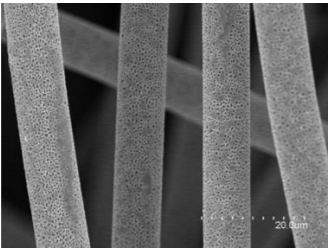
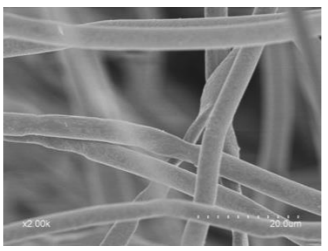
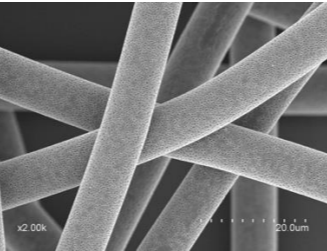
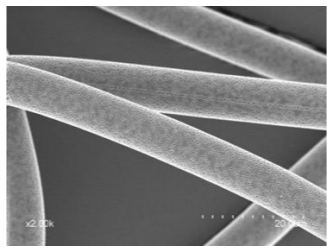
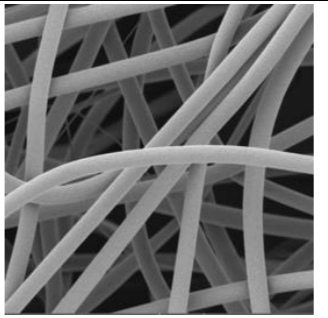
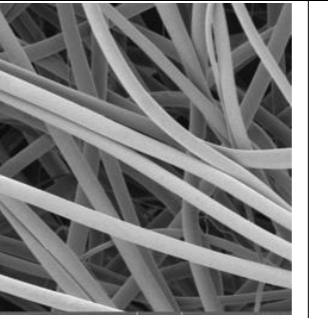
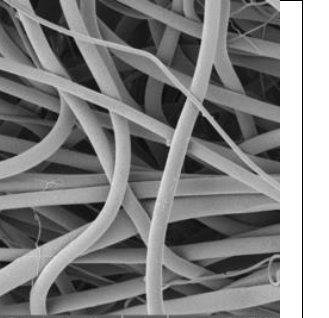
$\delta$ mm	23 cm	21 cm	19 cm	17 cm	15 cm
0,4 cm <sup>3</sup> /h					
	21,52°C/21,61°C 36,86%/37,16% ssw 4,52 μm ± 1,60 μm ssp 0,15 μm ± 0,03 μm	21,61°C/21,89°C 37,10%/37,88% ssw 3,84 μm ± 0,73 μm ssp 0,19 μm ± 0,04 μm	21,88°C/22,05°C 37,78%/37,38% ssw 4,21 μm ± 0,92 μm ssp 0,22 μm ± 0,04 μm	20,55°C/21,14°C 29,02%/28,79% ssw 3,63 μm ± 0,45 μm ssp 0,13 μm ± 0,03 μm	22,03°C/22,19°C 37,35%/37,44% ssw 4,01 μm ± 0,50 μm ssp 0,20 μm ± 0,05 μm
0,6 cm <sup>3</sup> /h					
	22,27°C/22,37°C 37,86%/38,04% ssw 5,13 μm ± 0,80 μm ssp 0,17 μm ± 0,03 μm	22,40°C/22,64°C 37,98%/37,81% ssw 5,02 μm ± 0,32 μm ssp 0,22 μm ± 0,03 μm	22,63°C/22,80°C 37,89%/37,78% ssw 4,93 μm ± 0,47 μm ssp 0,21 μm ± 0,03 μm	21,00°C/21,16°C 27,72%/27,19% ssw 4,85 μm ± 0,45 μm ssp 0,15 μm ± 0,03 μm	22,81°C/22,87°C 37,85%/38,01% ssw 4,49 μm ± 0,48 μm ssp 0,19 μm ± 0,05 μm
0,8 cm <sup>3</sup> /h					
	22,95°C/23,06°C 37,85%/38,16% ssw 5,58 μm ± 0,75 μm ssp 0,21 μm ± 0,03 μm	23,06°C/23,23°C 38,09%/37,98% ssw 5,76 μm ± 0,57 μm ssp 0,21 μm ± 0,06 μm	23,24°C/23,15°C 38,01%/38,39% ssw 5,40 μm ± 0,46 μm ssp 0,21 μm ± 0,04 μm	21,00°C/21,36°C 24,46%/24,61% ssw 6,07 μm ± 0,60 μm ssp 0,14 μm ± 0,02 μm	23,15°C/23,12°C 38,39%/38,76% ssw 5,49 μm ± 0,68 μm ssp 0,20 μm ± 0,05 μm
1,0 cm <sup>3</sup> /h					
	23,07°C/23,06°C 38,91%/39,02% ssw 6,93 μm ± 0,63 μm ssp 0,24 μm ± 0,05 μm	23,04°C/23,14°C 39,02%/39,30% ssw 6,35 μm ± 0,58 μm ssp 0,26 μm ± 0,06 μm	23,13°C/23,21°C 39,23%/39,24% ssw 6,36 μm ± 0,58 μm ssp 0,30 μm ± 0,08 μm	21,39°C/21,45°C 25,06%/25,62% ssw 6,47 μm ± 0,46 μm ssp 0,18 μm ± 0,04 μm	23,18°C/23,49°C 39,25%/39,85% ssw 6,57 μm ± 0,52 μm ssp 0,20 μm ± 0,06 μm

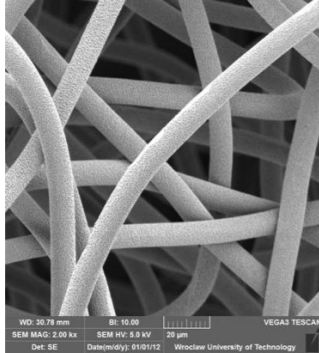
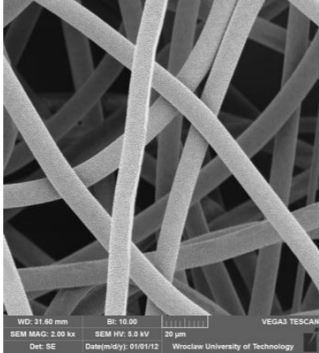
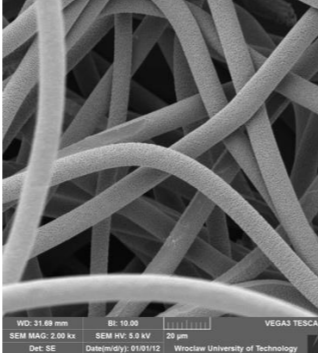
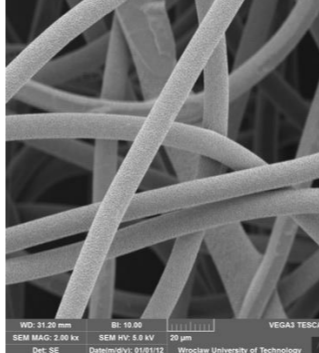

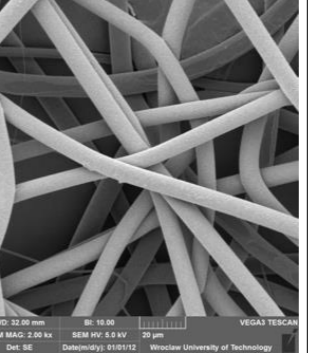
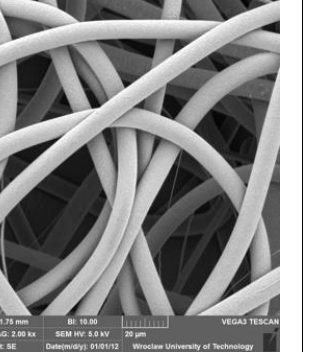

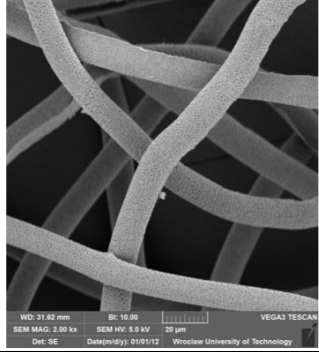
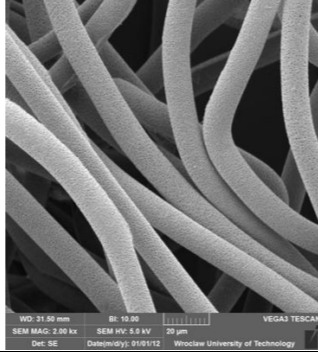
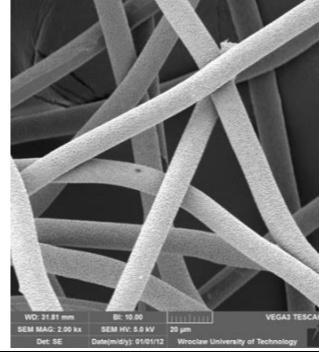
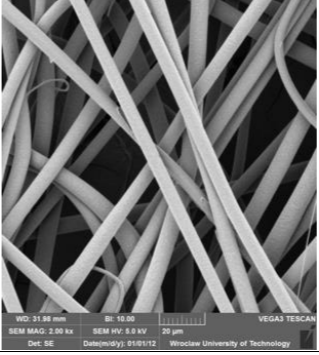
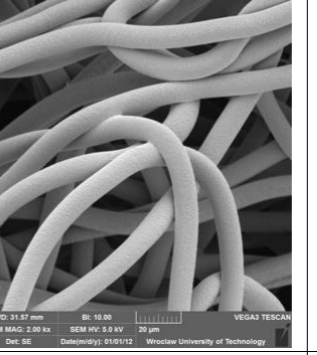
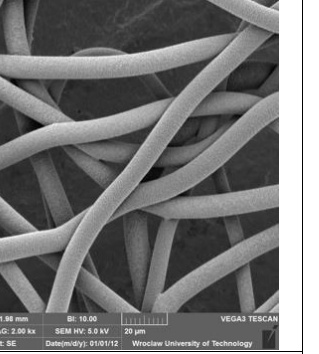
<b><math>3/h</math></b>					
	21,95°C/22,05°C 40,40%/40,03% ssw 7,61 $\mu\text{m} \pm 0,67 \mu\text{m}$ ssp 0,25 $\mu\text{m} \pm 0,07 \mu\text{m}$	22,04°C/22,17°C 39,97%/39,84% ssw 7,37 $\mu\text{m} \pm 0,65 \mu\text{m}$ ssp 0,26 $\mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$	22,02°C/22,32°C 39,86%/39,62% ssw 7,75 $\mu\text{m} \pm 0,56 \mu\text{m}$ ssp 0,31 $\mu\text{m} \pm 0,07 \mu\text{m}$	19,92°C/20,33°C 30,06%/29,25% ssw 7,68 $\mu\text{m} \pm 0,68 \mu\text{m}$ ssp 0,20 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	22,22°C/22,41°C 39,74%/39,49% ssw 7,25 $\mu\text{m} \pm 0,47 \mu\text{m}$ ssp 0,24 $\mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}$
<b>1,5 cm<sup>3</sup>/h</b>					
	22,25°C/22,44°C 39,45%/39,25% ssw 8,34 $\mu\text{m} \pm 0,72 \mu\text{m}$ ssp 0,24 $\mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$	22,34°C/22,43°C 39,25%/39,16% ssw 8,36 $\mu\text{m} \pm 0,74 \mu\text{m}$ ssp 0,30 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$	22,36°C/22,46°C 39,31%/39,44% ssw 8,12 $\mu\text{m} \pm 0,58 \mu\text{m}$ ssp 0,25 $\mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}$	20,88°C/21,48°C 29,71%/29,70% ssw 7,89 $\mu\text{m} \pm 0,62 \mu\text{m}$ ssp 0,21 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	22,41°C/22,55°C 39,40%/39,34% ssw 7,42 $\mu\text{m} \pm 0,53 \mu\text{m}$ ssp 0,22 $\mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}$
<b>2,0 cm<sup>3</sup>/h</b>					
	22,51°C/22,66°C 39,42%/39,46% ssw 8,52 $\mu\text{m} \pm 1,38 \mu\text{m}$ ssp 0,26 $\mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$	22,66°C/22,70°C 39,40%/39,40% ssw 9,98 $\mu\text{m} \pm 0,52 \mu\text{m}$ ssp 0,29 $\mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}$	22,70°C/22,74°C 39,40%/39,83% ssw 9,52 $\mu\text{m} \pm 1,35 \mu\text{m}$ ssp 0,30 $\mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$	21,27°C/21,54°C 29,36%/29,39% ssw 9,94 $\mu\text{m} \pm 0,87 \mu\text{m}$ ssp 0,22 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$	22,74°C/22,74°C 39,68%/39,86% ssw 9,18 $\mu\text{m} \pm 0,42 \mu\text{m}$ ssp 0,30 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$

Rysunek 86 Macierz struktur odległość (igła-kolektor) - natężenie przepływu

<b>9,6% 23 cm i. 0,80x45 mm 2kx</b>	<b>7,0 kV</b>	<b>7,5 kV</b>	<b>8,0 kV</b>	<b>8,5 kV</b>	<b>10,0 kV</b>	<b>15,0kV</b>	<b>20,0kV</b>
	<b>0,4 cm<sup>3</sup>/h</b>						

	20,17°C/20,34°C 41,87%/41,44% ssw 3,74 μm ± 1,04 μm ssp 0,21 μm ± 0,02 μm	20,85°C/20,91°C 28,79%/28,70% ssw 3,36 μm ± 0,55 μm ssp 0,13 μm ± 0,02 μm	20,89°C/20,92°C 28,67%/28,25% ssw 8,37 μm ± 0,88 μm ssp 0,18 μm ± 0,04 μm	20,92°C/21,00°C 28,15%/27,86% ssw 3,65 μm ± 0,76 μm ssp 0,13 μm ± 0,03 μm	19,35°C/19,54°C 46,80%/46,58% ssw 3,76 μm ± 1,10 μm ssp - μm  ssw 3,55 μm ± 0,89 μm ssw 3,95 μm ± 1,44 μm ssw 3,83 μm ± 0,98 μm	19,56°C/20,01°C 46,58%/45,92% ssw 4,12 μm ± 1,42 μm ssp - μm  ssw 3,76 μm ± 1,03 μm ssw 4,46 μm ± 1,65 μm	20,02°C/20,28°C 45,78%/45,43% ssw 3,78 μm ± 1,42 μm ssp - μm  ssw 3,68 μm ± 1,54 μm ssw 3,87 μm ± 1,33 μm
0,6 cm <sup>3</sup> /h							
	20,36°C/20,66°C 41,54%/41,59% ssw 4,51 μm ± 0,53 μm ssp 0,25 μm ± 0,04 μm	21,13°C/21,16°C 27,26%/26,51% ssw 4,85 μm ± 0,57 μm ssp 0,19 μm ± 0,10 μm	21,16°C/21,25°C 26,39%/25,98% ssw 9,13 μm ± 1,02 μm ssp 0,17 μm ± 0,03 μm	21,23°C/21,25°C 26,04%/25,70% ssw 4,62 μm ± 1,09 μm ssp 0,13 μm ± 0,02 μm	20,67°C/20,78°C 44,89%/44,99% ssw 4,13 μm ± 0,99 μm ssp - μm  ssw 4,19 μm ± 0,94 μm ssw 4,07 μm ± 1,04 μm	20,79°C/20,99°C 44,91%/44,84% ssw 4,18 μm ± 1,00 μm ssp - μm  ssw 4,11 μm ± 0,90 μm ssw 4,23 μm ± 1,15 μm ssw 4,22 μm ± 0,98 μm	20,97°C/21,19°C 44,74%/44,98% ssw 3,85 μm ± 1,57 μm ssp 0,31 μm ± 0,02 μm  ssw 4,21 μm ± 1,70 μm ssw 3,48 μm ± 1,35 μm
0,8 cm <sup>3</sup> /h							
	20,65°C/20,85°C 41,44%/41,51% ssw 5,76 μm ± 0,48 μm ssp 0,22 μm ± 0,04 μm	21,33°C/21,40°C 24,61%/24,37% ssw 5,76 μm ± 0,45 μm ssp 0,16 μm ± 0,04 μm	21,40°C/21,43°C 24,31%/24,69% ssw 5,22 μm ± 0,36 μm ssp 0,13 μm ± 0,02 μm	21,43°C/21,66°C 24,69%/25,27% ssw 5,17 μm ± 0,62 μm ssp 0,13 μm ± 0,02 μm	21,16°C/21,28°C 44,91%/44,97% ssw 5,29 μm ± 1,40 μm ssp 0,42 μm ± 0,04 μm  ssw 5,35 μm ± 1,47 μm ssw 5,47 μm ± 1,74 μm ssw 5,08 μm ± 0,94 μm	21,30°C/21,43°C 44,93%/44,78% ssw 4,33 μm ± 1,31 μm ssp - μm  ssw 4,26 μm ± 1,45 μm ssw 4,39 μm ± 1,17 μm	21,44°C/21,69°C 44,70%/44,61% ssw 4,31 μm ± 0,93 μm ssp - μm  ssw 4,40 μm ± 0,97 μm ssw 4,16 μm ± 0,88 μm ssw 4,23 μm ± 0,92 μm
1,0 cm <sup>3</sup> /h							
	20,83°C/21,02°C 41,61%/41,62% ssw 6,32 μm ± 1,09 μm	21,45°C/21,46°C 25,60%/25,50% ssw 6,31 μm ± 0,59 μm	21,46°C/21,52°C 25,37%/25,80% ssw 5,87 μm ± 0,75 μm	21,53°C/21,62°C 25,70%/26,40% ssw 5,91 μm ± 0,53 μm	21,62°C/21,80°C 44,59%/44,83% ssw 5,20 μm ± 1,11 μm	21,79°C/21,82°C 44,80%/44,91% ssw 4,75 μm ± 1,33 μm	21,83°C/21,86°C 44,84%/44,99% ssw 5,09 μm ± 1,05 μm

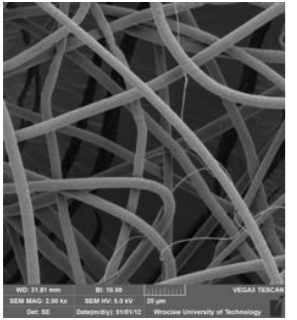
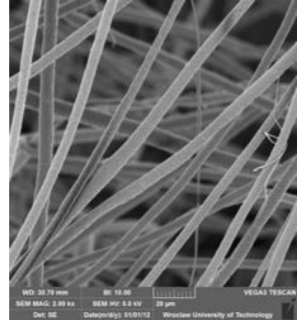
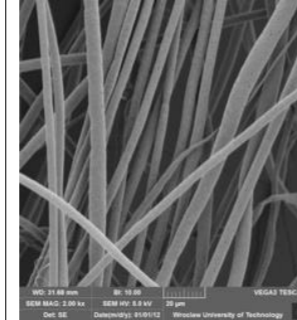
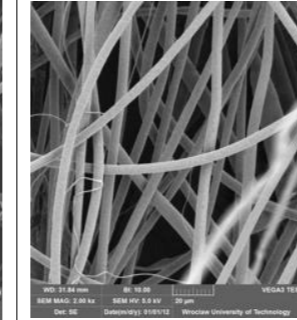
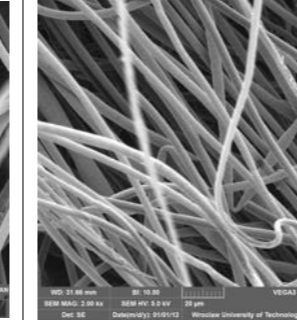
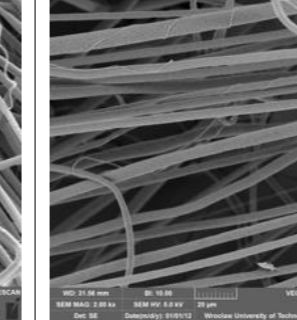
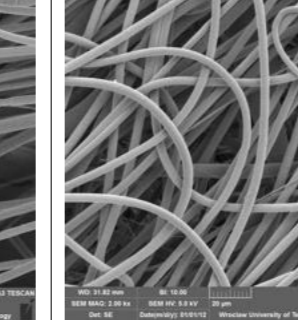
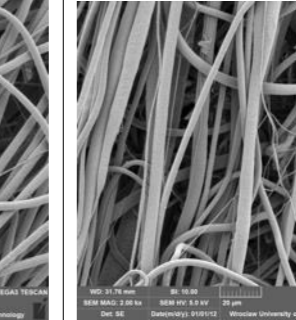
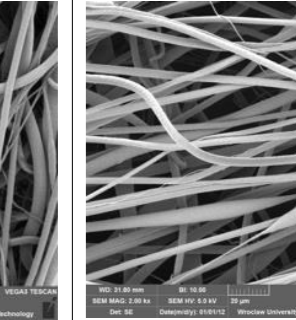
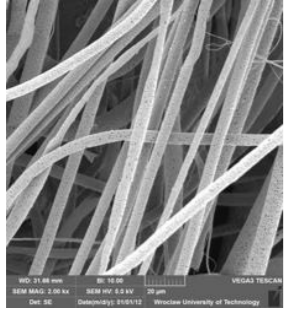
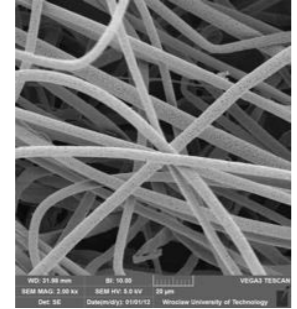
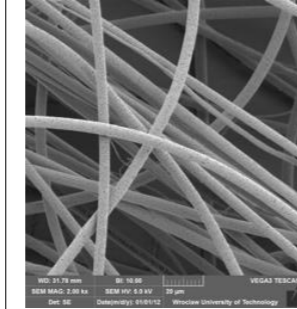
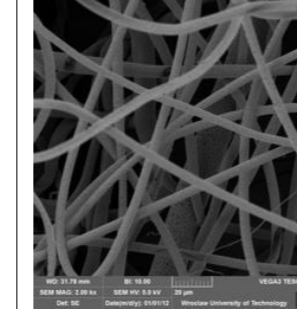
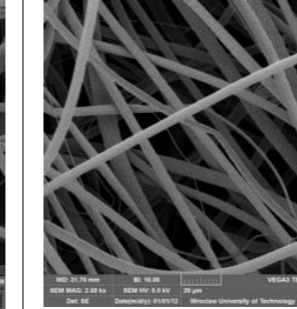
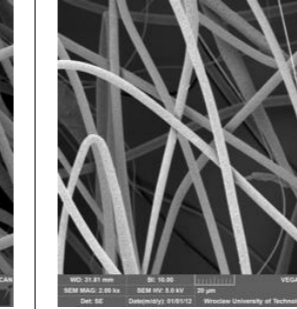
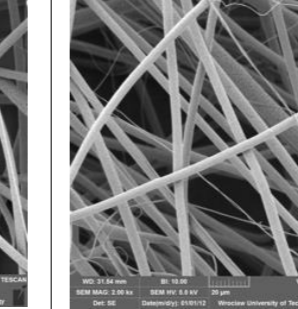
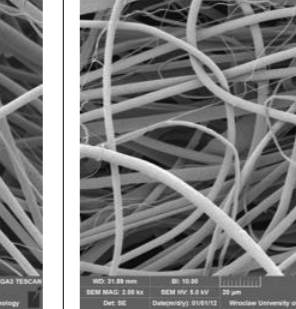
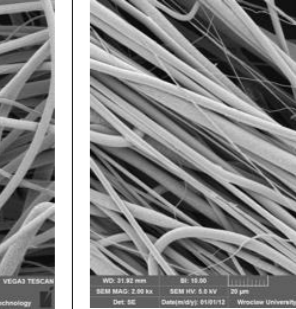
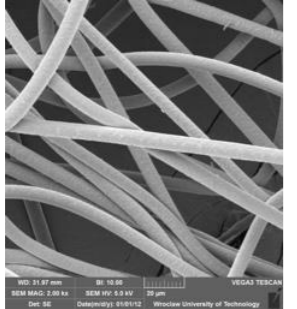
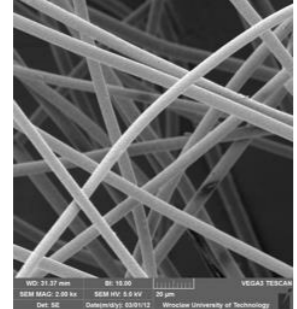
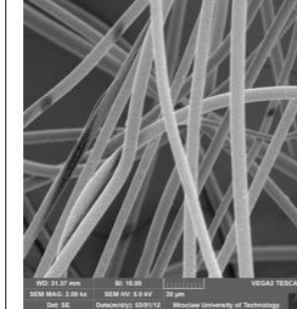
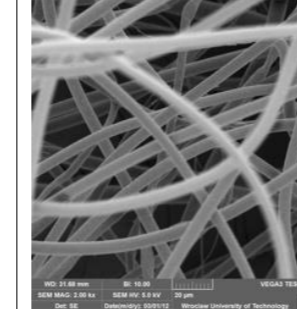
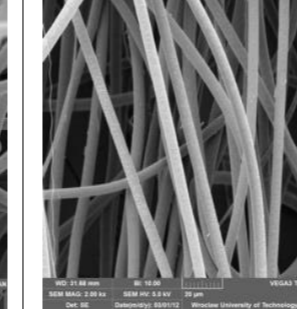
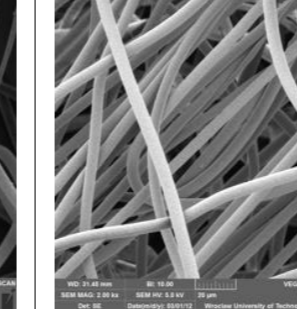
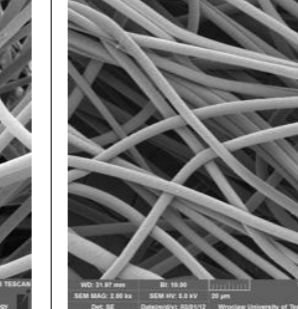
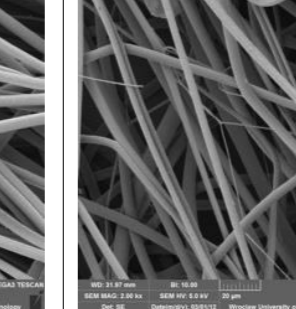
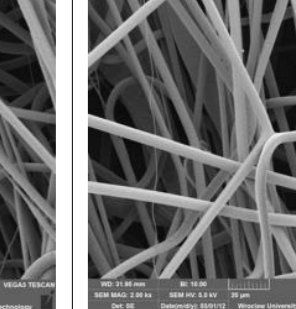
		ssp 0,12 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$	ssp 0,13 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$	ssp 0,17 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	ssp 0,33 $\mu\text{m} \pm 0,07 \mu\text{m}$ ssw 5,31 $\mu\text{m} \pm 0,95 \mu\text{m}$ ssw 5,09 $\mu\text{m} \pm 1,25 \mu\text{m}$	ssp 0,34 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$ ssw 4,99 $\mu\text{m} \pm 1,19 \mu\text{m}$ ssw 4,81 $\mu\text{m} \pm 1,37 \mu\text{m}$ ssw 4,43 $\mu\text{m} \pm 1,36 \mu\text{m}$	ssp 0,31 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$ ssw 5,13 $\mu\text{m} \pm 1,02 \mu\text{m}$ ssw 5,06 $\mu\text{m} \pm 1,09 \mu\text{m}$
1,2 cm <sup>3</sup> /h							
	21,22°C/21,43°C 41,54%/41,70% ssw 7,34 $\mu\text{m} \pm 0,65 \mu\text{m}$ ssp 0,23 $\mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}$	20,35°C/20,56°C 29,31%/29,37% ssw 7,24 $\mu\text{m} \pm 0,43 \mu\text{m}$ ssp 0,13 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$	20,55°C/20,83°C 29,51%/29,39% ssw 7,52 $\mu\text{m} \pm 1,55 \mu\text{m}$ ssp 0,17 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	20,82°C/20,88°C 29,19%/29,26% ssw 6,42 $\mu\text{m} \pm 0,42 \mu\text{m}$ ssp 0,14 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	21,85°C/21,99°C 44,93%/45,28% ssw 6,03 $\mu\text{m} \pm 1,47 \mu\text{m}$ ssp 0,40 $\mu\text{m} \pm 0,08 \mu\text{m}$  ssw 5,98 $\mu\text{m} \pm 0,89 \mu\text{m}$ ssw 6,18 $\mu\text{m} \pm 1,35 \mu\text{m}$ ssw 5,94 $\mu\text{m} \pm 1,77 \mu\text{m}$	21,99°C/22,15°C 45,25%/45,22% ssw 5,24 $\mu\text{m} \pm 1,14 \mu\text{m}$ ssp - $\mu\text{m}$  ssw 5,19 $\mu\text{m} \pm 1,18 \mu\text{m}$ ssw 5,29 $\mu\text{m} \pm 1,11 \mu\text{m}$	22,14°C/22,07°C 45,11%/45,16% ssw 5,07 $\mu\text{m} \pm 1,36 \mu\text{m}$ ssp - $\mu\text{m}$  ssw 5,33 $\mu\text{m} \pm 1,45 \mu\text{m}$ ssw 4,77 $\mu\text{m} \pm 1,44 \mu\text{m}$ ssw 5,17 $\mu\text{m} \pm 1,08 \mu\text{m}$
1,5 cm <sup>3</sup> /h							
	22,50°C/22,66°C 39,48%/39,42% ssw 7,89 $\mu\text{m} \pm 0,83 \mu\text{m}$ ssp 0,24 $\mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}$	21,16°C/21,20°C 29,35%/29,48% ssw 3,96 $\mu\text{m} \pm 1,42 \mu\text{m}$ ssp 0,01 $\mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}$	21,22°C/21,25°C 29,40%/29,22% ssw 7,61 $\mu\text{m} \pm 1,14 \mu\text{m}$ ssp 0,19 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	21,25°C/21,27°C 29,22%/29,66% ssw 7,32 $\mu\text{m} \pm 0,70 \mu\text{m}$ ssp 0,18 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	22,23°C/22,28°C 43,69%/43,70% ssw 6,66 $\mu\text{m} \pm 1,05 \mu\text{m}$ ssp - $\mu\text{m}$  ssw 6,77 $\mu\text{m} \pm 0,74 \mu\text{m}$ ssw 6,18 $\mu\text{m} \pm 1,35 \mu\text{m}$ ssw 6,96 $\mu\text{m} \pm 0,90 \mu\text{m}$	22,29°C/22,30°C 43,57%/43,63% ssw 6,65 $\mu\text{m} \pm 1,26 \mu\text{m}$ ssp - $\mu\text{m}$  ssw 6,63 $\mu\text{m} \pm 1,23 \mu\text{m}$ ssw 6,65 $\mu\text{m} \pm 1,30 \mu\text{m}$	22,30°C/22,40°C 43,66%/43,14% ssw 5,77 $\mu\text{m} \pm 0,84 \mu\text{m}$ ssp 0,33 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$  ssw 6,01 $\mu\text{m} \pm 0,82 \mu\text{m}$ ssw 5,92 $\mu\text{m} \pm 0,70 \mu\text{m}$ ssw 5,49 $\mu\text{m} \pm 0,94 \mu\text{m}$ ssw 5,75 $\mu\text{m} \pm 0,75 \mu\text{m}$
2,0 cm <sup>3</sup> /h							
	22,74°C/22,91°C 39,66%/39,42% ssw 10,17 $\mu\text{m} \pm 0,61 \mu\text{m}$ ssp 0,32 $\mu\text{m} \pm 0,07 \mu\text{m}$	21,50°C/21,59°C 29,39%/29,39% ssw 4,56 $\mu\text{m} \pm 0,86 \mu\text{m}$ ssp 0,11 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	21,59°C/21,73°C 29,36%/29,42% ssw 9,26 $\mu\text{m} \pm 1,01 \mu\text{m}$ ssp 0,19 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$	21,74°C/21,80°C 29,39%/29,38% ssw 8,80 $\mu\text{m} \pm 0,44 \mu\text{m}$ ssp 0,15 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$	22,27°C/22,34°C 43,12%/43,29% ssw 7,66 $\mu\text{m} \pm 1,06 \mu\text{m}$ ssp 0,39 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$  ssw 7,73 $\mu\text{m} \pm 0,98 \mu\text{m}$	22,34°C/22,33°C 43,17%/43,00% ssw 6,96 $\mu\text{m} \pm 0,98 \mu\text{m}$ ssp 0,32 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	22,32°C/22,33°C 43,03%/42,71% ssw 6,69 $\mu\text{m} \pm 1,15 \mu\text{m}$ ssp 0,40 $\mu\text{m} \pm 0,08 \mu\text{m}$  ssw 6,65 $\mu\text{m} \pm 1,00 \mu\text{m}$

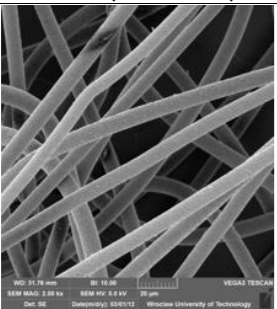
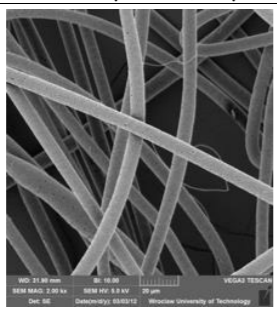
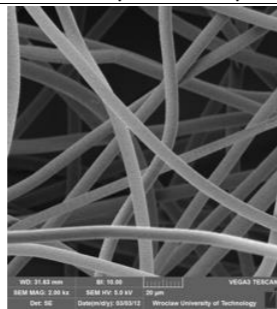
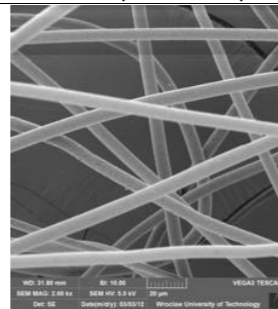
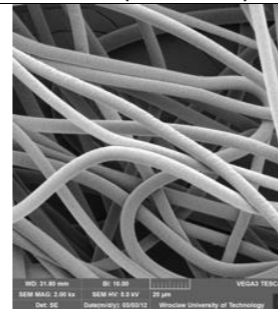
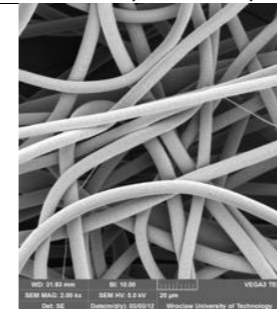
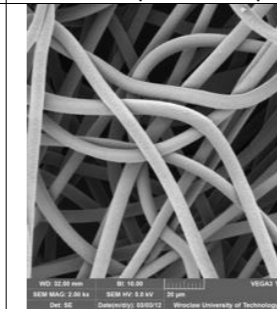
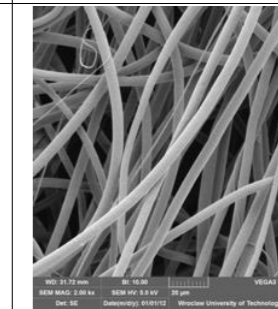
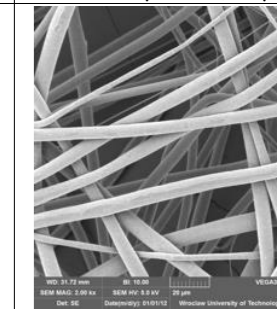
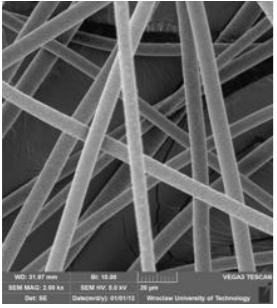
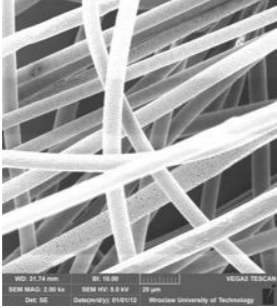
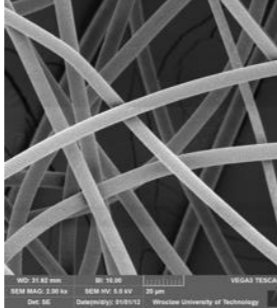
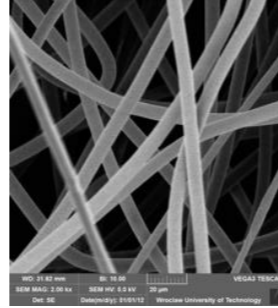
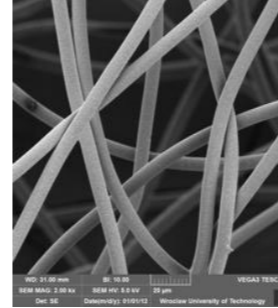
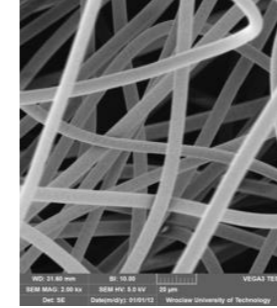
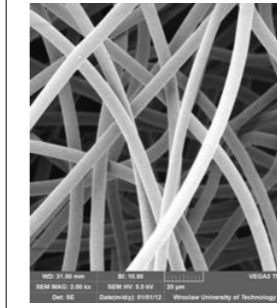
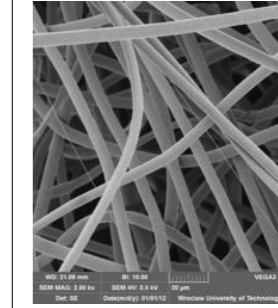
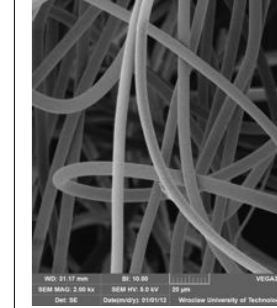
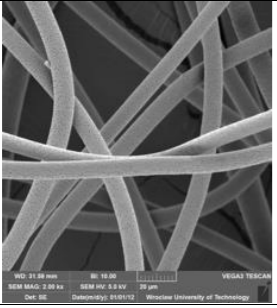
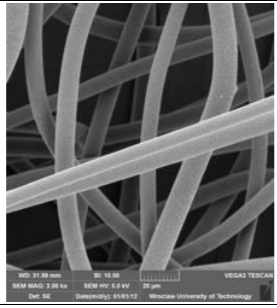
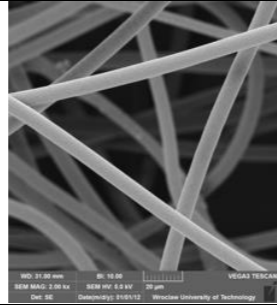
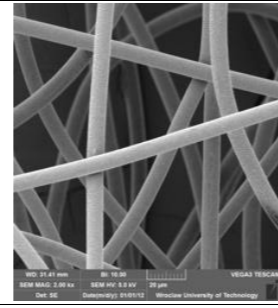
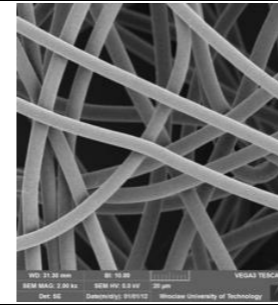
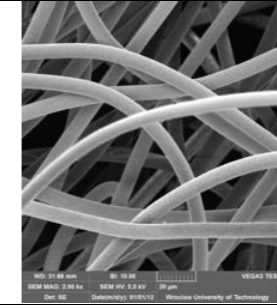
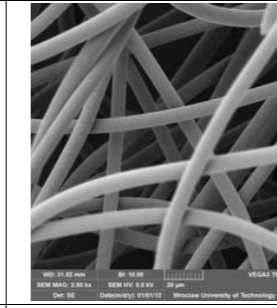
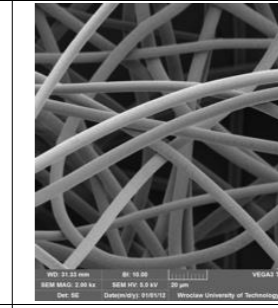
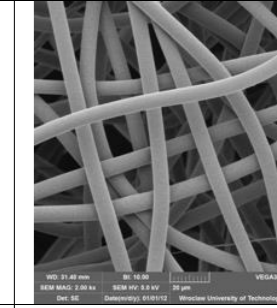
						ssw 7,10 $\mu\text{m} \pm 0,92 \mu\text{m}$	ssw 6,84 $\mu\text{m} \pm 1,20 \mu\text{m}$ ssw 6,58 $\mu\text{m} \pm 1,23 \mu\text{m}$
3,0 cm <sup>3</sup> /h							
	22,37°C/22,55°C 42,51%/42,39% ssw 10,53 $\mu\text{m} \pm 0,98 \mu\text{m}$ ssp 0,37 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$  ssw 10,58 $\mu\text{m} \pm 0,65 \mu\text{m}$ ssw 10,64 $\mu\text{m} \pm 0,83 \mu\text{m}$ ssw 10,35 $\mu\text{m} \pm 1,40 \mu\text{m}$	22,53°C/22,55°C 42,36%/42,33% ssw 9,92 $\mu\text{m} \pm 1,04 \mu\text{m}$ ssp 0,68 $\mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$ ssp 0,39 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$  ssw 10,08 $\mu\text{m} \pm 0,63 \mu\text{m}$ ssw 9,71 $\mu\text{m} \pm 1,39 \mu\text{m}$ ssw 9,99 $\mu\text{m} \pm 0,92 \mu\text{m}$	22,55°C/22,58°C 42,18%/42,33% ssw 9,93 $\mu\text{m} \pm 0,93 \mu\text{m}$ ssp 0,30 $\mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}$  ssw 9,88 $\mu\text{m} \pm 0,97 \mu\text{m}$ ssw 9,93 $\mu\text{m} \pm 1,01 \mu\text{m}$ ssw 9,98 $\mu\text{m} \pm 0,81 \mu\text{m}$	22,55°C/22,54°C 42,19%/42,51% ssw 10,22 $\mu\text{m} \pm 0,94 \mu\text{m}$ ssp 0,44 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$  ssw 9,98 $\mu\text{m} \pm 1,10 \mu\text{m}$ ssw 10,08 $\mu\text{m} \pm 0,83 \mu\text{m}$ ssw 10,55 $\mu\text{m} \pm 1,35 \mu\text{m}$ ssw 10,30 $\mu\text{m} \pm 0,55 \mu\text{m}$ ssw 10,17 $\mu\text{m} \pm 0,50 \mu\text{m}$	22,54°C/22,56°C 42,20%/42,43% ssw 9,15 $\mu\text{m} \pm 1,11 \mu\text{m}$ ssp 0,37 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$  ssw 8,79 $\mu\text{m} \pm 1,69 \mu\text{m}$ ssw 9,38 $\mu\text{m} \pm 0,45 \mu\text{m}$ ssw 9,30 $\mu\text{m} \pm 0,55 \mu\text{m}$	22,56°C/22,50°C 42,42%/42,53% ssw 8,33 $\mu\text{m} \pm 1,14 \mu\text{m}$ ssp 0,34 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$  ssw 8,38 $\mu\text{m} \pm 0,93 \mu\text{m}$ ssw 8,28 $\mu\text{m} \pm 1,32 \mu\text{m}$	22,51°C/22,50°C 42,63%/42,93% ssw 8,13 $\mu\text{m} \pm 1,44 \mu\text{m}$ ssp - $\mu\text{m}$  ssw 7,67 $\mu\text{m} \pm 1,59 \mu\text{m}$ ssw 8,37 $\mu\text{m} \pm 1,54 \mu\text{m}$ ssw 8,30 $\mu\text{m} \pm 1,06 \mu\text{m}$
4,0 cm <sup>3</sup> /h							
	22,47°C/22,59°C 43,06%/43,11% ssw 12,62 $\mu\text{m} \pm 1,88 \mu\text{m}$ ssp 0,58 $\mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}$  ssw 12,58 $\mu\text{m} \pm 1,70 \mu\text{m}$ ssw 13,04 $\mu\text{m} \pm 1,72 \mu\text{m}$ ssw 12,57 $\mu\text{m} \pm 2,43 \mu\text{m}$ ssw 12,25 $\mu\text{m} \pm 1,68 \mu\text{m}$	22,57°C/22,62°C 43,03%/43,22% ssw 12,77 $\mu\text{m} \pm 0,69 \mu\text{m}$ ssp 0,51 $\mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$  ssw 12,69 $\mu\text{m} \pm 0,36 \mu\text{m}$ ssw 12,85 $\mu\text{m} \pm 0,79 \mu\text{m}$ ssw 12,79 $\mu\text{m} \pm 0,88 \mu\text{m}$	22,58°C/22,62°C 43,26%/43,72% ssw 11,99 $\mu\text{m} \pm 1,49 \mu\text{m}$ ssp 0,39 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$  ssw 12,27 $\mu\text{m} \pm 0,77 \mu\text{m}$ ssw 11,76 $\mu\text{m} \pm 1,88 \mu\text{m}$	22,58°C/22,65°C 43,40%/43,73% ssw 11,46 $\mu\text{m} \pm 1,09 \mu\text{m}$ ssp 0,36 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$  ssw 11,39 $\mu\text{m} \pm 1,33 \mu\text{m}$ ssw 11,46 $\mu\text{m} \pm 1,14 \mu\text{m}$ ssw 11,55 $\mu\text{m} \pm 0,57 \mu\text{m}$	22,60°C/22,63°C 43,47%/43,98% ssw 6,47 $\mu\text{m} \pm 1,00 \mu\text{m}$ ssp - $\mu\text{m}$  ssw 6,51 $\mu\text{m} \pm 1,03 \mu\text{m}$ ssw 6,19 $\mu\text{m} \pm 1,15 \mu\text{m}$ ssw 6,75 $\mu\text{m} \pm 0,63 \mu\text{m}$	22,65°C/22,60°C 43,80%/43,77% ssw 9,68 $\mu\text{m} \pm 1,25 \mu\text{m}$ ssp - $\mu\text{m}$  ssw 9,93 $\mu\text{m} \pm 9,93 \mu\text{m}$ ssw 9,44 $\mu\text{m} \pm 1,73 \mu\text{m}$ ssw 9,63 $\mu\text{m} \pm 0,86 \mu\text{m}$	22,60°C/22,64°C 43,87%/44,11% ssw 8,76 $\mu\text{m} \pm 1,19 \mu\text{m}$ ssp 0,36 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$  ssw 8,61 $\mu\text{m} \pm 1,28 \mu\text{m}$ ssw 8,83 $\mu\text{m} \pm 1,10 \mu\text{m}$ ssw 8,81 $\mu\text{m} \pm 1,23 \mu\text{m}$

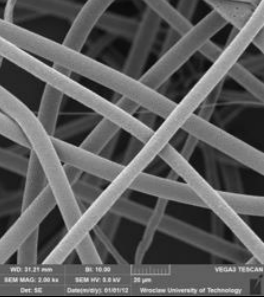

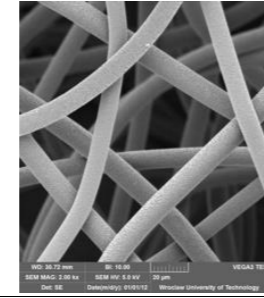
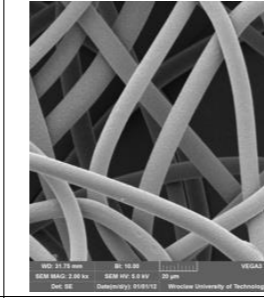
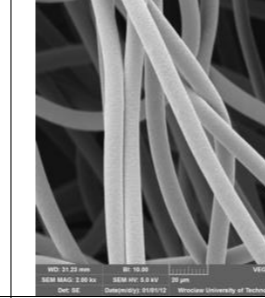
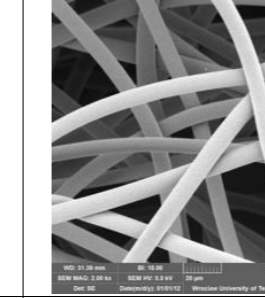
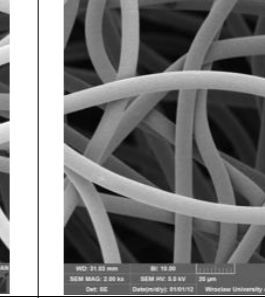
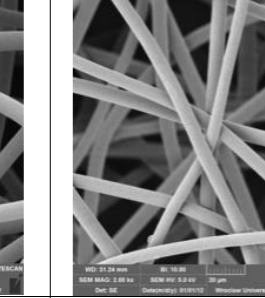
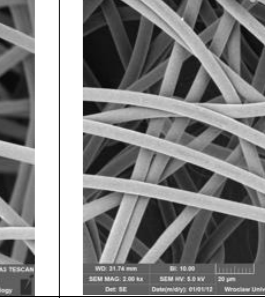
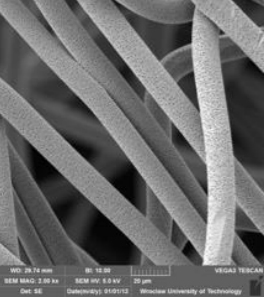
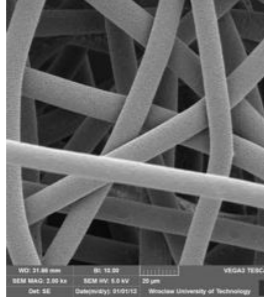
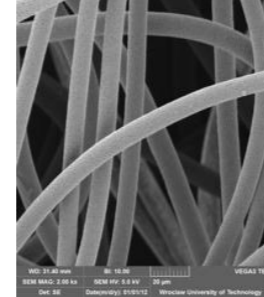

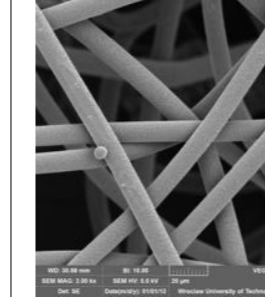
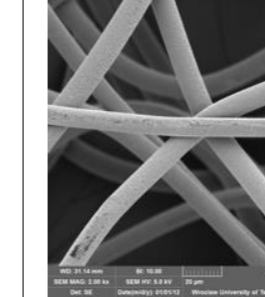
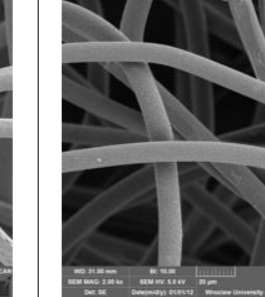
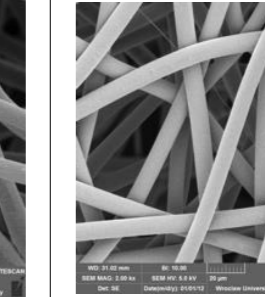
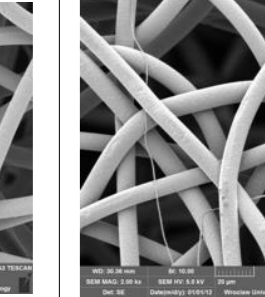
Rysunek 87 Macierz zmian potencjału elektrycznego oraz natężenia przepływu roztworu 9,6%

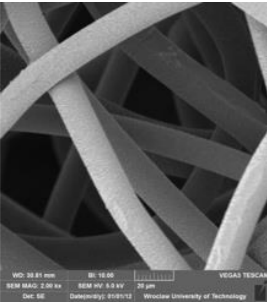


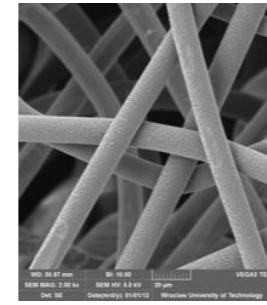
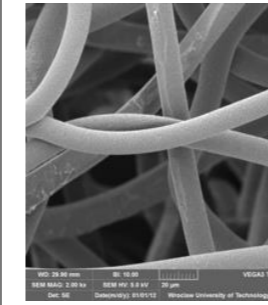
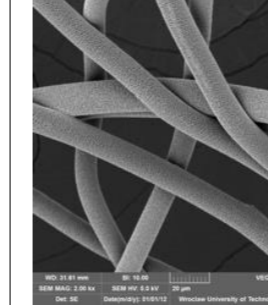
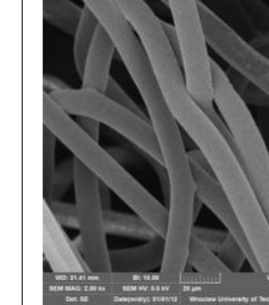
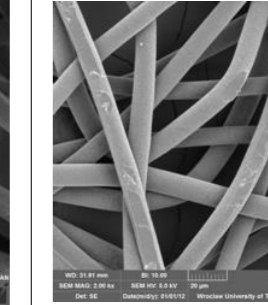
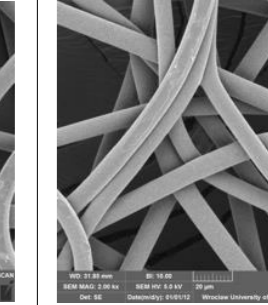
12,4% 23 cm i. 0,80x45 mm	7,0 kV	7,5 kV	8,0 kV	8,5 kV	9,0 kV	9,5 kV	10,0 kV	15,0 kV	20,0 kV
------------------------------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	---------	---------	---------



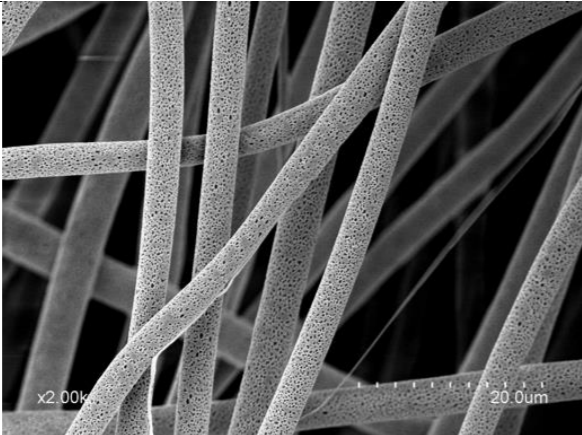
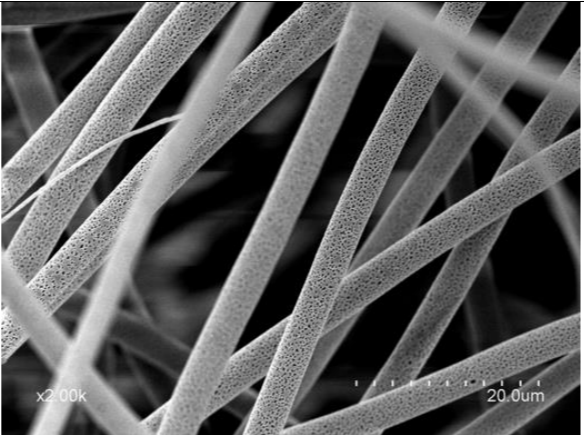
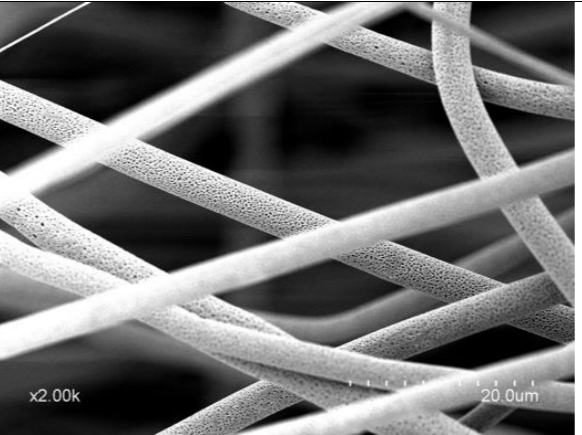
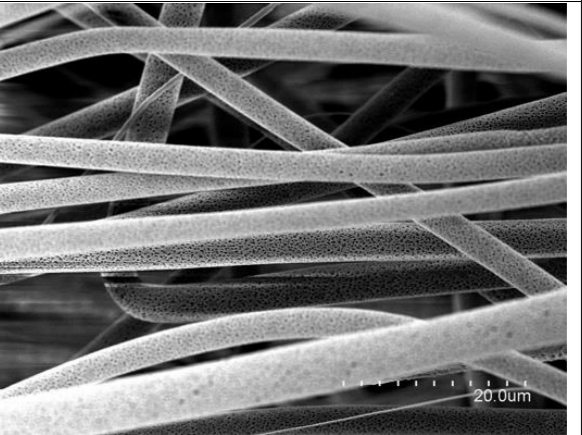
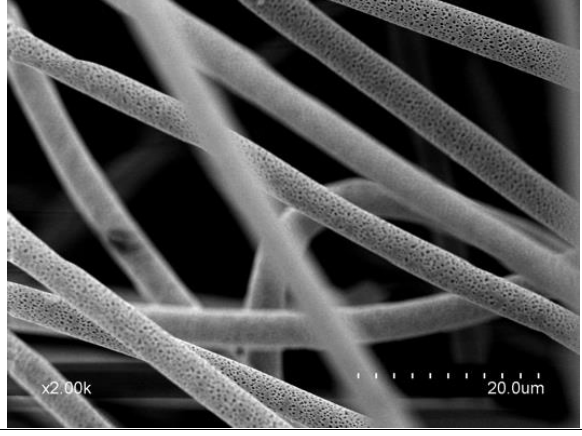

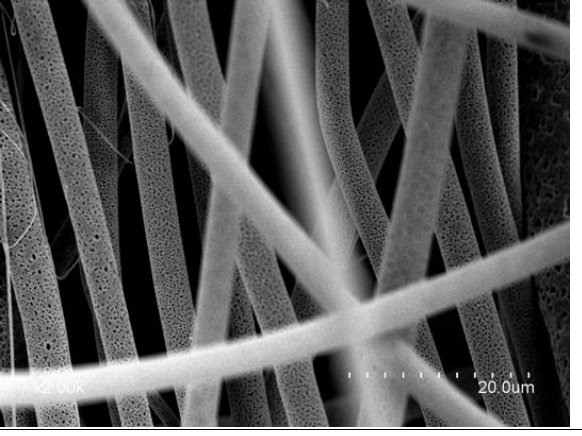

4 cm <sup>3</sup> /h									
	<p>20,56°C/20,83°C 50,10%/49,50% ssw 5,52 μm ± 1,93 μm ssp 0,69 μm ± 0,06 μm</p> <p>ssw 7,69 μm ± 3,47 μm ssw 5,04 μm ± 0,52 μm ssw 5,24 μm ± 0,94 μm ssw 4,95 μm ± 0,94 μm ssw 4,92 μm ± 0,62 μm</p>	<p>20,83°C/21,01°C 49,48%/49,04% ssw 5,01 μm ± 1,09 μm ssp 0,73 μm ± 0,24 μm</p> <p>ssw 5,25 μm ± 1,13 μm ssw 4,89 μm ± 1,30 μm ssw 4,91 μm ± 0,92 μm ssw 4,98 μm ± 1,02 μm</p>	<p>21,02°C/21,18°C 49,07%/48,83% ssw 4,80 μm ± 1,07 μm ssp 0,54 μm ± 0,05 μm</p> <p>ssw 4,67 μm ± 1,00 μm ssw 4,72 μm ± 1,17 μm ssw 4,95 μm ± 1,07 μm ssw 4,88 μm ± 1,03 μm</p>	<p>21,13°C/21,18°C 48,82%/48,63% ssw 4,62 μm ± 0,95 μm ssp 0,47 μm ± 0,08 μm</p> <p>ssw 4,80 μm ± 1,00 μm ssw 4,39 μm ± 0,63 μm ssw 4,92 μm ± 1,14 μm ssw 4,37 μm ± 0,89 μm ssw 4,54 μm ± 0,89 μm ssw 4,63 μm ± 0,92 μm</p>	<p>21,19°C/21,31°C 48,63%/48,20% ssw 4,18 μm ± 0,88 μm ssp 0,51 μm ± 0,05 μm</p> <p>ssw 4,11 μm ± 0,83 μm ssw 3,92 μm ± 0,63 μm ssw 4,19 μm ± 0,89 μm ssw 4,11 μm ± 0,50 μm ssw 4,68 μm ± 1,09 μm ssw 4,23 μm ± 1,09 μm ssw 3,96 μm ± 0,65 μm</p>	<p>21,29°C/21,35°C 48,16%/48,25% ssw 4,27 μm ± 1,00 μm ssp 0,49 μm ± 0,09 μm</p> <p>ssw 4,30 μm ± 1,03 μm ssw 4,73 μm ± 1,31 μm ssw 4,71 μm ± 1,70 μm ssw 3,91 μm ± 0,63 μm ssw 4,33 μm ± 1,07 μm ssw 4,06 μm ± 0,57 μm ssw 4,14 μm ± 0,55 μm</p>	<p>21,34°C/21,42°C 48,14%/48,74% ssw 4,21 μm ± 0,81 μm ssp 0,18 μm ± 0,04 μm ssp 0,40 μm ± 0,03 μm</p> <p>ssw 4,27 μm ± 0,57 μm ssw 4,33 μm ± 1,14 μm ssw 4,11 μm ± 0,39 μm ssw 4,10 μm ± 0,83 μm ssw 4,32 μm ± 0,90 μm ssw 4,17 μm ± 0,89 μm</p>	<p>21,42°C/21,51°C 48,47%/50,15% ssw 3,92 μm ± 1,58 μm ssp 0,44 μm ± 0,06 μm</p> <p>ssw 3,94 μm ± 1,74 μm ssw 3,65 μm ± 1,14 μm ssw 3,76 μm ± 1,25 μm ssw 4,21 μm ± 1,78 μm ssw 4,31 μm ± 2,22 μm ssw 3,78 μm ± 1,23 μm</p>	<p>21,54°C/22,03°C 50,07%/48,53% ssw 4,10 μm ± 1,56 μm ssp – μm</p> <p>ssw 4,21 μm ± 1,67 μm ssw 3,90 μm ± 1,21 μm ssw 3,93 μm ± 0,86 μm ssw 4,18 μm ± 1,80 μm ssw 4,53 μm ± 2,38 μm ssw 3,84 μm ± 0,82 μm</p>
0,6 cm <sup>3</sup> /h									
	<p>20,15°C/20,30°C 58,99%/58,60% ssw 6,10 μm ± 1,55 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm</p> <p>ssw 6,16 μm ± 1,73 μm ssw 6,04 μm ± 1,37 μm</p>	<p>20,27°C/20,45°C 58,63%/57,99% ssw 5,24 μm ± 1,04 μm ssp 0,33 μm ± 0,04 μm</p> <p>ssw 5,31 μm ± 1,06 μm</p>	<p>20,42°C/20,62°C 57,94%/57,60% ssw 5,32 μm ± 0,71 μm ssp 0,30 μm ± 0,00 μm</p> <p>ssw 5,38 μm ± 0,58 μm</p>	<p>20,51°C/20,70°C 57,57%/57,46% ssw 4,99 μm ± 1,48 μm ssp 0,30 μm ± 0,00 μm</p> <p>ssw 4,93 μm ± 0,64 μm</p>	<p>20,79°C/21,04°C 57,18%/56,72% ssw 5,05 μm ± 0,94 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm</p> <p>ssw 5,11 μm ± 0,97 μm</p>	<p>21,01°C/21,25°C 56,60%/56,25% ssw 5,03 μm ± 1,24 μm ssp 0,36 μm ± 0,04 μm</p> <p>ssw 5,28 μm ± 1,62 μm ssw 5,05 μm ± 1,06 μm ssw 4,74 μm ± 0,84 μm</p>	<p>21,19°C/21,48°C 55,10%/55,44% ssw 4,87 μm ± 1,01 μm ssp 0,30 μm ± 0,00 μm</p> <p>ssw 4,87 μm ± 1,01 μm</p>	<p>21,40°C/21,59°C 55,60%/55,04% ssw 4,79 μm ± 1,49 μm ssp 0,31 μm ± 0,02 μm</p> <p>ssw 4,92 μm ± 1,48 μm</p>	<p>21,48°C/21,68°C 55,17%/54,76% ssw 4,37 μm ± 1,53 μm ssp – μm</p> <p>ssw 4,32 μm ± 1,47 μm</p>
0,8 cm <sup>3</sup> /h									
	<p>22,17°C/22,37°C 44,22%/44,11% ssw 7,05 μm ± 0,75 μm ssp 0,63 μm ± 0,07 μm</p> <p>ssw 7,02 μm ± 0,83 μm ssw 7,17 μm ± 0,59 μm ssw 7,38 μm ± 0,75 μm</p>	<p>22,39°C/22,51°C 44,07%/43,85% ssw 6,41 μm ± 0,72 μm ssp 0,52 μm ± 0,05 μm</p> <p>ssw 6,70 μm ± 0,80 μm ssw 6,54 μm ± 0,60 μm ssw 6,59 μm ± 0,56 μm</p>	<p>22,52°C/22,58°C 43,92%/43,75% ssw 6,03 μm ± 0,79 μm ssp 0,64 μm ± 0,09 μm</p> <p>ssw 5,90 μm ± 0,52 μm ssw 5,98 μm ± 1,09 μm ssw 6,19 μm ± 0,60 μm</p>	<p>22,57°C/22,62°C 43,69%/43,82% ssw 6,13 μm ± 0,74 μm ssp 0,39 μm ± 0,02 μm</p> <p>ssw 6,39 μm ± 0,93 μm ssw 6,25 μm ± 0,81 μm ssw 6,32 μm ± 0,67 μm</p>	<p>22,62°C/22,69°C 43,88%/43,69% ssw 5,68 μm ± 0,73 μm ssp 0,52 μm ± 0,12 μm</p> <p>ssw 5,48 μm ± 0,60 μm ssw 5,82 μm ± 0,50 μm ssw 5,79 μm ± 0,98 μm</p>	<p>22,62°C/22,69°C 43,88%/43,69% ssw 5,68 μm ± 0,73 μm ssp 0,52 μm ± 0,12 μm</p> <p>ssw 5,48 μm ± 0,60 μm ssw 5,82 μm ± 0,50 μm ssw 5,79 μm ± 0,98 μm</p>	<p>22,68°C/22,81°C 43,72%/43,82% ssw 5,77 μm ± 0,58 μm ssp 0,40 μm ± 0,05 μm</p> <p>ssw 5,75 μm ± 0,50 μm ssw 5,95 μm ± 0,62 μm ssw 5,76 μm ± 0,71 μm</p>	<p>22,77°C/22,77°C 43,69%/43,78% ssw 5,41 μm ± 0,81 μm ssp 0,33 μm ± 0,04 μm</p> <p>ssw 5,33 μm ± 0,89 μm ssw 5,27 μm ± 0,97 μm ssw 5,62 μm ± 0,66 μm</p>	<p>22,76°C/22,81°C 43,78%/43,82% ssw 5,00 μm ± 1,18 μm ssp – μm</p> <p>ssw 4,87 μm ± 1,04 μm ssw 4,97 μm ± 1,54 μm ssw 5,14 μm ± 0,88 μm</p>

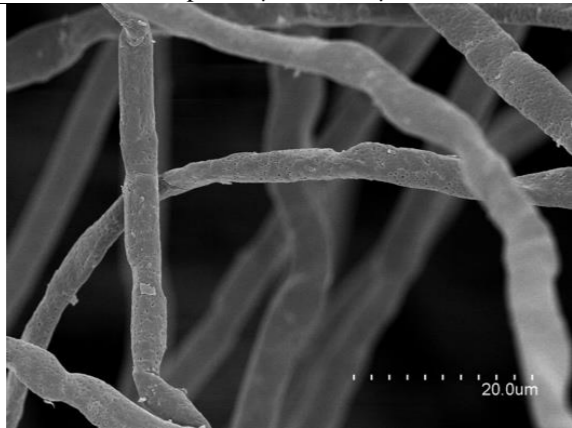
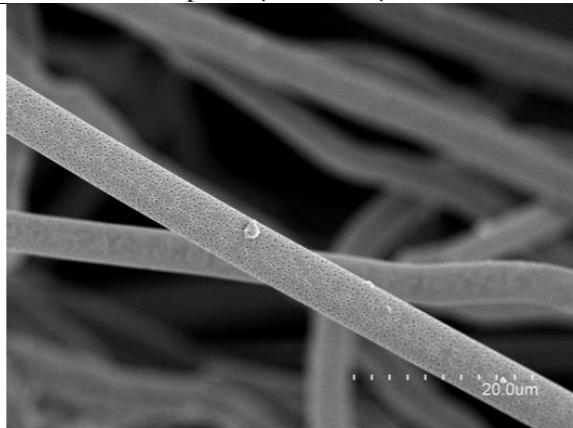
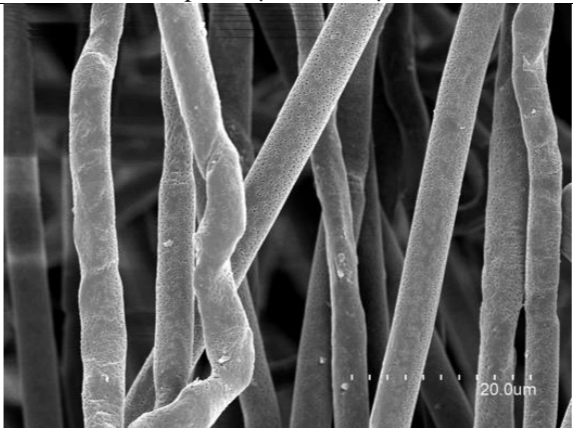
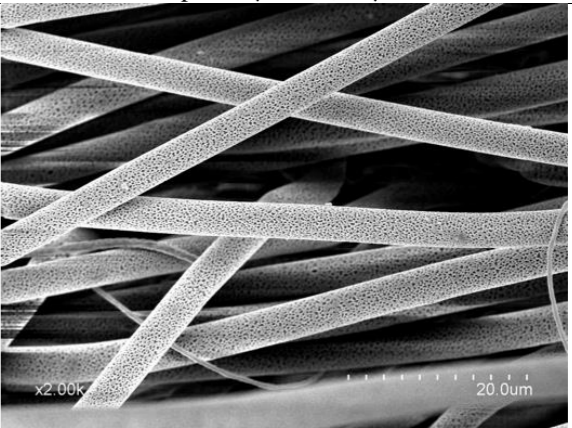
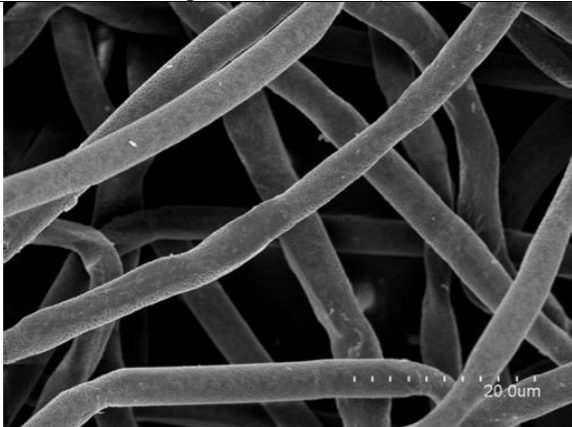
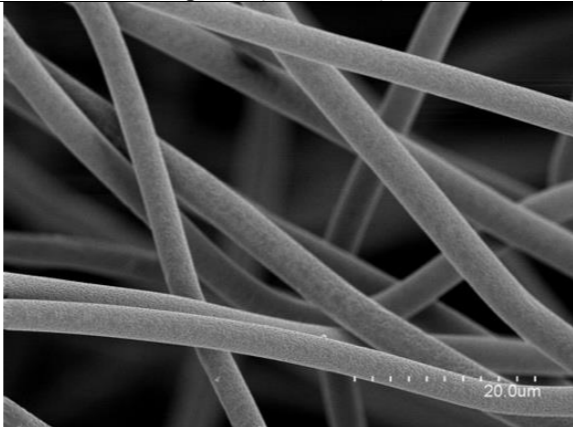
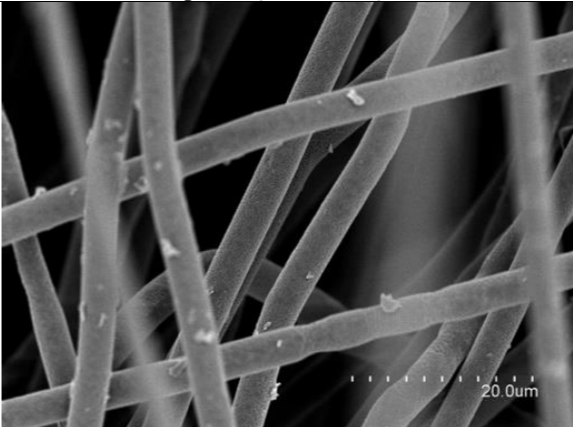
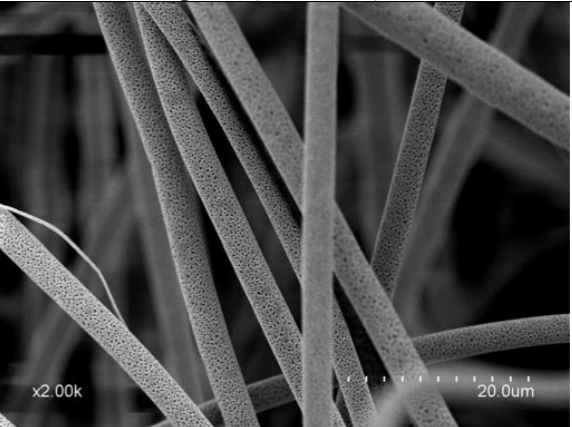
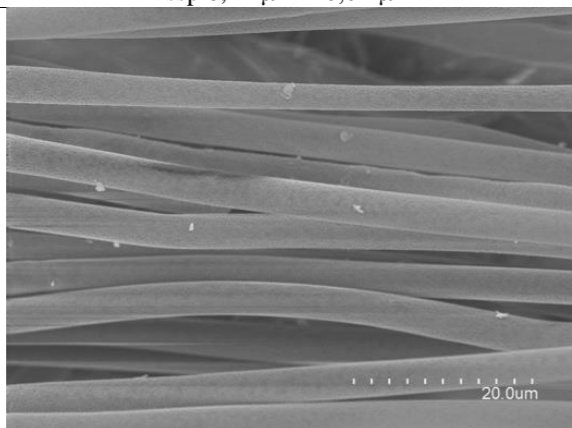
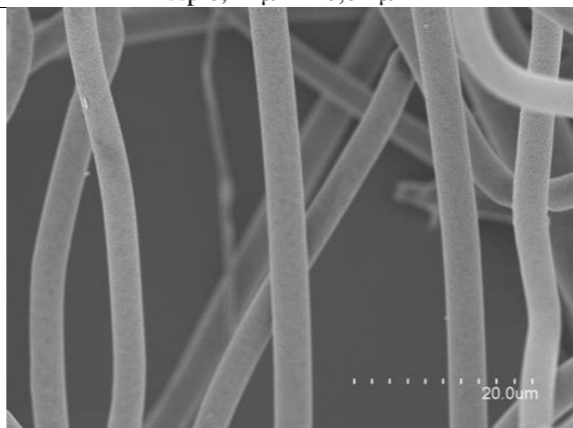
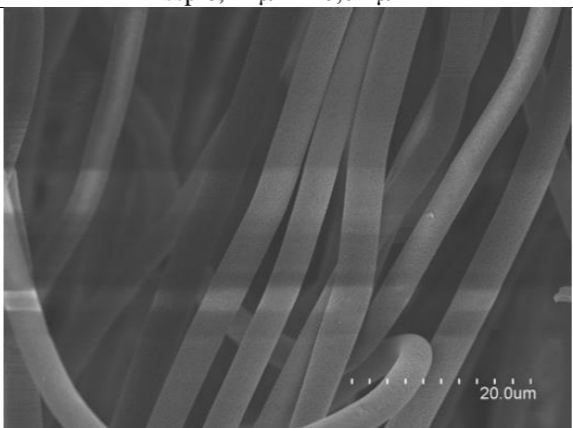
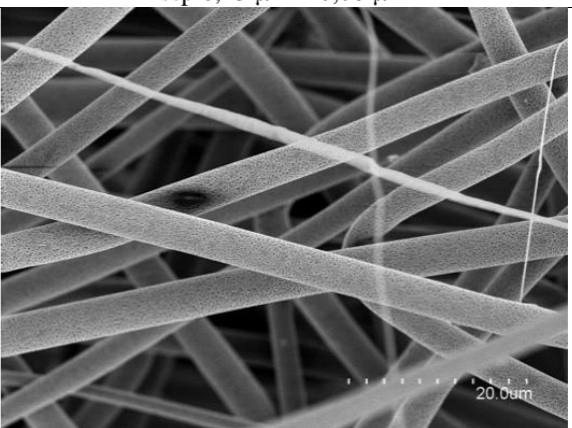
		ssw $6,23 \mu\text{m} \pm 0,63 \mu\text{m}$ ssw $6,23 \mu\text{m} \pm 0,62 \mu\text{m}$ ssw $6,05 \mu\text{m} \pm 0,89 \mu\text{m}$	ssw $6,07 \mu\text{m} \pm 0,39 \mu\text{m}$ ssw $6,06 \mu\text{m} \pm 1,14 \mu\text{m}$ ssw $6,01 \mu\text{m} \pm 0,49 \mu\text{m}$	ssw $6,05 \mu\text{m} \pm 0,67 \mu\text{m}$ ssw $6,02 \mu\text{m} \pm 0,66 \mu\text{m}$ ssw $5,75 \mu\text{m} \pm 0,53 \mu\text{m}$	ssw $5,60 \mu\text{m} \pm 0,73 \mu\text{m}$ ssw $5,62 \mu\text{m} \pm 0,59 \mu\text{m}$ ssw $5,73 \mu\text{m} \pm 0,78 \mu\text{m}$	ssw $5,56 \mu\text{m} \pm 0,44 \mu\text{m}$ ssw $5,58 \mu\text{m} \pm 0,61 \mu\text{m}$ ssw $5,73 \mu\text{m} \pm 0,36 \mu\text{m}$	ssw $5,27 \mu\text{m} \pm 0,46 \mu\text{m}$ ssw $5,40 \mu\text{m} \pm 0,69 \mu\text{m}$ ssw $5,52 \mu\text{m} \pm 1,01 \mu\text{m}$	ssw $5,19 \mu\text{m} \pm 0,90 \mu\text{m}$ ssw $4,93 \mu\text{m} \pm 1,20 \mu\text{m}$	ssw $4,56 \mu\text{m} \pm 0,92 \mu\text{m}$ ssw $4,66 \mu\text{m} \pm 0,97 \mu\text{m}$ ssw $5,29 \mu\text{m} \pm 1,22 \mu\text{m}$
	$\sigma \mu\text{m} \pm \sigma, / / \mu\text{m}$								
<b>1,0 cm<sup>3</sup>/h</b>									
	22,88°C/22,94°C 43,88%/43,96% ssw $8,00 \mu\text{m} \pm 0,88 \mu\text{m}$ ssp $0,54 \mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}$  ssw $7,51 \mu\text{m} \pm 0,63 \mu\text{m}$ ssw $8,29 \mu\text{m} \pm 0,83 \mu\text{m}$ ssw $8,36 \mu\text{m} \pm 0,84 \mu\text{m}$ ssw $8,03 \mu\text{m} \pm 0,70 \mu\text{m}$ ssw $8,11 \mu\text{m} \pm 0,72 \mu\text{m}$ ssw $7,67 \mu\text{m} \pm 0,82 \mu\text{m}$ ssw $7,99 \mu\text{m} \pm 1,15 \mu\text{m}$	22,71°C/22,89°C 44,25%/44,11% ssw $7,11 \mu\text{m} \pm 0,77 \mu\text{m}$ ssp $0,65 \mu\text{m} \pm 0,10 \mu\text{m}$  ssw $7,26 \mu\text{m} \pm 0,94 \mu\text{m}$ ssw $7,36 \mu\text{m} \pm 0,99 \mu\text{m}$ ssw $7,00 \mu\text{m} \pm 0,57 \mu\text{m}$ ssw $6,83 \mu\text{m} \pm 0,52 \mu\text{m}$ ssw $7,15 \mu\text{m} \pm 0,69 \mu\text{m}$ ssw $7,13 \mu\text{m} \pm 0,72 \mu\text{m}$ ssw $6,80 \mu\text{m} \pm 0,61 \mu\text{m}$	22,89°C/22,98°C 44,06%/43,87% ssw $6,92 \mu\text{m} \pm 0,57 \mu\text{m}$ ssp $0,45 \mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}$  ssw $6,94 \mu\text{m} \pm 0,45 \mu\text{m}$ ssw $6,96 \mu\text{m} \pm 0,43 \mu\text{m}$ ssw $6,61 \mu\text{m} \pm 0,55 \mu\text{m}$ ssw $6,96 \mu\text{m} \pm 0,66 \mu\text{m}$ ssw $7,11 \mu\text{m} \pm 0,55 \mu\text{m}$ ssw $6,93 \mu\text{m} \pm 0,64 \mu\text{m}$ ssw $6,89 \mu\text{m} \pm 0,47 \mu\text{m}$	22,95°C/22,89°C 43,95%/44,00% ssw $6,76 \mu\text{m} \pm 0,97 \mu\text{m}$ ssp $0,41 \mu\text{m} \pm 0,07 \mu\text{m}$  ssw $6,55 \mu\text{m} \pm 0,70 \mu\text{m}$ ssw $6,62 \mu\text{m} \pm 1,35 \mu\text{m}$ ssw $6,87 \mu\text{m} \pm 0,82 \mu\text{m}$ ssw $6,74 \mu\text{m} \pm 0,70 \mu\text{m}$ ssw $6,68 \mu\text{m} \pm 1,25 \mu\text{m}$ ssw $7,03 \mu\text{m} \pm 1,06 \mu\text{m}$ ssw $6,84 \mu\text{m} \pm 0,55 \mu\text{m}$	22,86°C/22,89°C 44,10%/44,55% ssw $6,50 \mu\text{m} \pm 0,80 \mu\text{m}$ ssp - $\mu\text{m}$  ssw $6,56 \mu\text{m} \pm 0,66 \mu\text{m}$ ssw $6,63 \mu\text{m} \pm 0,63 \mu\text{m}$ ssw $6,34 \mu\text{m} \pm 0,84 \mu\text{m}$ ssw $6,22 \mu\text{m} \pm 0,92 \mu\text{m}$ ssw $6,72 \mu\text{m} \pm 0,54 \mu\text{m}$ ssw $6,51 \mu\text{m} \pm 0,97 \mu\text{m}$	22,84°C/22,83°C 44,65%/44,51% ssw $6,49 \mu\text{m} \pm 1,14 \mu\text{m}$ ssp - $\mu\text{m}$  ssw $6,72 \mu\text{m} \pm 1,32 \mu\text{m}$ ssw $6,42 \mu\text{m} \pm 0,69 \mu\text{m}$ ssw $6,59 \mu\text{m} \pm 1,35 \mu\text{m}$ ssw $6,57 \mu\text{m} \pm 1,18 \mu\text{m}$ ssw $6,23 \mu\text{m} \pm 1,20 \mu\text{m}$ ssw $6,43 \mu\text{m} \pm 0,94 \mu\text{m}$	22,83°C/22,90°C 44,50%/44,25% ssw $6,10 \mu\text{m} \pm 1,01 \mu\text{m}$ ssp - $\mu\text{m}$  ssw $6,44 \mu\text{m} \pm 0,90 \mu\text{m}$ ssw $6,54 \mu\text{m} \pm 0,60 \mu\text{m}$ ssw $6,07 \mu\text{m} \pm 0,78 \mu\text{m}$ ssw $5,94 \mu\text{m} \pm 0,82 \mu\text{m}$ ssw $6,12 \mu\text{m} \pm 1,62 \mu\text{m}$ ssw $5,76 \mu\text{m} \pm 1,17 \mu\text{m}$ ssw $5,85 \mu\text{m} \pm 0,60 \mu\text{m}$	22,77°C/22,91°C 44,14%/44,01% ssw $5,05 \mu\text{m} \pm 1,20 \mu\text{m}$ ssp $0,33 \mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$  ssw $5,06 \mu\text{m} \pm 1,10 \mu\text{m}$ ssw $5,03 \mu\text{m} \pm 1,21 \mu\text{m}$ ssw $5,12 \mu\text{m} \pm 1,50 \mu\text{m}$ ssw $5,15 \mu\text{m} \pm 1,02 \mu\text{m}$ ssw $4,90 \mu\text{m} \pm 1,12 \mu\text{m}$	22,90°C/22,90°C 43,94%/43,84% ssw $5,71 \mu\text{m} \pm 1,38 \mu\text{m}$ ssp $0,42 \mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$  ssw $5,99 \mu\text{m} \pm 1,76 \mu\text{m}$ ssw $5,91 \mu\text{m} \pm 1,56 \mu\text{m}$ ssw $5,38 \mu\text{m} \pm 0,99 \mu\text{m}$ ssw $5,77 \mu\text{m} \pm 1,75 \mu\text{m}$ ssw $5,92 \mu\text{m} \pm 1,05 \mu\text{m}$ ssw $5,32 \mu\text{m} \pm 0,84 \mu\text{m}$
<b>1,2 cm<sup>3</sup>/h</b>									
	22,29°C/22,54°C 47,59% / 47,12% ssw $8,17 \mu\text{m} \pm 1,44 \mu\text{m}$ ssp $0,62 \mu\text{m} \pm 0,08 \mu\text{m}$  ssw $8,03 \mu\text{m} \pm 1,61 \mu\text{m}$ ssw $8,13 \mu\text{m} \pm 1,53 \mu\text{m}$ ssw $8,12 \mu\text{m} \pm 1,33 \mu\text{m}$ ssw $8,17 \mu\text{m} \pm 1,38 \mu\text{m}$ ssw $8,02 \mu\text{m} \pm 1,80 \mu\text{m}$ ssw $8,59 \mu\text{m} \pm 1,19 \mu\text{m}$	22,46°C/22,58°C 47,47% / 47,20% ssw $8,16 \mu\text{m} \pm 1,24 \mu\text{m}$ ssp $0,54 \mu\text{m} \pm 0,11 \mu\text{m}$  ssw $7,85 \mu\text{m} \pm 1,08 \mu\text{m}$ ssw $7,90 \mu\text{m} \pm 1,47 \mu\text{m}$ ssw $7,96 \mu\text{m} \pm 1,49 \mu\text{m}$ ssw $8,09 \mu\text{m} \pm 1,22 \mu\text{m}$ ssw $8,20 \mu\text{m} \pm 0,88 \mu\text{m}$ ssw $8,42 \mu\text{m} \pm 1,01 \mu\text{m}$ ssw $8,55 \mu\text{m} \pm 1,34 \mu\text{m}$	22,77°C/23,15°C 45,89% / 45,24% ssw $7,68 \mu\text{m} \pm 0,82 \mu\text{m}$ ssp $0,45 \mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$  ssw $7,65 \mu\text{m} \pm 0,97 \mu\text{m}$ ssw $7,67 \mu\text{m} \pm 0,60 \mu\text{m}$ ssw $7,49 \mu\text{m} \pm 0,91 \mu\text{m}$ ssw $7,81 \mu\text{m} \pm 0,70 \mu\text{m}$ ssw $7,67 \mu\text{m} \pm 0,75 \mu\text{m}$ ssw $7,86 \mu\text{m} \pm 1,03 \mu\text{m}$ ssw $7,71 \mu\text{m} \pm 0,87 \mu\text{m}$	23,12°C/23,02°C 45,15% / 45,28% ssw $7,15 \mu\text{m} \pm 0,88 \mu\text{m}$ ssp $0,39 \mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$  ssw $6,87 \mu\text{m} \pm 0,73 \mu\text{m}$ ssw $6,75 \mu\text{m} \pm 0,86 \mu\text{m}$ ssw $7,25 \mu\text{m} \pm 0,49 \mu\text{m}$ ssw $7,07 \mu\text{m} \pm 0,87 \mu\text{m}$ ssw $7,63 \mu\text{m} \pm 1,17 \mu\text{m}$ ssw $7,19 \mu\text{m} \pm 1,14 \mu\text{m}$ ssw $7,52 \mu\text{m} \pm 0,58 \mu\text{m}$	23,00°C/23,09°C 45,35% / 45,27% ssw $7,13 \mu\text{m} \pm 0,63 \mu\text{m}$ ssp $0,41 \mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$  ssw $7,27 \mu\text{m} \pm 0,21 \mu\text{m}$ ssw $7,30 \mu\text{m} \pm 0,36 \mu\text{m}$ ssw $7,31 \mu\text{m} \pm 0,29 \mu\text{m}$ ssw $6,85 \mu\text{m} \pm 0,80 \mu\text{m}$ ssw $7,06 \mu\text{m} \pm 0,80 \mu\text{m}$ ssw $6,98 \mu\text{m} \pm 0,89 \mu\text{m}$ ssw $7,33 \mu\text{m} \pm 0,28 \mu\text{m}$	23,05°C/23,25°C 45,26%/44,93% ssw $7,04 \mu\text{m} \pm 0,70 \mu\text{m}$ ssp $0,39 \mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$  ssw $7,23 \mu\text{m} \pm 0,53 \mu\text{m}$ ssw $6,91 \mu\text{m} \pm 0,65 \mu\text{m}$ ssw $7,17 \mu\text{m} \pm 0,74 \mu\text{m}$ ssw $7,40 \mu\text{m} \pm 0,55 \mu\text{m}$ ssw $6,91 \mu\text{m} \pm 0,61 \mu\text{m}$ ssw $6,92 \mu\text{m} \pm 0,74 \mu\text{m}$ ssw $6,82 \mu\text{m} \pm 0,84 \mu\text{m}$	23,13°C/23,27°C 45,00%/44,78% ssw $6,95 \mu\text{m} \pm 0,56 \mu\text{m}$ ssp $0,32 \mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$  ssw $7,12 \mu\text{m} \pm 0,48 \mu\text{m}$ ssw $7,04 \mu\text{m} \pm 0,57 \mu\text{m}$ ssw $7,09 \mu\text{m} \pm 0,70 \mu\text{m}$ ssw $6,84 \mu\text{m} \pm 0,55 \mu\text{m}$ ssw $6,76 \mu\text{m} \pm 0,47 \mu\text{m}$ ssw $6,85 \mu\text{m} \pm 0,54 \mu\text{m}$	23,18°C/23,30°C 44,81%/44,72% ssw $6,10 \mu\text{m} \pm 0,85 \mu\text{m}$ ssp $0,39 \mu\text{m} \pm 0,08 \mu\text{m}$  ssw $6,20 \mu\text{m} \pm 0,69 \mu\text{m}$ ssw $6,10 \mu\text{m} \pm 0,69 \mu\text{m}$ ssw $5,92 \mu\text{m} \pm 1,07 \mu\text{m}$ ssw $6,16 \mu\text{m} \pm 0,60 \mu\text{m}$ ssw $6,16 \mu\text{m} \pm 1,54 \mu\text{m}$ ssw $6,04 \mu\text{m} \pm 0,59 \mu\text{m}$	23,27°C/23,36°C 44,64%/44,70% ssw $5,89 \mu\text{m} \pm 0,92 \mu\text{m}$ ssp $0,38 \mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$  ssw $5,67 \mu\text{m} \pm 1,00 \mu\text{m}$ ssw $5,65 \mu\text{m} \pm 0,68 \mu\text{m}$ ssw $5,89 \mu\text{m} \pm 1,01 \mu\text{m}$ ssw $6,05 \mu\text{m} \pm 0,71 \mu\text{m}$ ssw $5,99 \mu\text{m} \pm 1,00 \mu\text{m}$ ssw $6,04 \mu\text{m} \pm 0,95 \mu\text{m}$
<b>1,5 cm<sup>3</sup>/h</b>									
	23,34°C/23,74°C 44,30%/43,47%	23,17°C/23,70°C 44,53%/43,49%	23,29°C/23,44°C 44,40%/44,03%	23,23°C/23,50°C 44,21%/43,93%	23,49°C/23,44°C 43,78%/43,81%	23,40°C/23,53°C 43,84%/43,41%	23,52°C/23,56°C 43,47%/43,29%	23,52°C/23,44°C 43,44%/43,78%	23,42°C/23,52°C 43,85%/42,84%



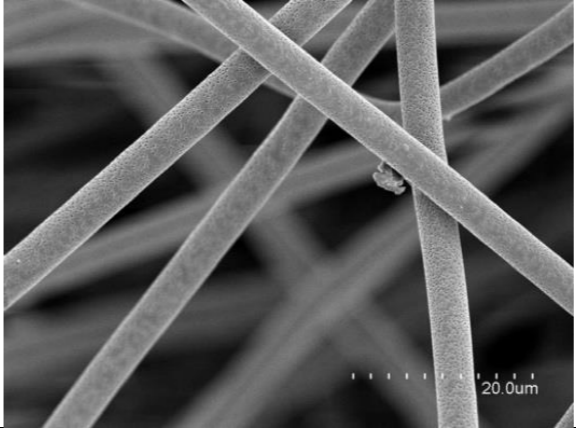
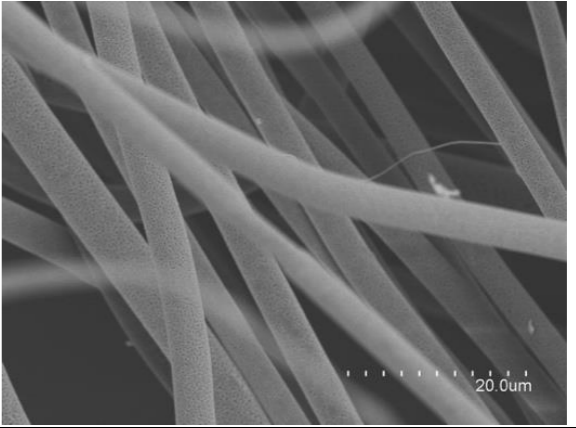
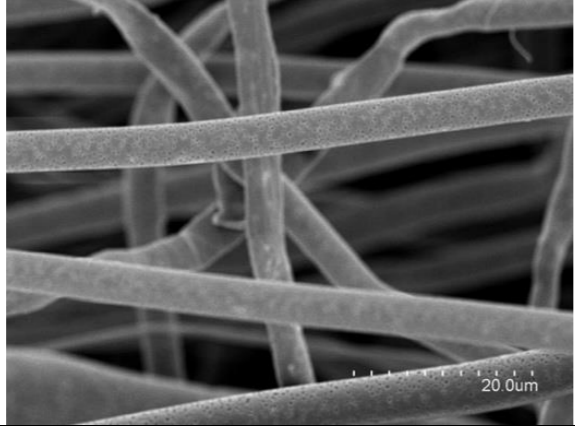
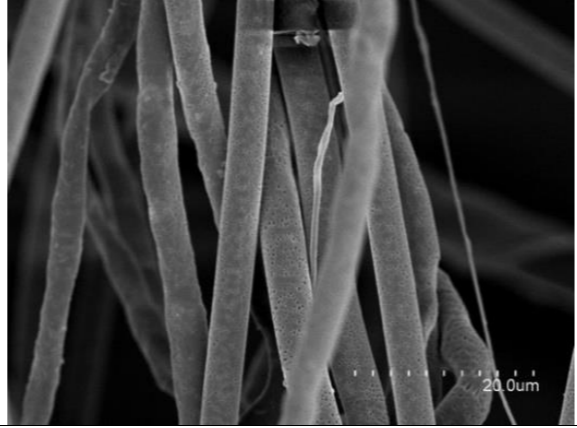
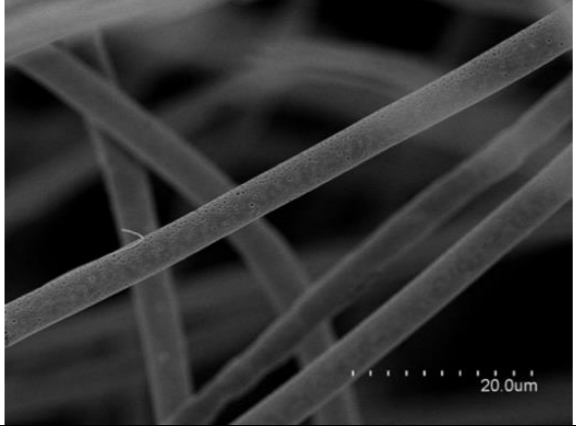
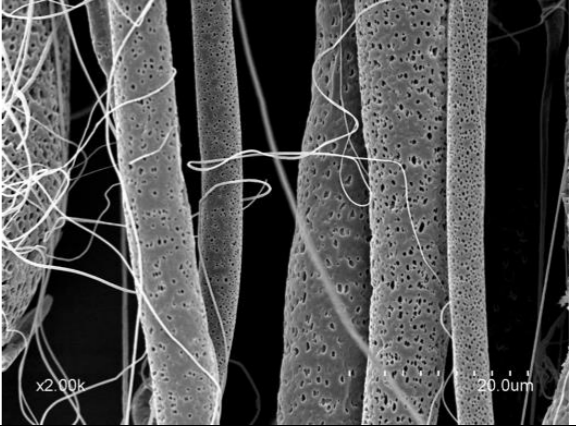
		<p>ssw 9,28 <math>\mu\text{m} \pm 1,10 \mu\text{m}</math> ssp 0,55 <math>\mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 9,07 <math>\mu\text{m} \pm 1,31 \mu\text{m}</math> ssw 8,97 <math>\mu\text{m} \pm 1,08 \mu\text{m}</math> ssw 9,04 <math>\mu\text{m} \pm 0,77 \mu\text{m}</math> ssw 9,38 <math>\mu\text{m} \pm 1,02 \mu\text{m}</math> ssw 9,63 <math>\mu\text{m} \pm 0,67 \mu\text{m}</math> ssw 9,18 <math>\mu\text{m} \pm 0,99 \mu\text{m}</math> ssw 9,85 <math>\mu\text{m} \pm 1,69 \mu\text{m}</math></p>	<p>ssw 8,35 <math>\mu\text{m} \pm 0,96 \mu\text{m}</math> ssp 0,43 <math>\mu\text{m} \pm 0,08 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 8,54 <math>\mu\text{m} \pm 1,18 \mu\text{m}</math> ssw 8,88 <math>\mu\text{m} \pm 0,90 \mu\text{m}</math> ssw 7,97 <math>\mu\text{m} \pm 0,92 \mu\text{m}</math> ssw 8,16 <math>\mu\text{m} \pm 0,91 \mu\text{m}</math> ssw 8,21 <math>\mu\text{m} \pm 0,74 \mu\text{m}</math> ssw 8,21 <math>\mu\text{m} \pm 0,78 \mu\text{m}</math></p>	<p>ssw 8,35 <math>\mu\text{m} \pm 0,96 \mu\text{m}</math> ssp 0,53 <math>\mu\text{m} \pm 0,10 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 8,54 <math>\mu\text{m} \pm 1,18 \mu\text{m}</math> ssw 8,88 <math>\mu\text{m} \pm 0,90 \mu\text{m}</math> ssw 7,97 <math>\mu\text{m} \pm 0,92 \mu\text{m}</math> ssw 8,16 <math>\mu\text{m} \pm 0,91 \mu\text{m}</math> ssw 8,21 <math>\mu\text{m} \pm 0,74 \mu\text{m}</math> ssw 8,21 <math>\mu\text{m} \pm 0,78 \mu\text{m}</math></p>	<p>ssw 8,18 <math>\mu\text{m} \pm 0,74 \mu\text{m}</math> ssp 0,31 <math>\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 8,23 <math>\mu\text{m} \pm 0,57 \mu\text{m}</math> ssw 8,22 <math>\mu\text{m} \pm 0,63 \mu\text{m}</math> ssw 8,13 <math>\mu\text{m} \pm 0,60 \mu\text{m}</math> ssw 8,43 <math>\mu\text{m} \pm 0,52 \mu\text{m}</math> ssw 8,05 <math>\mu\text{m} \pm 1,04 \mu\text{m}</math> ssw 8,08 <math>\mu\text{m} \pm 0,86 \mu\text{m}</math></p>	<p>ssw 7,71 <math>\mu\text{m} \pm 0,95 \mu\text{m}</math> ssp 0,43 <math>\mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 8,03 <math>\mu\text{m} \pm 1,75 \mu\text{m}</math> ssw 7,49 <math>\mu\text{m} \pm 1,03 \mu\text{m}</math> ssw 7,70 <math>\mu\text{m} \pm 0,44 \mu\text{m}</math> ssw 7,70 <math>\mu\text{m} \pm 0,68 \mu\text{m}</math> ssw 7,71 <math>\mu\text{m} \pm 0,55 \mu\text{m}</math> ssw 7,62 <math>\mu\text{m} \pm 0,41 \mu\text{m}</math></p>	<p>ssw 7,69 <math>\mu\text{m} \pm 0,92 \mu\text{m}</math> ssp 0,43 <math>\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 7,79 <math>\mu\text{m} \pm 0,97 \mu\text{m}</math> ssw 7,87 <math>\mu\text{m} \pm 0,87 \mu\text{m}</math> ssw 7,51 <math>\mu\text{m} \pm 0,62 \mu\text{m}</math> ssw 8,09 <math>\mu\text{m} \pm 1,10 \mu\text{m}</math> ssw 7,54 <math>\mu\text{m} \pm 0,89 \mu\text{m}</math> ssw 7,36 <math>\mu\text{m} \pm 0,91 \mu\text{m}</math></p>	<p>ssw 6,69 <math>\mu\text{m} \pm 0,99 \mu\text{m}</math> ssp 0,43 <math>\mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 6,57 <math>\mu\text{m} \pm 0,66 \mu\text{m}</math> ssw 6,60 <math>\mu\text{m} \pm 0,71 \mu\text{m}</math> ssw 6,65 <math>\mu\text{m} \pm 0,70 \mu\text{m}</math> ssw 6,60 <math>\mu\text{m} \pm 0,81 \mu\text{m}</math> ssw 6,83 <math>\mu\text{m} \pm 1,15 \mu\text{m}</math> ssw 7,11 <math>\mu\text{m} \pm 1,99 \mu\text{m}</math></p>	<p>ssw 7,30 <math>\mu\text{m} \pm 1,00 \mu\text{m}</math> ssp 0,48 <math>\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 7,35 <math>\mu\text{m} \pm 1,16 \mu\text{m}</math> ssw 7,80 <math>\mu\text{m} \pm 0,60 \mu\text{m}</math> ssw 7,49 <math>\mu\text{m} \pm 0,74 \mu\text{m}</math> ssw 7,45 <math>\mu\text{m} \pm 0,91 \mu\text{m}</math> ssw 6,64 <math>\mu\text{m} \pm 1,26 \mu\text{m}</math></p>
2,0 cm <sup>3</sup> /h									
	<p>23,25°C/23,25°C 46,16%/46,17%</p> <p>ssw 7,81 <math>\mu\text{m} \pm 1,73 \mu\text{m}</math> ssp 0,45 <math>\mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 8,30 <math>\mu\text{m} \pm 1,87 \mu\text{m}</math> ssw 8,16 <math>\mu\text{m} \pm 1,74 \mu\text{m}</math> ssw 7,72 <math>\mu\text{m} \pm 1,50 \mu\text{m}</math> ssw 7,25 <math>\mu\text{m} \pm 1,82 \mu\text{m}</math> ssw 8,82 <math>\mu\text{m} \pm 1,62 \mu\text{m}</math> ssw 6,74 <math>\mu\text{m} \pm 1,33 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,24°C/23,50°C 46,20%/45,55%</p> <p>ssw 10,68 <math>\mu\text{m} \pm 0,75 \mu\text{m}</math> ssp 0,47 <math>\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 10,55 <math>\mu\text{m} \pm 0,91 \mu\text{m}</math> ssw 11,09 <math>\mu\text{m} \pm 0,69 \mu\text{m}</math> ssw 10,59 <math>\mu\text{m} \pm 0,57 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,47°C/23,53°C 45,65%/45,53%</p> <p>ssw 10,48 <math>\mu\text{m} \pm 1,00 \mu\text{m}</math> ssp 0,38 <math>\mu\text{m} \pm 0,07 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 10,15 <math>\mu\text{m} \pm 0,91 \mu\text{m}</math> ssw 10,20 <math>\mu\text{m} \pm 0,96 \mu\text{m}</math> ssw 10,58 <math>\mu\text{m} \pm 0,94 \mu\text{m}</math> ssw 10,75 <math>\mu\text{m} \pm 1,14 \mu\text{m}</math> ssw 10,69 <math>\mu\text{m} \pm 0,94 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,49°C/23,70°C 45,52%/45,31%</p> <p>ssw 10,22 <math>\mu\text{m} \pm 1,47 \mu\text{m}</math> ssp 0,32 <math>\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 10,73 <math>\mu\text{m} \pm 2,12 \mu\text{m}</math> ssw 10,18 <math>\mu\text{m} \pm 1,28 \mu\text{m}</math> ssw 10,08 <math>\mu\text{m} \pm 1,37 \mu\text{m}</math> ssw 9,87 <math>\mu\text{m} \pm 0,67 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,68°C/23,62°C 45,22%/45,02%</p> <p>ssw 9,56 <math>\mu\text{m} \pm 0,89 \mu\text{m}</math> ssp 0,44 <math>\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 9,16 <math>\mu\text{m} \pm 0,84 \mu\text{m}</math> ssw 9,71 <math>\mu\text{m} \pm 0,78 \mu\text{m}</math> ssw 9,67 <math>\mu\text{m} \pm 1,01 \mu\text{m}</math> ssw 9,72 <math>\mu\text{m} \pm 0,85 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,58°C/23,73°C 45,13%/44,79%</p> <p>ssp - <math>\mu\text{m}</math></p> <p>ssw 9,19 <math>\mu\text{m} \pm 0,72 \mu\text{m}</math> ssw 9,74 <math>\mu\text{m} \pm 0,67 \mu\text{m}</math> ssw 9,09 <math>\mu\text{m} \pm 1,09 \mu\text{m}</math> ssw 9,00 <math>\mu\text{m} \pm 0,82 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,70°C/23,66°C 44,77%/44,90%</p> <p>ssw 8,84 <math>\mu\text{m} \pm 0,85 \mu\text{m}</math> ssp 0,30 <math>\mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 8,89 <math>\mu\text{m} \pm 0,83 \mu\text{m}</math> ssw 8,81 <math>\mu\text{m} \pm 0,50 \mu\text{m}</math> ssw 8,58 <math>\mu\text{m} \pm 0,98 \mu\text{m}</math> ssw 9,10 <math>\mu\text{m} \pm 0,92 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,64°C/23,59°C 44,86%/44,88%</p> <p>ssw 7,35 <math>\mu\text{m} \pm 0,90 \mu\text{m}</math> ssp 0,30 <math>\mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 7,37 <math>\mu\text{m} \pm 1,29 \mu\text{m}</math> ssw 7,30 <math>\mu\text{m} \pm 0,78 \mu\text{m}</math> ssw 7,41 <math>\mu\text{m} \pm 0,86 \mu\text{m}</math> ssw 7,34 <math>\mu\text{m} \pm 0,68 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,57°C/23,41°C 44,99%/45,39%</p> <p>ssw 6,99 <math>\mu\text{m} \pm 1,20 \mu\text{m}</math> ssp 0,37 <math>\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 6,92 <math>\mu\text{m} \pm 1,14 \mu\text{m}</math> ssw 6,61 <math>\mu\text{m} \pm 1,21 \mu\text{m}</math> ssw 7,30 <math>\mu\text{m} \pm 1,20 \mu\text{m}</math> ssw 7,08 <math>\mu\text{m} \pm 1,69 \mu\text{m}</math> ssw 7,04 <math>\mu\text{m} \pm 0,41 \mu\text{m}</math></p>
3,0 cm <sup>3</sup> /h									
	<p>23,32°C/23,56°C 45,56%/44,95%</p> <p>ssw 14,27 <math>\mu\text{m} \pm 1,23 \mu\text{m}</math> ssp 0,36 <math>\mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 14,35 <math>\mu\text{m} \pm 0,65 \mu\text{m}</math> ssw 15,11 <math>\mu\text{m} \pm 1,46 \mu\text{m}</math> ssw 13,98 <math>\mu\text{m} \pm 0,69 \mu\text{m}</math> ssw 13,12 <math>\mu\text{m} \pm 1,74 \mu\text{m}</math> ssw 14,50 <math>\mu\text{m} \pm 0,92 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,56°C/23,58°C 44,95%/45,07%</p> <p>ssw 13,31 <math>\mu\text{m} \pm 1,02 \mu\text{m}</math> ssp 0,41 <math>\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 13,25 <math>\mu\text{m} \pm 1,10 \mu\text{m}</math> ssw 13,25 <math>\mu\text{m} \pm 1,00 \mu\text{m}</math> ssw 13,59 <math>\mu\text{m} \pm 0,97 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,56°C/23,65°C 44,92%/44,64%</p> <p>ssw 11,52 <math>\mu\text{m} \pm 1,12 \mu\text{m}</math> ssp 0,32 <math>\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 12,00 <math>\mu\text{m} \pm 0,89 \mu\text{m}</math> ssw 11,57 <math>\mu\text{m} \pm 1,35 \mu\text{m}</math> ssw 10,63 <math>\mu\text{m} \pm 0,96 \mu\text{m}</math> ssw 11,77 <math>\mu\text{m} \pm 0,85 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,64°C/23,72°C 44,71%/44,68%</p> <p>ssw 12,18 <math>\mu\text{m} \pm 0,77 \mu\text{m}</math> ssp 0,42 <math>\mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 12,18 <math>\mu\text{m} \pm 1,01 \mu\text{m}</math> ssw 12,19 <math>\mu\text{m} \pm 0,79 \mu\text{m}</math> ssw 12,11 <math>\mu\text{m} \pm 0,77 \mu\text{m}</math> ssw 12,26 <math>\mu\text{m} \pm 0,54 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,71°C/23,71°C 44,73%/45,07%</p> <p>ssw 10,80 <math>\mu\text{m} \pm 0,89 \mu\text{m}</math> ssp 0,30 <math>\mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 11,35 <math>\mu\text{m} \pm 0,87 \mu\text{m}</math> ssw 10,72 <math>\mu\text{m} \pm 0,66 \mu\text{m}</math> ssw 11,02 <math>\mu\text{m} \pm 0,59 \mu\text{m}</math> ssw 10,81 <math>\mu\text{m} \pm 1,01 \mu\text{m}</math> ssw 10,37 <math>\mu\text{m} \pm 0,83 \mu\text{m}</math> ssw 10,56 <math>\mu\text{m} \pm 1,00 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,73°C/23,67°C 45,02%/45,09%</p> <p>ssw 11,07 <math>\mu\text{m} \pm 0,98 \mu\text{m}</math> ssp 0,33 <math>\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 10,91 <math>\mu\text{m} \pm 0,99 \mu\text{m}</math> ssw 11,04 <math>\mu\text{m} \pm 0,97 \mu\text{m}</math> ssw 11,34 <math>\mu\text{m} \pm 1,01 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,71°C/23,72°C 44,97%/45,07%</p> <p>ssw 11,18 <math>\mu\text{m} \pm 0,89 \mu\text{m}</math> ssp 0,37 <math>\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 11,11 <math>\mu\text{m} \pm 0,90 \mu\text{m}</math> ssw 11,54 <math>\mu\text{m} \pm 0,62 \mu\text{m}</math> ssw 11,33 <math>\mu\text{m} \pm 0,82 \mu\text{m}</math> ssw 10,74 <math>\mu\text{m} \pm 1,03 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,73°C/23,66°C 44,83%/45,07%</p> <p>ssw 9,26 <math>\mu\text{m} \pm 0,72 \mu\text{m}</math> ssp 0,38 <math>\mu\text{m} \pm 0,00 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 9,33 <math>\mu\text{m} \pm 0,70 \mu\text{m}</math> ssw 9,21 <math>\mu\text{m} \pm 0,65 \mu\text{m}</math> ssw 9,26 <math>\mu\text{m} \pm 0,84 \mu\text{m}</math></p>	<p>22,65°C/23,73°C 45,01%/45,09%</p> <p>ssw 9,45 <math>\mu\text{m} \pm 0,90 \mu\text{m}</math> ssp 0,30 <math>\mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw 9,70 <math>\mu\text{m} \pm 0,82 \mu\text{m}</math> ssw 9,18 <math>\mu\text{m} \pm 0,91 \mu\text{m}</math></p>

<b>0 cm<sup>3</sup>/h</b>									
	22,27°C/22,42°C 46,94%/46,46% ssw 16,97 μm ± 1,78 μm ssp 0,37 μm ± 0,05 μm  ssw 17,60 μm ± 1,52 μm ssw 16,67 μm ± 2,29 μm ssw 16,58 μm ± 1,45 μm	22,41°C/22,46°C 46,49%/46,37% ssw 15,33 μm ± 1,32 μm ssp 0,38 μm ± 0,04 μm  ssw 14,61 μm ± 1,33 μm ssw 16,00 μm ± 0,92 μm	22,45°C/22,34°C 46,14%/46,67% ssw 14,25 μm ± 1,92 μm ssp 0,36 μm ± 0,05 μm  ssw 14,31 μm ± 1,10 μm ssw 13,43 μm ± 2,49 μm ssw 15,03 μm ± 1,49 μm	22,31°C/22,42°C 46,57%/46,61% ssw 13,35 μm ± 1,77 μm ssp 0,35 μm ± 0,04 μm  ssw 13,95 μm ± 0,89 μm ssw 13,97 μm ± 1,47 μm ssw 13,14 μm ± 2,65 μm ssw 13,05 μm ± 1,31 μm ssw 12,89 μm ± 1,57 μm	22,40°C/22,43°C 46,57%/46,61% ssw 13,96 μm ± 1,53 μm ssp 0,34 μm ± 0,04 μm  ssw 14,51 μm ± 1,76 μm ssw 13,79 μm ± 1,14 μm ssw 13,67 μm ± 1,43 μm ssw 13,87 μm ± 1,78 μm ssw 13,90 μm ± 1,49 μm	22,43°C/22,62°C 46,62%/45,93% ssw 13,25 μm ± 1,35 μm ssp 0,38 μm ± 0,03 μm  ssw 14,08 μm ± 1,73 μm ssw 12,88 μm ± 1,52 μm ssw 12,86 μm ± 0,88 μm ssw 13,53 μm ± 0,43 μm ssw 12,58 μm ± 0,88 μm	22,63°C/22,66°C 45,87%/45,54% ssw 12,26 μm ± 1,57 μm ssp 0,41 μm ± 0,03 μm  ssw 12,19 μm ± 1,61 μm ssw 12,49 μm ± 1,76 μm ssw 12,45 μm ± 0,58 μm ssw 11,98 μm ± 1,64 μm ssw 12,13 μm ± 1,86 μm	22,66°C/22,76°C 45,48%/45,41% ssw 10,84 μm ± 1,16 μm ssp 0,31 μm ± 0,02 μm  ssw 10,57 μm ± 0,92 μm ssw 10,61 μm ± 0,91 μm ssw 11,17 μm ± 0,99 μm ssw 11,52 μm ± 1,80 μm ssw 10,80 μm ± 0,90 μm ssw 10,30 μm ± 0,74 μm	22,75°C/22,72°C 45,37%/45,33% ssw 9,80 μm ± 1,30 μm ssp 0,39 μm ± 0,03 μm  ssw 10,12 μm ± 0,96 μm ssw 9,78 μm ± 1,01 μm ssw 10,07 μm ± 1,04 μm ssw 10,01 μm ± 0,92 μm ssw 9,98 μm ± 1,33 μm ssw 8,98 μm ± 1,91 μm

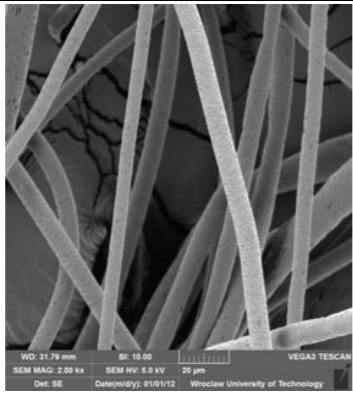

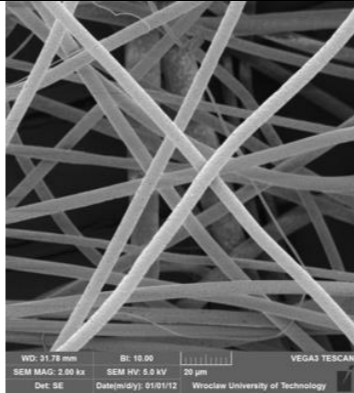
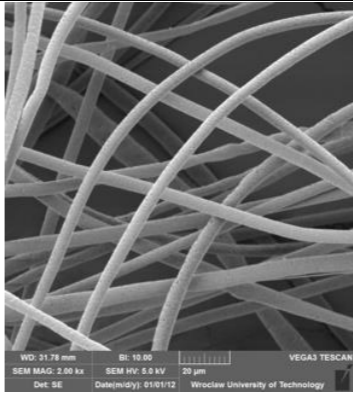

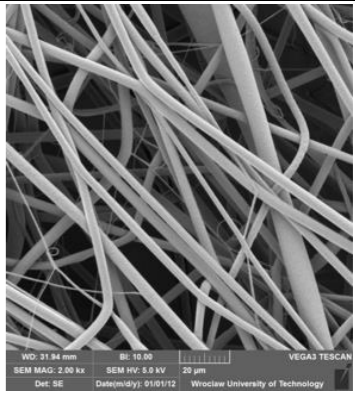
Rysunek 88 Macierz zmian potencjału elektrycznego oraz natężenia przepływu roztworu 12,4%

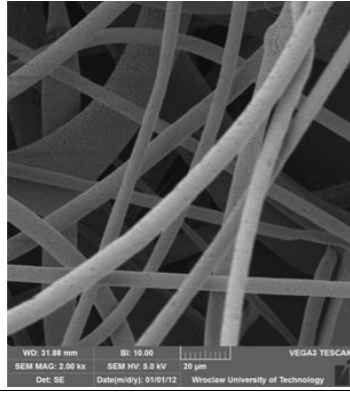
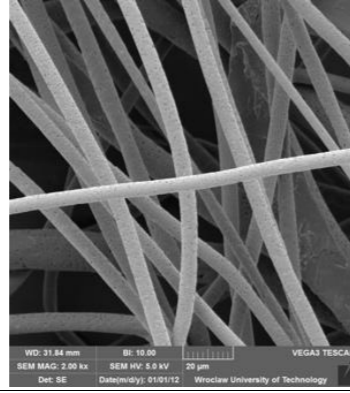
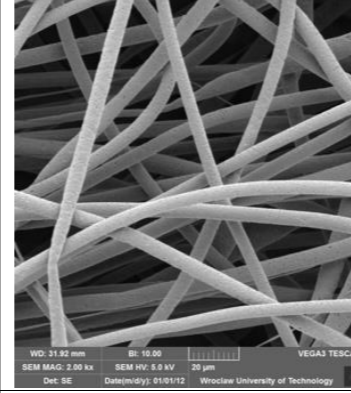
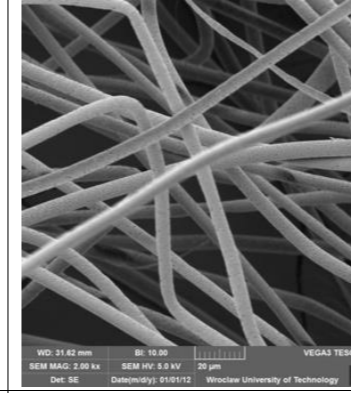
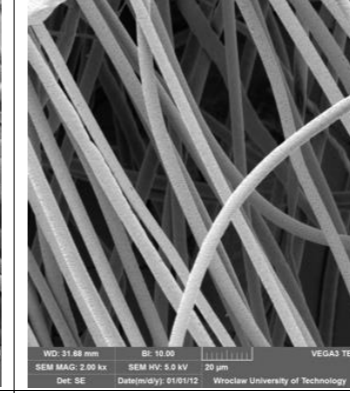
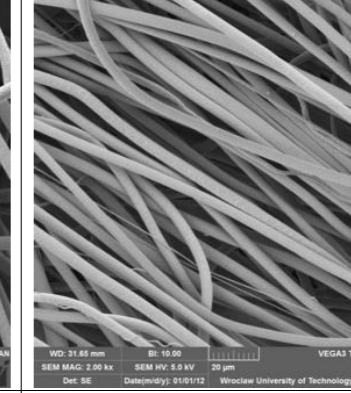
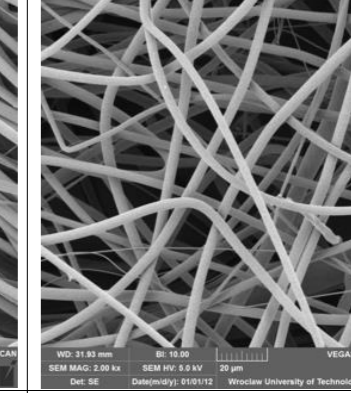
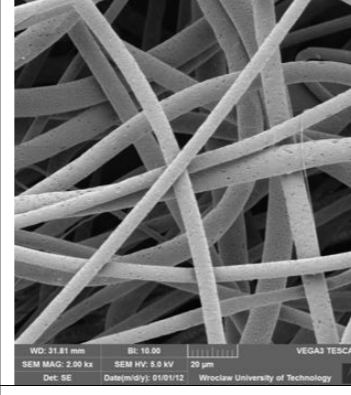
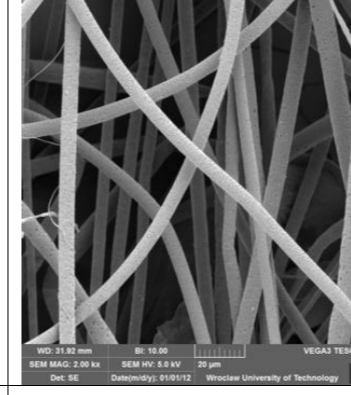
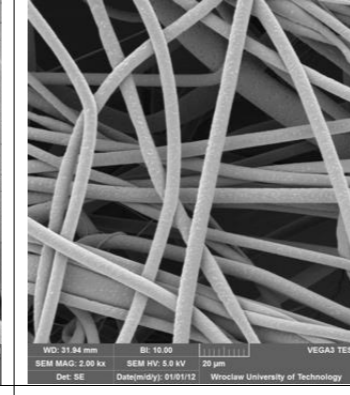
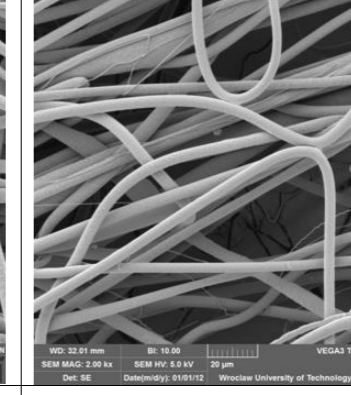
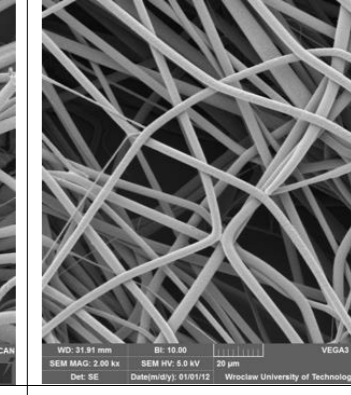
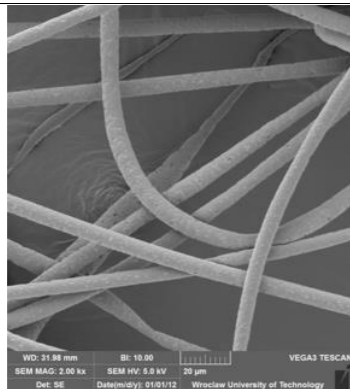
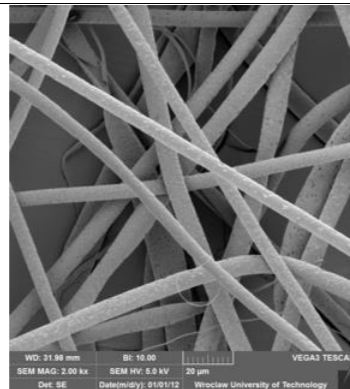
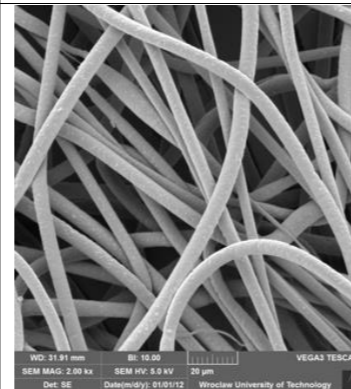
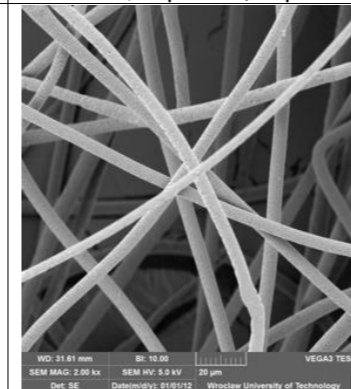
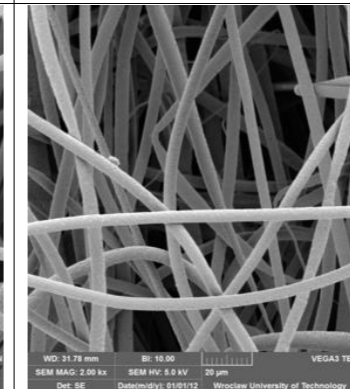
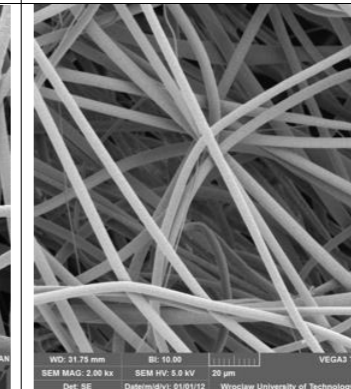
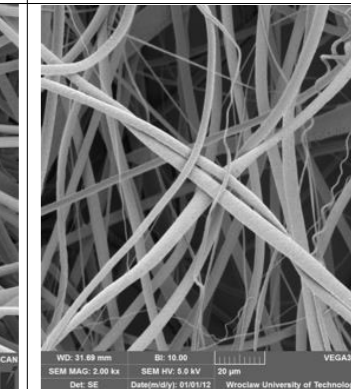
<b>9,6% 23 cm 0,6 cm<sup>3</sup>/h 2kx</b>	<b>8,0 kV</b>	<b>8,5 kV</b>	<b>9,0 kV</b>	<b>9,5 kV</b>
<b>0,33x12,2mm (izolacja) pomarańczowa</b>				
	22,49°C/22,66°C 48,80%/48,82% ssw 3,70 μm ± 1,61 μm ssp 0,24 μm ± 0,08 μm	22,66°C/22,78°C 48,65%/48,51% ssw 3,80 μm ± 0,47 μm ssp 0,24 μm ± 0,06 μm	22,71°C/22,80°C 48,51%/48,44% ssw 3,63 μm ± 1,32 μm ssp 0,24 μm ± 0,05 μm	22,72°C/22,83°C 48,47%/48,39% ssw 3,67 μm ± 1,07 μm ssp 0,23 μm ± 0,05 μm
<b>0,51x12,2mm (izolacja) fioletowa</b>				

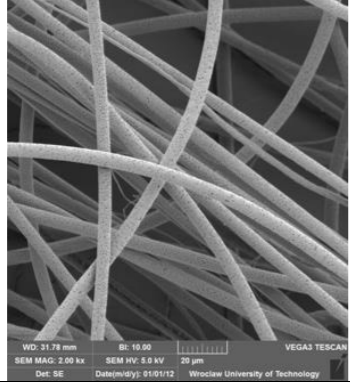
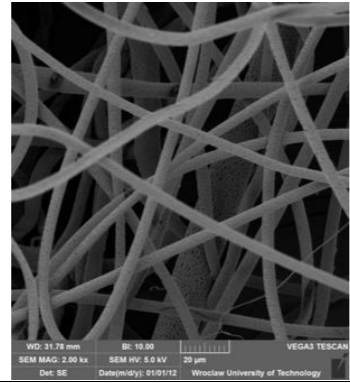
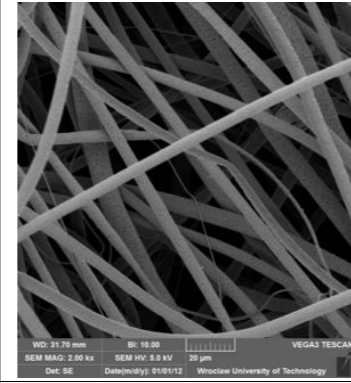
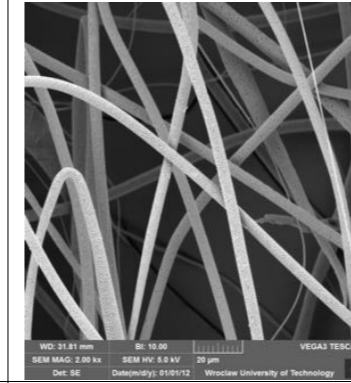
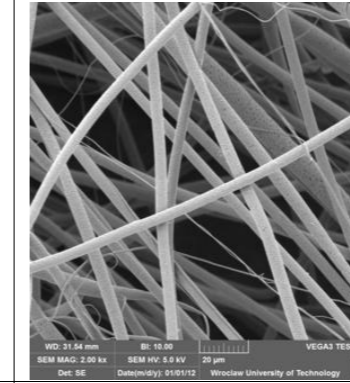
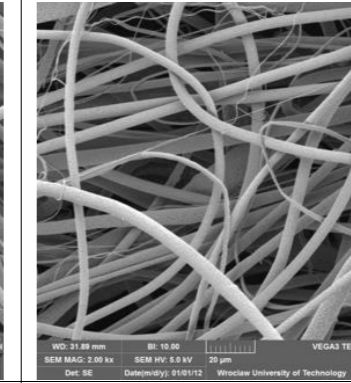
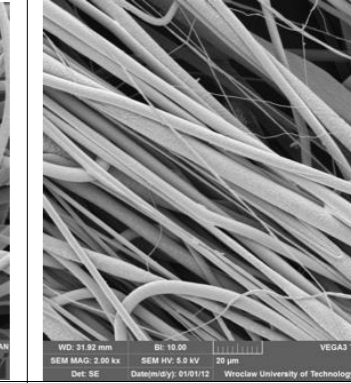
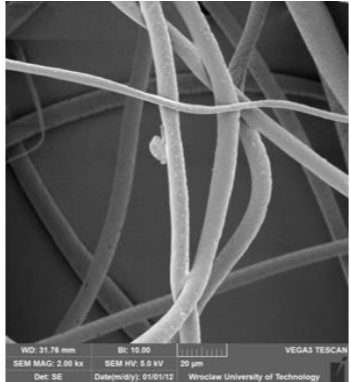
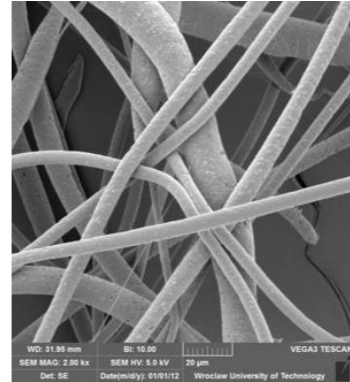
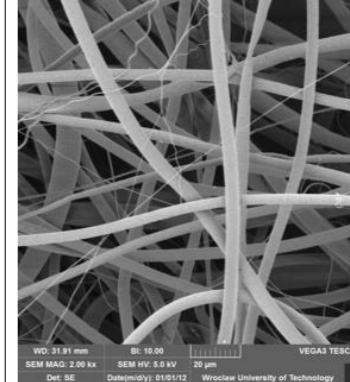

	22,60°C/22,62°C 48,20%/47,96% ssw 4,06 μm ± 0,48 μm ssp 0,25 μm ± 0,04 μm	22,68°C/22,68°C 48,16%/47,93% ssw 4,16 μm ± 0,93 μm ssp 0,28 μm ± 0,05 μm	22,70°C/22,72°C 48,33%/48,10% ssw 4,11 μm ± 1,70 μm ssp 0,23 μm ± 0,04 μm	22,75°C/22,75°C 47,93%/48,19% ssw 3,72 μm ± 0,92 μm ssp 0,25 μm ± 0,06 μm
<b>0,60x12,2 mm (izolacja) różowa</b>				
	20,78°C/20,84°C 28,39%/27,94% ssw 4,13 μm ± 0,51 μm ssp 0,14 μm ± 0,03 μm	20,82°C/20,91°C 28,03%/27,74% ssw 4,58 μm ± 0,77 μm ssp 0,16 μm ± 0,02 μm	20,88°C/20,96°C 27,46%/27,03% ssw 4,57 μm ± 0,62 μm ssp 0,16 μm ± 0,04 μm	22,31°C/22,35°C 49,60%/49,69% ssw 4,17 μm ± 0,84 μm ssp 0,22 μm ± 0,05 μm
<b>0,71x12,2 mm (izolacja) czarna</b>				
	20,90°C/21,02°C 28,31%/27,77% ssw 4,26 μm ± 0,58 μm ssp 0,14 μm ± 0,02 μm	21,03°C/21,08°C 27,83%/27,75% ssw 3,95 μm ± 0,43 μm ssp 0,14 μm ± 0,02 μm	21,05°C/21,16°C 27,75%/27,95% ssw 4,03 μm ± 0,42 μm ssp 0,11 μm ± 0,02 μm	22,37°C/22,43°C 49,44%/49,19% ssw 3,32 μm ± 1,01 μm ssp 0,23 μm ± 0,06 μm
<b>0,80x45 mm (metalowa)</b>				
	21,92°C/21,81°C 29,50%/29,90% ssw 3,80 μm ± 0,32 μm ssp 0,13 μm ± 0,02 μm	22,08°C/21,94°C 32,88%/33,19% ssw 3,94 μm ± 1,70 μm ssp 0,15 μm ± 0,03 μm	21,94°C/21,91°C 33,19%/33,42% ssw 3,78 μm ± 0,86 μm ssp 0,14 μm ± 0,03 μm	19,38°C/19,68°C 39,25%/39,12% ssw 3,77 μm ± 1,39 μm ssp 0,16 μm ± 0,03 μm

2 mm szara				
	21,09°C/21,21°C 27,70%/27,72% ssw 4,36 μm ± 0,61 μm ssp 0,15 μm ± 0,02 μm	21,20°C/21,19°C 27,81%/27,79% ssw 4,15 μm ± 0,73 μm ssp 0,13 μm ± 0,02 μm	21,16°C/21,28°C 27,79%/27,67% ssw 4,09 μm ± 0,56 μm ssp 0,16 μm ± 0,01 μm	21,42°C/21,45°C 33,97%/34,09% ssw 4,42 μm ± 1,41 μm ssp 0,15 μm ± 0,02 μm
1,19x12,2 mm (izolacja) szara				
	21,20°C/31,30°C 26,74%/26,16% ssw 4,87 μm ± 2,11 μm ssp 0,28 μm ± 0,04 μm	21,25°C/21,36°C 26,12%/25,74% ssw 4,68 μm ± 1,28 μm ssp 0,16 μm ± 0,03 μm	21,32°C/21,34°C 25,73%/25,85% ssw 4,02 μm ± 1,06 μm ssp 0,15 μm ± 0,03 μm	22,31°C /22,40°C 49,28%/49,49% ssw 5,49 μm ± 5,25 μm ssp 0,46 μm ± 0,09 μm

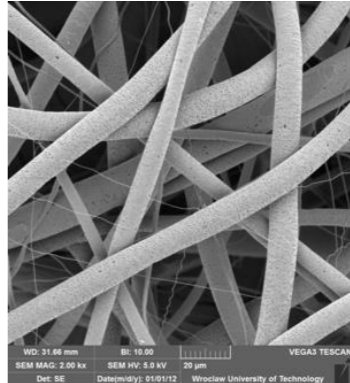
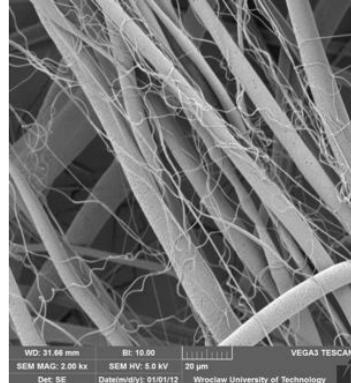
Rysunek 89 Macierz zmiany średnicy wewnętrznej igły dla stężenia 9,6%

12,4% 23 cm 0,6 cm <sup>3</sup> /h 2kx	8,0 kV	8,5 kV	9,0 kV	9,5 kV	10,0 kV	15,0 kV	20,0 kV
0,33x12,2mm (izolacja) pomarańczowa	X						
X		22,21°C/22,29°C 43,32%/43,19% ssw 7,39 μm ± 1,36 μm ssp 0,30 μm ± 0,00 μm	22,30°C/22,53°C 43,23%/43,26% ssw 6,31 μm ± 0,76 μm ssp 0,31 μm ± 0,02 μm	22,51°C/22,58°C 43,11%/43,48% ssw 5,60 μm ± 0,52 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm	22,57°C/22,66°C 43,55%/43,53% ssw 5,30 μm ± 0,49 μm ssp 0,30 μm ± 0,00 μm	22,65°C/22,77°C 43,53%/43,62% ssw 4,76 μm ± 0,41 μm ssp - μm	22,79°C/22,81°C 43,55%/43,78% ssw 4,41 μm ± 0,67 μm ssp - μm

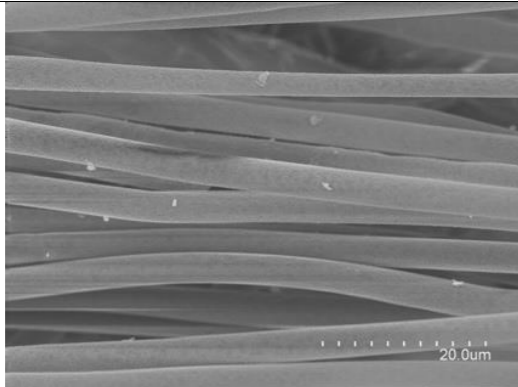
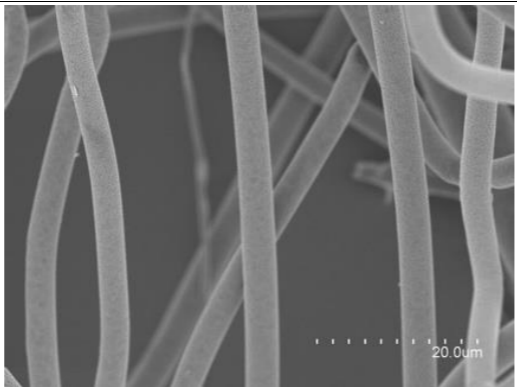
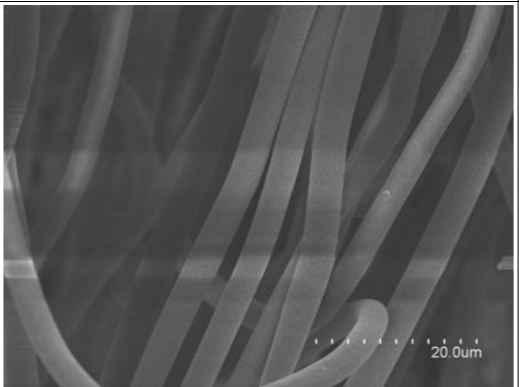
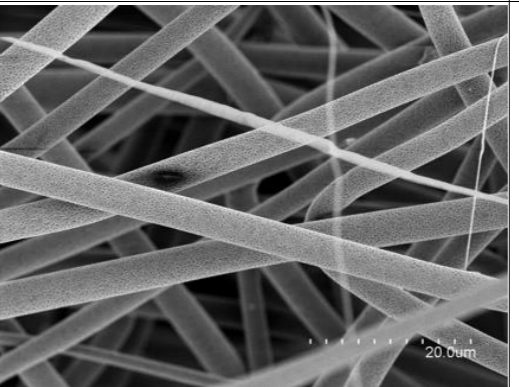
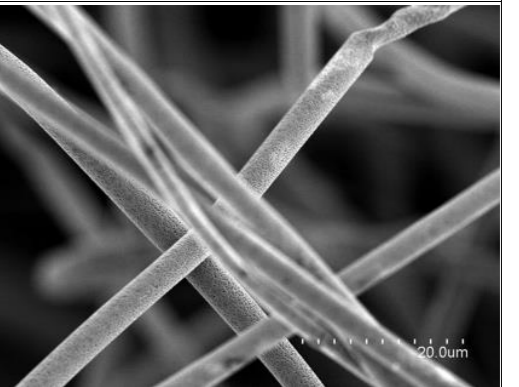
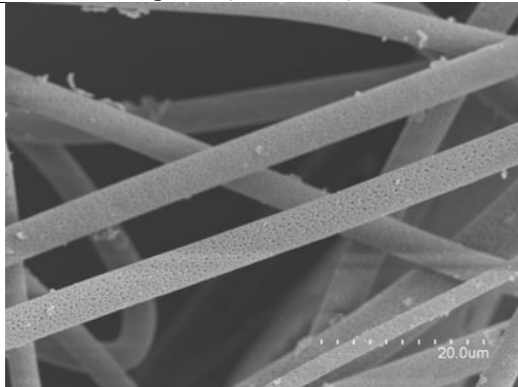
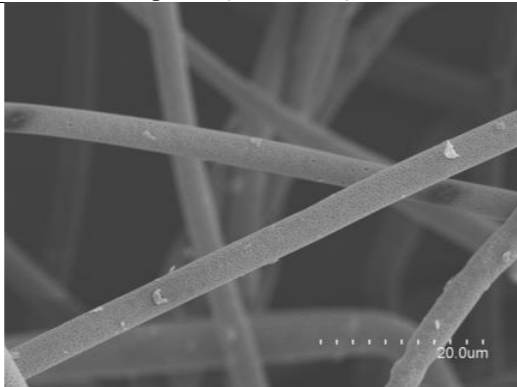
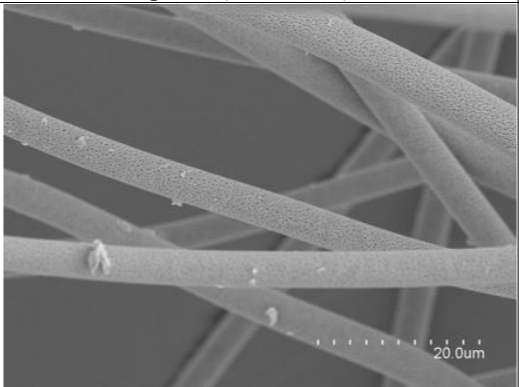
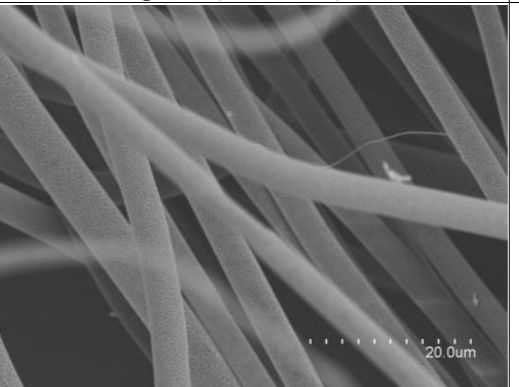
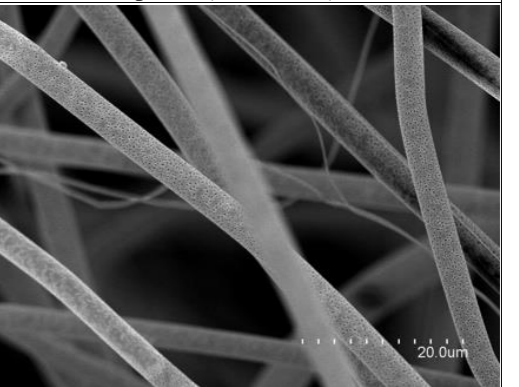
			<p>ssw <math>5,93 \mu\text{m} \pm 0,74 \mu\text{m}</math>  ssw <math>6,68 \mu\text{m} \pm 0,61 \mu\text{m}</math></p>	<p>ssw <math>5,67 \mu\text{m} \pm 0,28 \mu\text{m}</math>  ssw <math>5,42 \mu\text{m} \pm 0,39 \mu\text{m}</math>  ssw <math>5,70 \mu\text{m} \pm 0,77 \mu\text{m}</math></p>	<p>ssw <math>5,28 \mu\text{m} \pm 0,49 \mu\text{m}</math>  ssw <math>5,60 \mu\text{m} \pm 0,50 \mu\text{m}</math>  ssw <math>5,01 \mu\text{m} \pm 0,32 \mu\text{m}</math></p>	<p>ssw <math>4,94 \mu\text{m} \pm 0,47 \mu\text{m}</math>  ssw <math>4,66 \mu\text{m} \pm 0,36 \mu\text{m}</math>  ssw <math>4,69 \mu\text{m} \pm 0,36 \mu\text{m}</math></p>	<p>ssw <math>4,68 \mu\text{m} \pm 0,91 \mu\text{m}</math>  ssw <math>4,44 \mu\text{m} \pm 0,53 \mu\text{m}</math>  ssw <math>4,13 \mu\text{m} \pm 0,42 \mu\text{m}</math></p>
<p><b>0,51x12,2mm</b>  <b>(izolacja)</b>  <b>fioletowa</b></p>							
	<p>23,04°C/22,98°C  43,42%/43,82%  ssw <math>7,49 \mu\text{m} \pm 1,92 \mu\text{m}</math>  ssp <math>0,31 \mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw <math>7,09 \mu\text{m} \pm 1,40 \mu\text{m}</math>  ssw <math>8,35 \mu\text{m} \pm 2,63 \mu\text{m}</math>  ssw <math>6,98 \mu\text{m} \pm 1,23 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,01°C/22,96°C  43,78%/43,89%  ssw <math>6,22 \mu\text{m} \pm 0,32 \mu\text{m}</math>  ssp <math>0,39 \mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw <math>6,44 \mu\text{m} \pm 0,30 \mu\text{m}</math>  ssw <math>6,13 \mu\text{m} \pm 0,22 \mu\text{m}</math>  ssw <math>6,08 \mu\text{m} \pm 0,34 \mu\text{m}</math></p>	<p>22,95°C/22,92°C  43,91%/44,10%  ssw <math>5,64 \mu\text{m} \pm 0,71 \mu\text{m}</math>  ssp <math>0,30 \mu\text{m} \pm 0,00 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw <math>5,53 \mu\text{m} \pm 0,43 \mu\text{m}</math>  ssw <math>6,02 \mu\text{m} \pm 0,89 \mu\text{m}</math>  ssw <math>5,39 \mu\text{m} \pm 0,63 \mu\text{m}</math></p>	<p>22,95°C/22,81°C  43,98%/44,50%  ssw <math>5,96 \mu\text{m} \pm 0,68 \mu\text{m}</math>  ssp <math>0,30 \mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw <math>6,10 \mu\text{m} \pm 0,70 \mu\text{m}</math>  ssw <math>6,12 \mu\text{m} \pm 0,81 \mu\text{m}</math>  ssw <math>5,73 \mu\text{m} \pm 0,56 \mu\text{m}</math>  ssw <math>5,89 \mu\text{m} \pm 0,64 \mu\text{m}</math></p>	<p>22,79°C/22,79°C  44,33%/44,54%  ssw <math>5,38 \mu\text{m} \pm 0,50 \mu\text{m}</math>  ssp <math>0,30 \mu\text{m} \pm 0,00 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw <math>5,41 \mu\text{m} \pm 0,42 \mu\text{m}</math>  ssw <math>5,20 \mu\text{m} \pm 0,62 \mu\text{m}</math>  ssw <math>5,54 \mu\text{m} \pm 0,44 \mu\text{m}</math></p>	<p>22,78°C/22,79°C  44,44%/44,64%  ssw <math>4,50 \mu\text{m} \pm 0,42 \mu\text{m}</math>  ssp <math>0,30 \mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw <math>4,30 \mu\text{m} \pm 0,46 \mu\text{m}</math>  ssw <math>4,46 \mu\text{m} \pm 0,45 \mu\text{m}</math>  ssw <math>4,74 \mu\text{m} \pm 0,22 \mu\text{m}</math></p>	<p>22,78°C/22,76°C  44,43%/44,61%  ssw <math>4,26 \mu\text{m} \pm 0,25 \mu\text{m}</math>  ssp <math>0,30 \mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw <math>4,36 \mu\text{m} \pm 0,22 \mu\text{m}</math>  ssw <math>4,22 \mu\text{m} \pm 0,27 \mu\text{m}</math>  ssw <math>4,21 \mu\text{m} \pm 0,27 \mu\text{m}</math></p>
<p><b>0,60x12,2 mm</b>  <b>(izolacja)</b>  <b>różowa</b></p>	X	X					
	X	X	<p>23,19°C/23,23°C  44,12%/44,06%  ssw <math>7,96 \mu\text{m} \pm 1,04 \mu\text{m}</math>  ssp <math>0,30 \mu\text{m} \pm 0,00 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw <math>7,19 \mu\text{m} \pm 1,18 \mu\text{m}</math>  ssw <math>7,97 \mu\text{m} \pm 0,74 \mu\text{m}</math>  ssw <math>8,72 \mu\text{m} \pm 0,50 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,22°C/23,25°C  44,00%/43,77%  ssw <math>5,89 \mu\text{m} \pm 0,59 \mu\text{m}</math>  ssp <math>0,30 \mu\text{m} \pm 0,00 \mu\text{m}</math></p> <p>ssw <math>5,98 \mu\text{m} \pm 0,31 \mu\text{m}</math>  ssw <math>5,70 \mu\text{m} \pm 0,58 \mu\text{m}</math>  ssw <math>6,02 \mu\text{m} \pm 0,68 \mu\text{m}</math>  ssw <math>5,85 \mu\text{m} \pm 0,72 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,24°C/23,21°C  43,63%/43,20%  ssw <math>5,72 \mu\text{m} \pm 0,51 \mu\text{m}</math>  ssp - <math>\mu\text{m}</math></p> <p>ssw <math>5,95 \mu\text{m} \pm 0,35 \mu\text{m}</math>  ssw <math>5,90 \mu\text{m} \pm 0,26 \mu\text{m}</math>  ssw <math>5,30 \mu\text{m} \pm 0,59 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,24°C/23,25°C  43,16%/43,20%  ssw <math>4,74 \mu\text{m} \pm 0,64 \mu\text{m}</math>  ssp - <math>\mu\text{m}</math></p> <p>ssw <math>4,81 \mu\text{m} \pm 0,33 \mu\text{m}</math>  ssw <math>4,96 \mu\text{m} \pm 0,94 \mu\text{m}</math>  ssw <math>4,44 \mu\text{m} \pm 0,40 \mu\text{m}</math></p>	<p>23,26°C/23,14°C  43,17%/43,30%  ssw <math>4,35 \mu\text{m} \pm 0,58 \mu\text{m}</math>  ssp - <math>\mu\text{m}</math></p> <p>ssw <math>4,85 \mu\text{m} \pm 0,66 \mu\text{m}</math>  ssw <math>3,89 \mu\text{m} \pm 0,25 \mu\text{m}</math>  ssw <math>4,31 \mu\text{m} \pm 0,28 \mu\text{m}</math></p>
<p><b>0,71x12,2 mm</b>  <b>(izolacja)</b>  <b>czarna</b></p>							

	<p>22,78°C/22,94°C 44,06%/44,38% ssw 6,41 μm ± 0,54 μm ssp - μm</p> <p>ssw 6,38 μm ± 0,54 μm ssw 6,76 μm ± 0,57 μm ssw 6,10 μm ± 0,31 μm</p>	<p>22,95°C/23,17°C 44,30%/44,37% ssw 6,07 μm ± 0,61 μm ssp - μm</p> <p>ssw 6,35 μm ± 0,88 μm ssw 5,92 μm ± 0,37 μm ssw 5,95 μm ± 0,40 μm</p>	<p>23,15°C/23,21°C 44,30%/44,38% ssw 5,45 μm ± 0,59 μm ssp - μm</p> <p>ssw 6,02 μm ± 0,44 μm ssw 5,15 μm ± 0,44 μm ssw 5,19 μm ± 0,44 μm</p>	<p>23,20°C/23,24°C 44,38%/44,56% ssw 5,53 μm ± 0,37 μm ssp 0,30 μm ± 0,02 μm</p> <p>ssw 5,65 μm ± 0,42 μm ssw 5,34 μm ± 0,25 μm ssw 5,54 μm ± 0,44 μm ssw 5,59 μm ± 0,32 μm</p>	<p>23,23°C/23,30°C 44,46%/44,54% ssw 5,06 μm ± 0,36 μm ssp 0,30 μm ± 0,00 μm</p> <p>ssw 5,22 μm ± 0,36 μm ssw 5,01 μm ± 0,30 μm ssw 5,10 μm ± 0,43 μm ssw 4,91 μm ± 0,32 μm</p>	<p>23,29°C/23,35°C 44,51%/44,40% ssw 4,36 μm ± 0,45 μm ssp - μm</p> <p>ssw 4,49 μm ± 0,57 μm ssw 4,20 μm ± 0,33 μm ssw 4,49 μm ± 0,35 μm ssw 4,27 μm ± 0,50 μm</p>	<p>23,36°C/23,41°C 44,37%/44,05% ssw 4,75 μm ± 0,90 μm ssp - μm</p> <p>ssw 4,68 μm ± 0,82 μm ssw 4,16 μm ± 0,55 μm ssw 4,25 μm ± 0,25 μm ssw 5,89 μm ± 0,64 μm</p>
0,80x45 mm (metalowa)							
	<p>20,42°C/20,62°C 57,94%/57,60% ssw 5,32 μm ± 0,71 μm ssp 0,30 μm ± 0,00 μm</p> <p>ssw 5,38 μm ± 0,58 μm</p>	<p>20,51°C/20,70°C 57,57%/57,46% ssw 4,99 μm ± 1,48 μm ssp 0,30 μm ± 0,00 μm</p> <p>ssw 4,93 μm ± 0,64 μm</p>	<p>20,79°C/21,04°C 57,18%/56,72% ssw 5,05 μm ± 0,94 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm</p> <p>ssw 5,11 μm ± 0,97 μm</p>	<p>21,01°C/21,25°C 56,60%/56,25% ssw 5,03 μm ± 1,24 μm ssp 0,36 μm ± 0,04 μm</p> <p>ssw 5,28 μm ± 1,62 μm ssw 5,05 μm ± 1,06 μm ssw 4,74 μm ± 0,84 μm</p>	<p>21,19°C/21,48°C 55,10%/55,44% ssw 4,87 μm ± 1,01 μm ssp 0,30 μm ± 0,00 μm</p> <p>ssw 4,87 μm ± 1,01 μm</p>	<p>21,40°C/21,59°C 55,60%/55,04% ssw 4,79 μm ± 1,49 μm ssp 0,31 μm ± 0,02 μm</p> <p>ssw 4,92 μm ± 1,48 μm</p>	<p>21,48°C/21,68°C 55,17%/54,76% ssw 4,37 μm ± 1,53 μm ssp - μm</p> <p>ssw 4,32 μm ± 1,47 μm</p>
0,84x12,2 mm (izolacja zielona)	X	X	X				
	X	X	X	<p>20,93°C/21,28°C 43,61%/43,35% ssw 8,02 μm ± 1,50 μm ssp - μm</p> <p>ssw 7,41 μm ± 1,10 μm ssw 9,24 μm ± 1,49 μm</p>	<p>21,29°C/21,44°C 43,24%/43,26% ssw 6,52 μm ± 1,33 μm ssp - μm</p> <p>ssw 5,86 μm ± 0,75 μm ssw 7,02 μm ± 1,61 μm ssw 6,67 μm ± 1,31 μm</p>	<p>21,44°C/21,51°C 43,20%/43,06% ssw 4,95 μm ± 0,55 μm ssp - μm</p> <p>ssw 4,90 μm ± 0,78 μm ssw 5,01 μm ± 0,50 μm ssw 4,93 μm ± 0,34 μm</p>	<p>21,50°C/21,74°C 43,10%/42,68% ssw 4,40 μm ± 0,43 μm ssp - μm</p> <p>ssw 4,46 μm ± 0,46 μm ssw 4,63 μm ± 0,38 μm ssw 4,12 μm ± 0,30 μm</p>

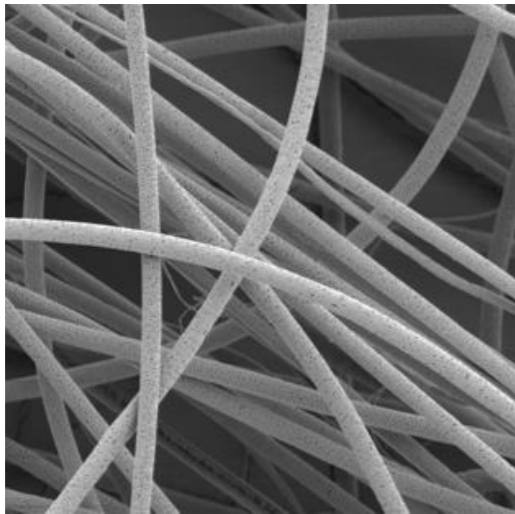
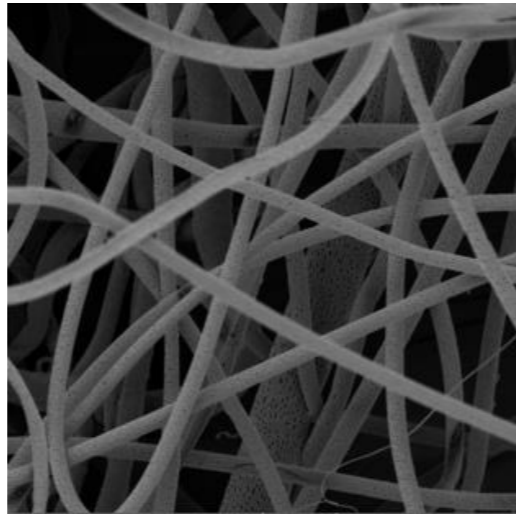
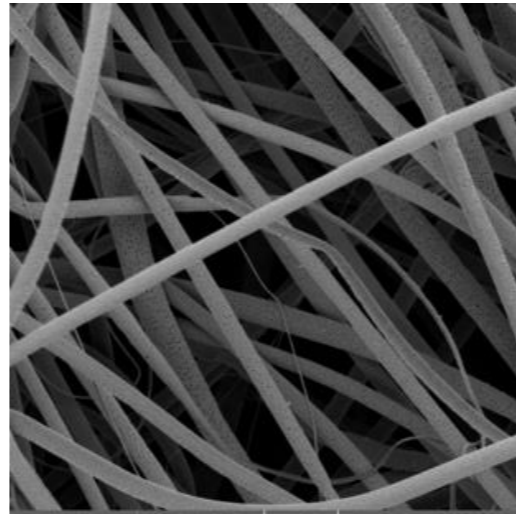
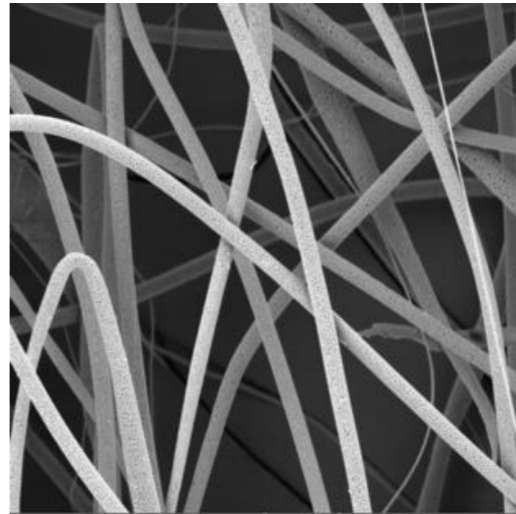
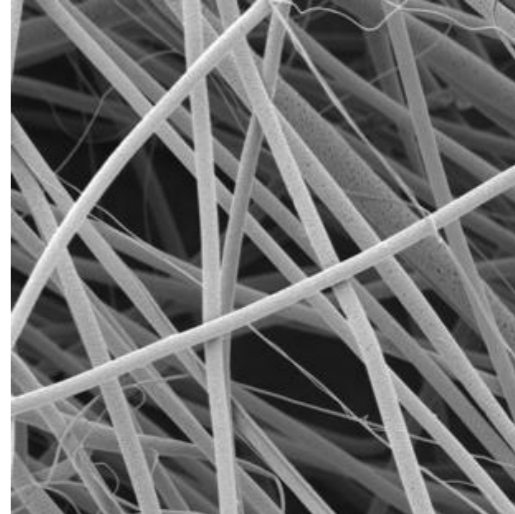
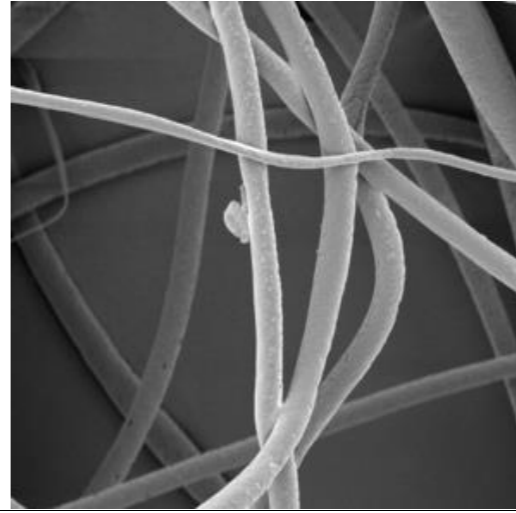
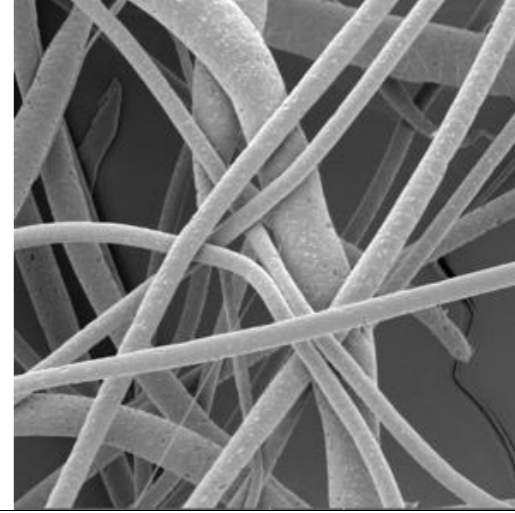


12,2 mm łaczka zara	X	X	X	X	X		
	X	X	X	X	X	20,27°C/20,54°C 44,82%/44,32% ssw 9,82 μm ± 1,58 μm ssp 0,30 μm ± 0,00 μm  ssw 8,77 μm ± 1,43 μm ssp 10,88 μm ± 0,87 μm	20,53°C/20,76°C 44,18%/44,01% ssw 7,60 μm ± 1,45 μm ssp 0,30 μm ± 0,01 μm  ssw 7,76 μm ± 1,17 μm ssp 7,44 μm ± 1,74 μm

Rysunek 90 Macierz zmiany średnicy wewnętrznej igły dla stężenia 12,4%

9,6% 23 cm 0,6 cm <sup>3</sup> /h 2kx	8,0 kV	8,5 kV	9,0 kV	9,5 kV	10,0 kV
0,80x45 mm (metalowa )					
	21,92°C/21,81°C 29,50%/29,90% ssw 3,80 μm ± 0,32 μm ssp 0,13 μm ± 0,02 μm	22,08°C/21,94°C 32,88%/33,19% ssw 3,94 μm ± 1,70 μm ssp 0,15 μm ± 0,03 μm	21,94°C/21,91°C 33,19%/33,42% ssw 3,78 μm ± 0,86 μm ssp 0,14 μm ± 0,03 μm	19,38°C/19,68°C 39,25%/39,12% ssw 3,77 μm ± 1,39 μm ssp 0,16 μm ± 0,03 μm	19,68°C/19,91°C 39,01%/38,59% ssw 3,68 μm ± 0,60 μm ssp 0,15 μm ± 0,03 μm
0,84x12,2 mm (izolacja)					
	21,25°C/21,27°C 33,46%/33,16% ssw 5,19 μm ± 3,89 μm ssp 0,17 μm ± 0,04 μm	21,28°C/21,31°C 33,02%/33,16% ssw 4,36 μm ± 0,86 μm ssp 0,13 μm ± 0,02 μm	21,34°C/21,42°C 33,26%/34,06% ssw 4,27 μm ± 0,68 μm ssp 0,17 μm ± 0,04 μm	21,42°C/21,45°C 33,97%/34,09% ssw 4,42 μm ± 1,41 μm ssp 0,15 μm ± 0,02 μm	22,13°C/22,09°C 36,86%/37,12% ssw 3,95 μm ± 0,95 μm ssp 0,17 μm ± 0,04 μm

Rysunek 91 Porównanie struktur - zmiana średnicy wewnętrznej i długości igły dla stężenia 9,6%

$\mu\text{m}^2/\text{h}$	8,0 kV	8,5 kV	9,0 kV	9,5 kV	10,0 kV
0,80x45 mm (metalowa)					
	20,42°C/20,62°C 57,94%/57,60% ssw 5,32 $\mu\text{m} \pm 0,71 \mu\text{m}$ ssp 0,30 $\mu\text{m} \pm 0,00 \mu\text{m}$  ssw 5,38 $\mu\text{m} \pm 0,58 \mu\text{m}$	20,51°C/20,70°C 57,57%/57,46% ssw 4,99 $\mu\text{m} \pm 1,48 \mu\text{m}$ ssp 0,30 $\mu\text{m} \pm 0,00 \mu\text{m}$  ssw 4,93 $\mu\text{m} \pm 0,64 \mu\text{m}$	20,79°C/21,04°C 57,18%/56,72% ssw 5,05 $\mu\text{m} \pm 0,94 \mu\text{m}$ ssp 0,30 $\mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}$  ssw 5,11 $\mu\text{m} \pm 0,97 \mu\text{m}$	21,01°C/21,25°C 56,60%/56,25% ssw 5,03 $\mu\text{m} \pm 1,24 \mu\text{m}$ ssp 0,36 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$  ssw 5,28 $\mu\text{m} \pm 1,62 \mu\text{m}$ ssw 5,05 $\mu\text{m} \pm 1,06 \mu\text{m}$ ssw 4,74 $\mu\text{m} \pm 0,84 \mu\text{m}$	21,19°C/21,48°C 55,10%/55,44% ssw 4,87 $\mu\text{m} \pm 1,01 \mu\text{m}$ ssp 0,30 $\mu\text{m} \pm 0,00 \mu\text{m}$  ssw 4,87 $\mu\text{m} \pm 1,01 \mu\text{m}$
0,84x12,2 mm (izolacja)	X	X	X		
	X	X	X	20,93°C/21,28°C 43,61%/43,35% ssw 8,02 $\mu\text{m} \pm 1,50 \mu\text{m}$ ssp - $\mu\text{m}$  ssw 7,41 $\mu\text{m} \pm 1,10 \mu\text{m}$ ssw 9,24 $\mu\text{m} \pm 1,49 \mu\text{m}$	21,29°C/21,44°C 43,24%/43,26% ssw 6,52 $\mu\text{m} \pm 1,33 \mu\text{m}$ ssp - $\mu\text{m}$  ssw 5,86 $\mu\text{m} \pm 0,75 \mu\text{m}$ ssw 7,02 $\mu\text{m} \pm 1,61 \mu\text{m}$ ssw 6,67 $\mu\text{m} \pm 1,31 \mu\text{m}$

Rysunek 92 Porównanie struktur - zmiana średnicy wewnętrznej i długości igły dla stężenia 12,4%