

Politechnika Wroclawska
Wydział Inżynierii Środowiska
Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska

**Porowate materiały polimerowe
z surowców biodegradowalnych**

mgr inż. Maciej Borowczak

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

Promotor pomocniczy: dr Karol Leluk

Wrocław 2024

Składam serdeczne podziękowania

*Pani Promotor dr hab. inż. Katarzynie Piekarskiej, prof. PWr
za podjęcie się opieki nad pracą, okazaną pomoc i poświęcony czas w trakcie przygotowywania
rozprawy.*

*dr Karolowi Lelukowi
za wprowadzenie w tematykę elektroprzewodzenia, cenne uwagi oraz pomoc merytoryczną
podczas prac nad doktoratem.*

*dr Jose Mari Lagaronowi 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 wszystkim członkom zespołu (w szczególności Karolinie, Annie Joannie,
Agnieszce oraz Stanisławowi), którzy stanowili nieocenione wsparcie merytoryczne i zawsze
służyli pomocą.*

*Szczególne podziękowania składam mojej mamie za wysiłek związany z moim wykształceniem
i wsparcie w trakcie całego okresu doktoratu.*

Streszczenie

Porowate materiały polimerowe z surowców biodegradowalnych

Celem naukowym pracy doktorskiej była determinacja wpływu oddziaływań w wieloskładnikowych roztworach polimerowych podczas procesu elektroprzędzenia na otrzymane struktury materiałów, w kierunku zwiększenia ich stopnia porowatości. Badania oparto na biodegradowalnym tworzywie jakim jest polibursztynian butylenu (PBS), ze szczególnym uwzględnieniem potencjalnego zastosowania w aplikacjach związanych z dziedziną inżynierii środowiska. W badaniach wykorzystano komercyjnie dostępne granulaty (PBS) oraz dodatki w postaci środków promujących powstawanie porów.

Praca zawiera opis zjawisk fizycznych na których opiera się proces elektroprzędzenia jak i parametrów wpływających na morfologię wytwarzanych struktur włóknistych. W części teoretycznej pracy zawarto także przykłady zastosowań struktur elektroprzędzonych wraz z metodami ich modyfikacji a także alternatywne metody wytwarzania nanomateriałów.

W części eksperymentalnej przedstawiono dokładny przebieg badań nad procesem elektroprzędzenia. W badaniach wykorzystywano kilka systemów rozpuszczalnikowych takich jak: chloroform (CHF) czy trifluoroetanol (TFE) a także mieszaniny chloroformu z dimetylosulfotlenkiem (DMSO) lub dimetyloformamidem (DMF). Zastosowanie układów dwurozpuszczalnikowych skutkowało wystąpieniem żelowania roztworu, które do tej pory było jedynie sygnalizowane w literaturze przedmiotu, lecz nie zostało poddane analizie pod kątem przyczyn tego zjawiska jak i modyfikacji układu wytwórczego (poszerzenie okna procesowego) w perspektywie wykorzystania w poza laboratoryjnych procesach wytwórczych (produkcja wielkoskalowa).

W pracy zbadano również możliwość dodatkowej modyfikacji porowatości poprzez zastosowanie węgla aktywnego oraz politlenku etylenu (PEO). Wytworzone struktury zostały następnie scharakteryzowane pod kątem ich morfologii, porowatości oraz zmian w strukturze materiału jakie spowodował proces elektroprzędzenia przez pomiar średniej masy cząsteczkowej oraz kalorymetrię różnicową (DSC).

Abstract

Porous polymer materials from biodegradable materials

The scientific aim of the doctoral thesis was to determine the influence of interactions in multi-component polymer solutions during the electrospinning process on the obtained materials structure, towards increasing their porosity ratio. The research was based on the biodegradable material polybutylene succinate (PBS), with particular emphasis on its potential use in applications related to environmental engineering. Commercially available granules (PBS) and additives in the form of pore-promoting agents were used during the research. The work contains a description of the physical phenomena on which the electrospinning process is based, as well as the parameters affecting the morphology of the manufactured fibrous structures. The theoretical part of the work also includes examples of applications of electrospun structures along with methods of their modification, as well as alternative methods of producing nanomaterials. The experimental part presents the detailed course of research on the electrospinning process. Several solvent systems were used in the studies, such as: chloroform (CHF) or trifluoroethanol (TFE), as well as mixtures of chloroform with dimethyl sulfoxide (DMSO) or dimethylformamide (DMF). The use of two-solvent systems resulted in the occurrence of solution gelation, which has been only reported in the literature so far, without deep analysis related to phenomenon physical background or modification of the production system (widening of the process window) in the perspective of use in non-laboratory production processes (large-scale production). The work also examined the possibility of additional modification of porosity by using activated carbon and polyethylene oxide (PEO). The produced structures were then characterized in terms of their morphology, porosity and changes in the material structure caused by the electrospinning process by measuring the average molecular weight and differential calorimetry (DSC).

Spis treści

Spis treści	6
Wykaz skrótów używanych w pracy	8
Spis równań	10
Założenia i Cel pracy	11
1. Nanotechnologia i nanomateriały	13
1.1. Klasyfikacja nanomateriałów	15
2. Metody wytwarzania nanowłókien	17
2.1. Bezpośrednie rysowanie	18
2.2. Wytłaczanie	19
2.3. Technika pneumatyczna	20
2.4. Separacja faz	21
2.5. Metoda odwzorowania	22
2.6. Bezpośrednie rysowanie elektro-hydrodynamiczne	23
2.7. Elektroprądzenie	23
3. Podstawy fizyczne procesu elektroprądzenia	25
3.1. Pole elektryczne	26
3.2. Formowanie stożka Taylora	26
3.3. Zjawiska niestabilności i rozciąganie strugi	27
4. Układ do procesu elektroprądzenia	28
4.1. Właściwości roztworu	29
4.1.1. Stężenie substancji rozpuszczonej	29
4.1.2. Masa cząsteczkowa polimeru	30
4.1.3. Lepkość roztworu	32
4.1.4. Napięcie powierzchniowe roztworu	33
4.1.5. Przewodnictwo elektryczne roztworu	34
4.2. Parametry urządzenia	35
4.2.1. Prędkość przepływu roztworu	35
4.2.2. Potencjał elektryczny	35
4.2.3. Odległość między igłą a kolektorem	38
4.3. Parametry otoczenia	39
4.3.1. Temperatura	39
4.3.2. Wilgotność	40
5. Zastosowanie nanowłókien	41
5.1. Procesy oczyszczania wody	41
5.2. Procesy oczyszczania powietrza	45
5.3. Układy czujnikowe	52

5.4.	Rusztowania tkankowe	54
5.5.	Uwalnianie leków	57
5.6.	Zaawansowane materiały przewodzące i nośniki energii	60
5.7.	Rolnictwo	62
6.	Materiały i metody	65
6.1.	Surowce.....	66
6.2.	Przygotowanie roztworów	68
6.3.	Pomiar lepkości dynamicznej roztworów	69
6.4.	Pomiar napięcia powierzchniowego roztworu.....	69
6.5.	Pomiar przewodnictwa elektrycznego roztworu.....	70
6.6.	Obrazowanie wytworzonych nanostruktur	70
6.7.	Pomiar średniej masy cząsteczkowej otrzymanych struktur.....	71
6.8.	Pomiar kąta zwilżania struktur elektroprzędzonych	72
6.9.	Pomiar wzniesienia kapilarnego wytworzonych materiałów.....	72
6.10.	Określanie stopnia porowatości uzyskanych materiałów.....	74
6.11.	Urządzenia do wytwarzania materiałów	75
7.	Wyniki i dyskusja	77
7.1.	Struktury uzyskane z roztworów dwuskładnikowych.....	77
7.2.	Struktury wytworzone z roztworów trójskładnikowych, dwurozpuszczalnikowych.....	82
7.2.1.	Elektroprzędzenie z mieszanin CHF oraz DMF	82
7.2.2.	Elektroprzędzenie struktur z roztworów z dodatkiem DMSO	100
7.3.	Elektroprzędzenie struktur kompozytowych.....	108
7.4.	Określanie zmiany krystaliczności struktur – DSC	115
7.5.	Kąt zwilżania	116
7.6.	Badanie wzniesienia kapilarnego.....	117
7.7.	Określenie porowatości struktur	119
8.	Podsumowanie.....	122
9.	Wnioski	123
10.	Podsumowanie działalności z okresu doktoratu.....	124
	Spis rysunków	129
	Spis tabel	135
10.	Bibliografia.....	136

Wykaz skrótów używanych w pracy

SEM – skaningowy mikroskop elektronowy,
TEM – transmisyjny mikroskop elektronowy,
CNT – nanorurki węglowe,
AFM – mikroskop sił atomowych,
PMMA – poli(metakrylanu metylu),
PAM – poliakrylamid,
PTT – poli(tereftalan trimetylenu),
PVA – poli(alkohol winylowy),
MFR – wskaźnik szybkości płynięcia,
TIPS – termicznie indukowana separacja faz, (ang. Thermally Induced Phase Separation)
PLA – poli(kwas mlekowy),
PLGA – kopolimer kwasu mlekowego i kwasu glikolowego,
AAO – anodowany tlenek glinu,
EHDDW – bezpośrednie rysowanie elektro-hydrodynamiczne,
DC – prąd stały,
PVP – poliwinylpirolidon,
PVDF – poli(flourek winylidenu),
AC – prąd zmienny,
PSU – polisulfon,
MF – mikrofiltracja,
UF – ultrafiltracja,
NF – nanofiltracja,
RO – odwrócona osmoza,
PAN – poliakrylonitryl,
PA – poliamid,
PES – polieterosulfon,
PEEK – polieteroeteroketon,
GO – tlenek grafenu,
PVDF – poli(flourek winylidenu),
PS – polistyren,
LZO – lotne związki organiczne,
HEPA – wysokoskuteczne filtry powietrza (ang. High Efficiency Particulate Air)
PSU – polisulfon,
PA-6 – nylon,
PA – poliamid
PMIA – poli(izoftalamid m-fenylenu),
HTCC – chlorek chitozanu,
PLLA – poli-L-laktyd,

PP – polipropylen,
PE – polietylen,
N6 – nylon 6,
PU – poliuretan,
AChE – acetylocholinoesteraza,
PBS – polibursztynian butylenu,
PCL – poli(ϵ -kaprolakton),
PDA – polidopamina,
CHF – chloroform,
TFE – trifluoroetanol,
HFP – heksafluoro-2-propanol,
EDLC – elektrostacyjne kondensatory dwuwarstwowe,
DSSC – ogniwo słoneczne uczulane barwnikiem,
PANI – polianilina,
PEO – politlenek etylenu,
DMF – dimetyloformamid,
DMSO – dimetylosulfotlenek

Spis równań

- (1) Prawo Coulomba
- (2) Prawo Lorentza
- (3) Równanie Taylora
- (4) Model Kuwabara
- (5) Model Peppasa
- (6) Model uwalniania domieszek ograniczonych desorpcją
- (7) Równanie Washburna
- (8) Zmodyfikowane równie Washburna uwzględniające kwadrat zmiany masy z czasem trwania eksperymentu

Założenia i Cel pracy

Poszukiwanie materiałów o mikroporowatej strukturze posiadających dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą stanowi nadal duże wyzwanie dla nauki. Szybko rozwijające się we współczesnym świecie technologie związane z zaawansowanymi systemami elektronicznymi, nanotechnologii, biotechnologii i wielu innych, w tym, tymi związanymi z inżynierią środowiska wymagają nowoczesnych nanomateriałów o wciąż udoskonalanych właściwościach. Z drugiej strony, z racji narastających problemów związanych z zanieczyszczeniem środowiska naturalnego, otrzymywanie nanomateriałów służących inżynierii środowiska z surowców biodegradowalnych jest bardzo aktualnym aspektem. Mogą one znaleźć zastosowanie w procesach oczyszczania wody i ścieków (np. usuwanie pestycydów, detergentów, barwników, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, fenoli, metali ciężkich, związków chlorowcopochodnych czy drobnoustrojów), przemysłowych gazów odlotowych, zanieczyszczeń powietrza wewnętrznego oraz zewnętrznego (produkty spalania, zanieczyszczenia spalin samochodowych), dezodoryzacji powietrza, odzyskiwaniu metali toksycznych, czy rozpuszczalników organicznych z matryc środowiskowych i wielu innych.

Pomimo wielu prac nad wytwarzaniem i charakterystyką nanomateriałów wymagają one ciągłego rozpoznania i badania. Z powyższych powodów w niniejszej pracy skupiono się na opracowaniu i badaniu porowatych materiałów polimerowych wytwarzanych z komercyjnie dostępnych surowców ulegających biodegradacji (polibursztynian– PBS), metodą elektroprzędzenia z roztworu. Elektroprzędzenie jako technika pozwalająca na tworzenie włóknistych struktur o nanometrowych i mikrometrowych rozmiarach, otwiera nowe perspektywy w zakresie kontrolowania morfologii i właściwości końcowych materiałów.

Za główny cel pracy przyjęto określenie interakcji pomiędzy rozpuszczalnikiem a tworzywem polimerowym w wieloskładnikowych roztworach polimerowych, pod kątem wytwarzania struktur o wysokim stopniu rozwinięcia powierzchni właściwej.

Cel ten realizowano poprzez osiągnięcie następujących celów pośrednich:

1. Badania rozpuszczalności wytypowanych tworzyw polimerowych w roztworach mono lub dwuskładnikowych;
2. Badania rozpuszczalności polimerów w układach modyfikowanych dodatkami;

3. Określenia optymalnych warunków przetwarzania roztworów wieloskładnikowych w kierunku uzyskania struktur o możliwie wysokim stopniu porowatości, przy jednoczesnym zachowaniu stabilności i powtarzalności procesu ich wytwarzania;
4. Dokonania charakteryzacji ilościowej wytworzonych struktur.

Na podstawie przeprowadzonych studiów literaturowych założono, że:

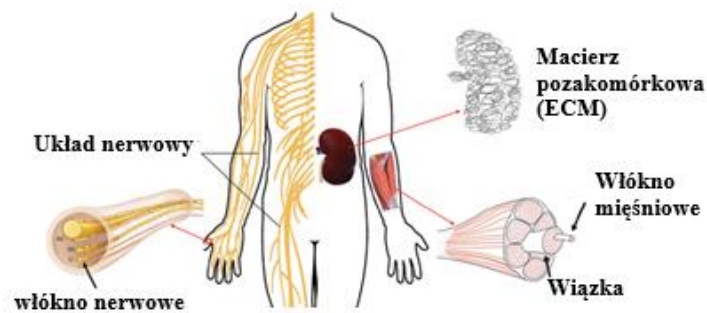
1. Dobór odpowiednich parametrów procesowych przekłada się na modyfikację struktury powierzchni wytwarzanych materiałów w sposób kontrolowany.
2. Wykorzystanie układów dwu rozpuszczalnikowych do przygotowania roztworów polimerowych promuje powstawanie struktury o wysoce porowatej powierzchni włókien.

I. Część teoretyczna

1. Nanotechnologia i nanomateriały

Nanotechnologia jest interdyscyplinarną dziedziną głównie utożsamianą z inżynierią materiałową zajmującą się możliwościami wytwarzania, badania i analizy nanomateriałów. Swym zakresem obejmuje zagadnienia wchodzące w obszary: chemii supramolekularnej, inżynierii białek, nanoelektroniki, elektroniki molekularnej, elektroniki kwantowej, fizyki zjawisk mezoskopowych. Od dekad obserwujemy postępujący proces miniaturyzacji komponentów dzięki zdobytej wiedzy i umiejętności z dziedziny nanotechnologii. Wraz z rozwojem nauki i techniki człowiek mógł badać coraz mniejsze elementy otaczającego go świata i implementować tę wiedzę w formie nowych materiałów oraz ich zastosowań. Wspomnieć w tym miejscu należy o rozwoju modelu atomistycznym materii, w którym to wraz z rozwojem technologii za niepodzielną cząstkę uważano atom, następnie protony, neutrony, elektrony aż po lata 80. XX wieku, kiedy opisana została teoria strun. Przykładem z życia codziennego jest rozwój i miniaturyzacja elektroniki użytkowej, gdzie wprowadzenie układów scalonych, w dużym uproszczeniu, zastąpiło tranzystory które to we wcześniejszych latach wyparły układy przekaźnikowe. Proces ten stał się możliwym dzięki rozwojowi nanotechnologii. Stosowany w układzie SI przedrostek „nano” pochodzi od greckiego wyrażenia „Nanos” i oznacza jedną miliardową część (10^{-9}) pewnej całości [1, 2]. Na tej podstawie przyjęto formalną klasyfikację nanomateriału jako takiego, którego jeden wymiar jest niższy niż 100 nanometrów [1 – 3]. W praktyce, do określenia mianem „nanomateriału” stosuje się kryterium właściwości fizykochemicznych, które mogą ulec zmianie (najczęściej skokowej) podczas redukcji ich wymiarów, niekoniecznie w zakresie nanometrów. Stąd często struktury określane mianem „nanomateriału” charakteryzują się budową literalnie umiejscawiająca je w mezo- bądź mikroskopowej skali, a więc w zakresie od 100 nm do 1 μ m [1].

Należy też pamiętać, że nanomateriały występują w otaczającym nas środowisku od lat w formie białek, lipidów i sacharydów [3, 4], budujących organizmy żywe i tkanki takie jak mięśniowa, nerwowa czy łączna, zbudowane są biopolimerów (rysunek 1) [2].



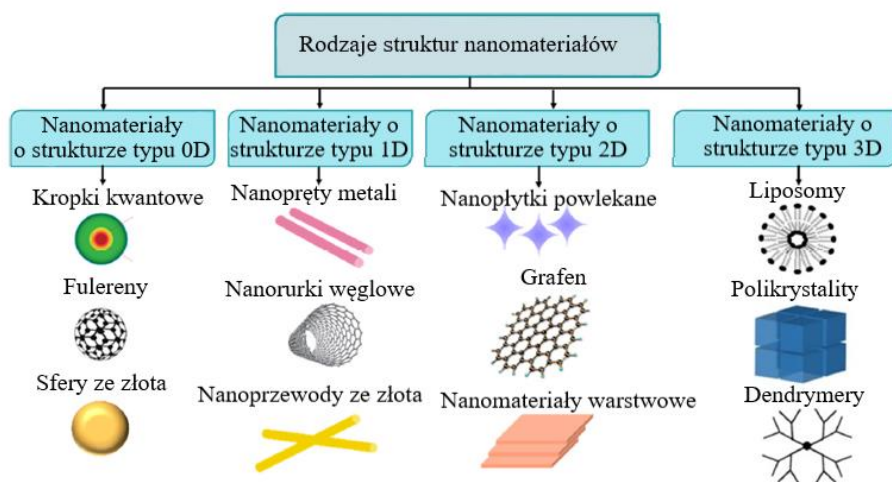
Rysunek 1. Przykłady nanomateriałów budujących ludzki organizm [2]

Pierwsze symptomy szerszego wykorzystania nanotechnologii w materiałoznawstwie, choć nieświadomego, można odnaleźć w czasach starożytnych, kiedy używano nanocząsteczek złota jako barwnika do szkła, aby nadać mu rubinowy kolor [5]. Jedną z dziedzin nauki, dla których nanomateriały są czymś powszechnym jest chemia. Materiały te są rozwijane nie tylko ze względu na sam ich rozmiar, ale również właściwości fizykochemiczne, które potrafią znacząco różnić się od cząstek makroskopowych [4, 5]. Najbardziej rozpowszechnionym przykładem są tzw. nanocząstki srebra, które mają działanie bakteriostatyczne i można je znaleźć w szerokiej gamie produktów zaczynając od dezodorantów a kończąc na materiałach tekstylnych, gdzie srebro w formie makroskopowej nie powoduje żadnego efektu hamującego rozwój tych organizmów [6]. Innymi przykładami szerokiego użycia nanocząsteczek jest tlenek tytanu (TiO_2) oraz cynku (ZnO) używane w farbach i kremach do opalania [7 – 9]. Zmiany spowodowane efektem rozmiaru odnotowano również w stosunku do innych właściwości takich jak przewodnictwo nanocząsteczek metali, które zauważalnie zmienia się wraz ze spadkiem wielkości czy też właściwości optycznych i elektrycznych nieorganicznych materiałów półprzewodnikowych [10]. Także w przypadku wytrzymałości na rozciąganie zaobserwowano nieproporcjonalnie wysoki wzrost tego parametru w strukturach o rozmiarach nanometrycznych, co tłumaczone jest znacznie lepszą efektywnością orientacji włókien polimerowych w tej skali [1]. W źródłach literaturowych, za początek nanotechnologii jako nauki uznaje się datę 29 grudnia 1959 roku, gdy doktor R. Feynman wygłosił prelekcję pt. *“There’s Plenty of Room At the Bottom”* podczas spotkania Amerykańskiego Towarzystwa Fizyków w California Institute of Technology, w której to została przez niego przedstawiona koncepcja wytwarzania nowych materiałów na poziomie cząsteczek i atomów [11]. Jednakże określenie „nanomateriały” zostało użyte dopiero 15 lat później w roku 1974

przez doktora N. Taniguchi z Politechniki Tokijskiej [12]. Dynamiczny rozwój tych materiałów można połączyć bezpośrednio z upowszechnieniem metod do ich analizy i pojawieniem się pierwszych dostępnych komercyjnie mikroskopów elektronowych: skaningowych (SEM) i transmisyjnych (TEM) na początku lat 90 poprzedniego wieku i ich wariacji, co w konsekwencji pozwoliło na ich jeszcze dokładniejsze poznanie.

1.1. Klasyfikacja nanomateriałów

Przez lata powstało wiele sposobów oraz klasyfikacji nanomateriałów opartych na ich źródle pochodzenia czy też właściwościach fizykochemicznych [13, 14]. Obecnie charakteryzuje się je głównie w oparciu o ich konfigurację przestrzenną oraz wymiary [14]. Ze względu na efekt rozmiaru nanomateriały występujące zarówno w przyrodzie naturalnie jak i pochodzenia antropogenicznego występują w wielu układach przestrzennych. Pierwotna klasyfikacja zaproponowana przez Gleiter'a zakładała klasyfikację nanomateriałów ze względu na ich morfologię krystaliczną oraz właściwości chemiczne [15]. Podział ten jednak nie brał pod uwagę pewnych grup materiałów jak np. fulerenów czy nanorurek. Założono w nim usystematyzowanie nanomateriałów w cztery grupy po 3 klasy w każdej [15]. Ze względu na ograniczenia tego systemu oraz dynamiczny rozwój nanomateriałów w roku 2007 V. V. Pokropivny i V. V. Skorokhod zaproponowali nowy system klasyfikacji zawierający wcześniej wykluczone struktury [16]. Przykłady materiałów należących do danego typu struktur przedstawiono na rysunku 2. Pierwszym z nich są struktury zero wymiarowe (**0D**) do których należą nanocząstki i nanoklastry. Struktury te należą do grupy materiałów izotropowych, czyli takich które charakteryzują się jednym wymiarem we wszystkich płaszczyznach i są wobec siebie symetryczne. Występują one powszechnie w przyrodzie w pyłach wulkanicznych, sadzy jak i piaskach. Są to cząstki, które można scharakteryzować ze względu na ich średnicę i znajdują szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Zaczynając od cienkich warstw tlenków i halogenków metali, które są wykorzystywane w metalurgii do wytwarzania powłok o wysokiej odporności na ścieranie poprzez nanocząstki metali służące jako katalizatory reakcji czy dodatki biostatyczne [3, 17]. Innymi przykładami tych struktur są również fulereny czy kropki kwantowe.



Rysunek 2. Rodzaje struktur nanomateriałów ze względu na ich układ przestrzenny [18]

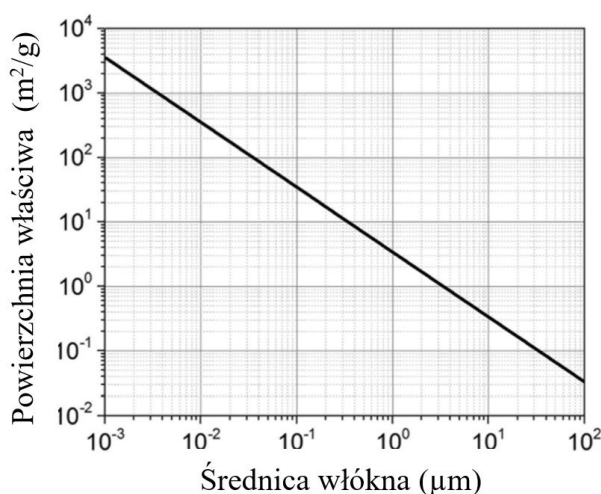
Kolejną grupą są nanowłókna, przewody, rurki i prety należące do struktur jednowymiarowych (**1D**). Są to materiały, w których wymiar (wzdłuż każdej z osi) zawiera się w przedziale od 1 do 100 nm. Do tej grupy należą takie materiały jak np. nanorurki węglowe (CNT), nanowłókna a także nanoprety metaliczne i ceramiczne. Są to struktury często wykorzystywane jako media filtracyjne ze względu na wysoce rozwiniętą powierzchnię właściwą. Z podobnych względów trwają prace nad wykorzystaniem ich w magazynach energii, ze względu na możliwość znaczącego zwiększenia gęstości energetycznej akumulatorów w porównaniu do rozwiązań tradycyjnych.

W przypadku struktur typu dwuwymiarowych (**2D**) dopuszcza się przekroczenie granicy 100 nm wzdłuż jednej z osi struktury. Do tej grupy należą nanowarstwy, nanopłytki a przykładem jest grafen składający się z pojedynczej warstwy atomów węgla w symetrii heksagonalnej. Dzięki takiej budowie posiada on szereg właściwości znacznie odmiennych od pozostałych alotropowych odmian węgla [19]. Zaczynając od wytrzymałości mechanicznej wyższej od stali (grafen – 130 GPa, stal – od 400 do 550 MPa) [20] poprzez bardzo wysoki współczynnik przewodnictwa cieplnego i elektrycznego (grafen od 1600 do 4000 W/m·K, miedź – 401 W/m/K w 20°C) [21, 22], kończąc na wysokiej barierowości wobec gazów.

Ostatnim układem przestrzennym opisywanym w literaturze są struktury trójwymiarowe (**3D**), paradoksalnie klasyfikowane jako odrębny typ, nie spełniając wymogu wymiaru w żadnej płaszczyźnie (>100 nm) [16, 23]. Struktury tego typu to najczęściej układy polikrystaliczne zbudowane z odpowiednio ułożonych podjednostek typu 0D, 1D oraz 2D [15].

Aspektem, który przykuwa uwagę badaczy i jest mocno powiązany ze strukturami nanometrycznymi to powierzchnia właściwa materiału. Jest to powierzchnia danej struktury

przypadająca na jednostkę masy wytworu, określana z uwzględnieniem stopnia jej porowatości (chropowatości). Jasnym jest, że w przypadku zmniejszenia wymiarów danego wytworu makroskopowego (a więc przechodząc ze skali makro do wytworów 3D, 2D czy 1D) większy efektywny udział będą miały nierównomierności powierzchni wynikłe choćby z natury chemicznej budulca (konformacji przestrzennej łańcucha głównego i/lub grup bocznych – często sterycznych), niż samego procesu porowania z wykorzystaniem chemicznych bądź fizycznych środków. Rysunek 3 prezentuje tę zależność na przykładzie wytworów włóknistych.



Rysunek 3. Stosunek średnicy włókien do ich powierzchni właściwej [3]

Zatem zejście do nanoskali w przypadku włókien ma, oprócz oczywistego zwiększenia powierzchni całkowitej takiego wytworu, także dodatkowy benefit. Jest nim zwiększenie powierzchni właściwej samego włókna, co w przypadku procesów prowadzonych tradycyjnymi technikami może napotkać ograniczenia w postaci technologicznej i/lub związanych z powinowactwem fizycznym porofora do materiału porowatego.

2. Metody wytwarzania nanowłókien

Rozwój nanotechnologii a przez to stosowanie wytworzonych tak materiałów w coraz szerszym zakresie jest oczywistym. Powszechnym motorem napędowym jest możliwość pokonanie obecnie istniejących ograniczeń w miniaturyzacji elementów elektronicznych oraz przejście od mikroelektroniki do nanoelektroniki (np. skonstruowanie komputera kwantowego). Zastosowania nanotechnologii w medycynie obejmują: opracowanie skutecznych, szybkich oraz tanich czujników diagnostycznych czy nowych metod leczenia polegających

na stosowaniu leków o zwiększonej przyswajalności (w formie roztworów koloidalnych o precyzyjnie kontrolowanej wielkości cząstek). Nanotechnologia znajduje również coraz szersze zastosowanie w przemyśle chemicznym: katalizatory o zwiększonej wydajności, co bezpośrednio może przyczynić się do ograniczenia szkodliwego wpływu procesów przemysłowych na środowisko. Możliwym jest również implementacja nanomateriałów w formie włóknistych membran filtracyjnych służącym do oczyszczania powietrza, membranowych procesów odnowy wody czy jako układów czujnikowych monitorujących stężenie zanieczyszczeń stosowanych w dziedzinie Inżynierii Środowiska.

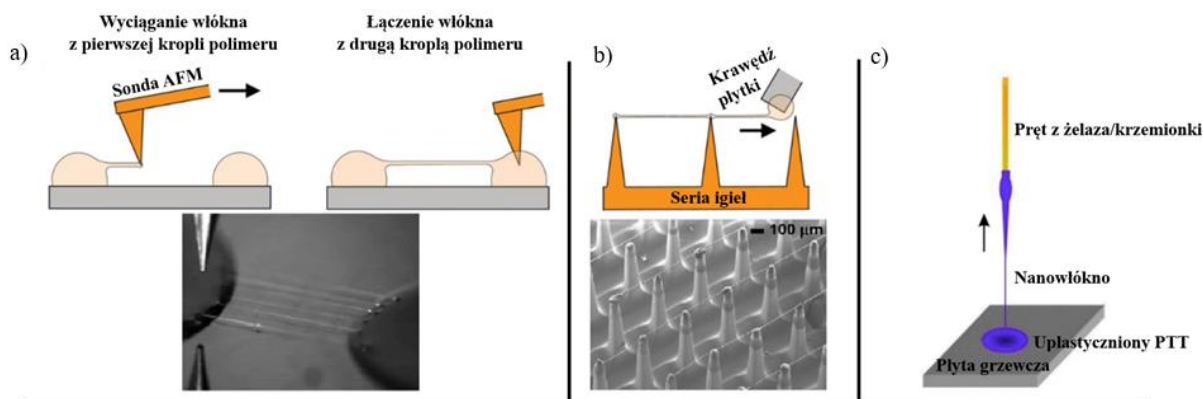
Materiały w skali mikro- oraz nanometrycznej znajdują zastosowanie również w dziedzinie materiałów konstrukcyjnych: wytworzenie nowej generacji materiałów ceramicznych i nanokompozytów, a w dziedzinie materiałów funkcjonalnych: opracowanie lepszych materiałów magnetycznych, (baterii, ogniw paliwowych dla energetyki wodorowej oraz wydajniejszych baterii słonecznych). Stale obserwuje się zwiększanie funduszy przeznaczanych na rozwój nanotechnologii, odnotowuje się również rosnącą liczbę przedsiębiorstw wytwarzających nanostruktury i nanomateriały.

W poniższym rozdziale opisano najpowszechniej używane techniki wykorzystywane do produkcji nanowłókien.

2.1. Bezpośrednie rysowanie

W technice bezpośredniego lub fizycznego rysowania nanowłókna są wyciągane i rysowane z roztworu lub stopu polimerowego [24 – 26]. Do wyciągnięcia włókna najczęściej służą sondy mikroskopu AFM lub sondy wykonanej z wolframu bądź pręty żelazowo-krzemowe [24]. Proces rysowania nanowłókien rozpoczyna się od umieszczenia kropli roztworu polimerowego na szklanej powierzchni i przeciągnięciu przez nią sondy, która wyciąga z niej pojedyncze włókno (rysunek 4A) [24]. Możliwe jest również wykonanie wielu włókien w jednym kroku, poprzez przeciągnięcie płytki o ostrej krawędzi z naniesioną warstwą roztworu polimerowego po serii igieł umieszczonych na podłożu, które są następnie usuwane z nich w formie włókniny (rysunek 4B) [24]. Stop umieszczany jest na płycie grzewczej (rysunek 4C) [26], na której następuje uplastycznienie tworzywa a następnie zanurza się w nim pręt, który porusza się wertykalnie. Wykorzystując tę metodę wytworzono włókna z PMMA, PAM, PTT oraz PVA [24]. Proces mimo swojej prostoty posiada wiele wad. Główną z nich jest niska wydajność w porównaniu do procesu elektroprzędzenia czy wytłaczania, które zostały opisane w następnych podrozdziałach. Kolejną z nich, mocno

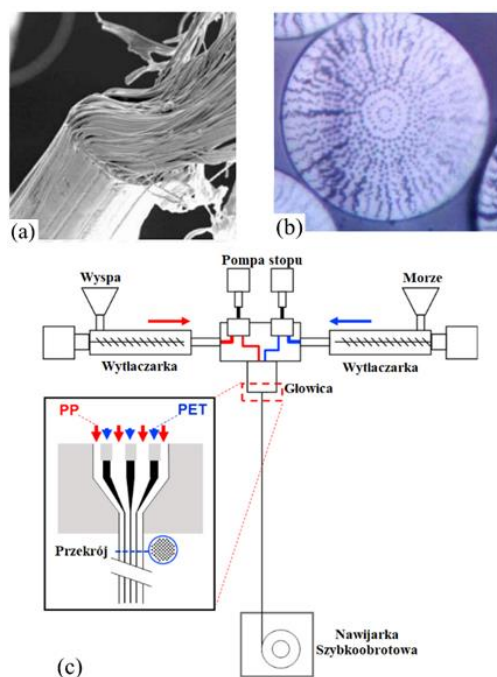
ograniczającą wykorzystanie bezpośredniego rysowania, jest wymóg wysokiej lepkości roztworów lub stopu, w celu wyciągnięcia włókna o odpowiedniej długości bez jego zerwania.



Rysunek 4. Schemat procesu bezpośredniego rysowania: a) za pomocą sondy AFM, b) krawędzi płytki c) igły krzemowo-żelazowej [24, 26]

2.2. Wytłaczanie

Wykorzystanie zmodyfikowanych, konwencjonalnych metod termomechanicznych, takich jak wytłaczanie, również pozwala na wytwarzanie struktur włóknistych w skali nanometrycznej [3, 27]. Jest to możliwe poprzez wytłoczenie filamentu z dwóch, niemieszających się polimerów przez tę samą dyszę. Technika ta pozwala na otrzymanie pięciu różnych geometrii, których przekrój poprzeczny włókna można zakwalifikować jako: rdzeń-osnowa, segmentowy, półksiężyc, sąsiadujące oraz wyspy w morzu (rysunek 5) [28, 29]. W literaturze ta ostatnia jest najczęściej występującą metodą wytwarzania nanowłókien o wysokiej efektywności procesu [27]. Struktury te są wytwarzane na dwa sposoby w zależności od obranej metody przetwórczej. Pierwsza z nich zakłada wytworzenie filamentu w którym zostają zawieszane aglomeraty polimeru (wyspy), z którego mają zostać wykonane nanowłókna a stop polimerowy, który służy za rusztowanie (morze) jest wymywany po procesie rozciągania [30]. Drugą metodą jest współwytłaczanie dwóch polimerów przez głowicę o specjalnej konstrukcji. W obu metodach najważniejszym etapem jest rozciąganie, które formuje strukturę wewnętrzną filamentu do formy nanowłókien. Dodatkowo etap ten powoduje rozciągnięcie i ułożenie łańcuchów polimerowych równolegle do siły rozciągającej, co wpływa pozytywnie na właściwości mechaniczne uzyskanych struktur.

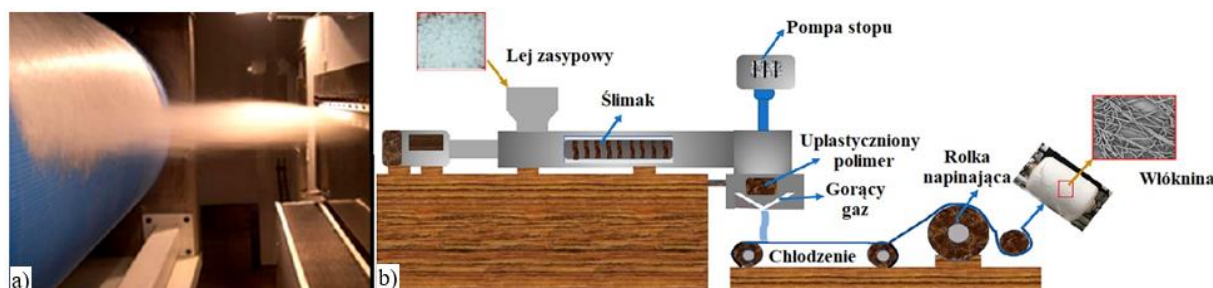


Rysunek 5. Wytłaczanie nanowłókien: a) nanowłókna wyciągane z filamentu, b) przekrój poprzeczny struktury wyspy w morzu, c) schemat wytwarzania włókna typu wyspy w morzu [29, 30]

2.3. Technika pneumotermiczna

Technika pneumotermiczna znana szerzej jako rozdmuchiwanie stopu jest stosunkowo prostą i taną metodą wytwarzania włókien o wysokiej wydajności procesowej. Ze względu na te właściwości jak i łatwość przeskalowania procesu z warunków laboratoryjnych do przemysłowych metoda ta jest szeroko stosowana w przemyśle tekstylnym [27]. Polega ona na ekstruzji tworzywa przez wąską dyszę w otoczeniu gorącego powietrza pod wysokim ciśnieniem, co powoduje jego rozdmuchanie i wyciągnięcie ze stopu polimerowego włókien, które w trakcie procesu ulegają pocienieniu i są odkładane na kolektorze w postaci włókniny [31]. Proces został przedstawiony na poniższym schemacie (rysunek 6). Metoda ta pozwala na uzyskanie włókien o średnicy od 1 do 50 μm . W celu uzyskania takich średnic bardzo ważny jest dobór optymalnych parametrów procesowych: temperatury stopu polimerowego, gazu i jego ciśnienia, które bezpośrednio wpływają na średnicę uzyskiwanych włókien, jak i jakość wyrobu. Struktury wykonane tą metodą są używane szeroko jako media filtracyjne (filtry powietrza, oczyszczania wody lub środki ochrony osobistej) oraz włókniny w rolnictwie [32]. Mimo szerokiego zastosowania metoda ta posiada również wady, takie jak: niejednorodny rozkład średnic wytworzonych włókien, możliwość przetwarzania wyłącznie tworzyw

termoplastycznych o wysokim wskaźniku płynięcia (MFR) oraz stosunkowo duże średnice uzyskiwanych włókien (submikronowe) w porównaniu do innych metod (nanoskala).

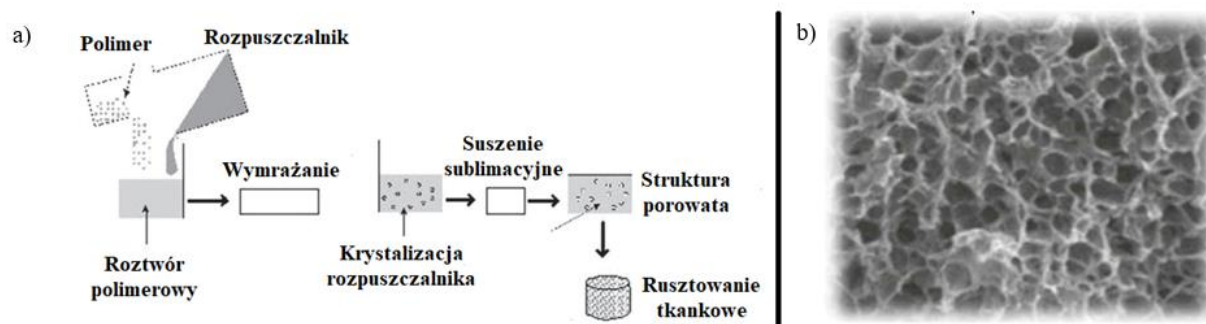


Rysunek 6. Proces pneumatyczny: a) nanoszenie włókniny na kolektor obrotowy; b) schemat procesu [32,33]

2.4. Separacja faz

Separacja faz jest procesem termodynamicznym, który jest szeroko stosowany i pozwala na wytwarzanie włóknistych, wysoce porowatych struktur o charakterze trójwymiarowym (3D), które są stosowane w takich dziedzinach jak medycyna (rusztowania tkankowe) czy inżynieria środowiska (membrany do ciśnieniowych procesów oczyszczania wody). Najczęściej używaną metodą jest tzw. termicznie indukowana separacja faz (ang. Thermally Induced Phase Separation – TIPS), która może zachodzić w układzie: ciało stałe – ciecz lub ciecz – ciecz w zależności od temperatury krystalizacji rozpuszczalnika [34]. Proces ten jest wieloetapowy i rozpoczyna się od rozpuszczenia polimeru w rozpuszczalniku, a następnie jego żelowaniu. Kolejnym krokiem jest ekstrakcja rozpuszczalnika poprzez wymrażanie i suszenie sublimacyjne [25]. Głównym mechanizmem działającym w tym procesie jest różnica we właściwościach fizycznych faz i ich temperatury krystalizacji. Powoduje to wytrącenie rozpuszczalnika w postaci kryształów. Następnie rozpuszczalnik jest usuwany, pozostawiając po sobie pory o kształcie kryształów. Schemat prowadzenia procesu został przedstawiony na rysunku 7.

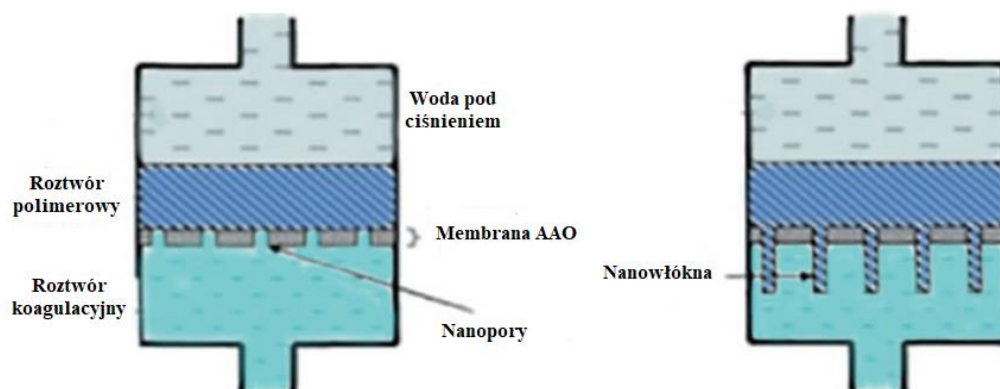
Mimo że metoda jest stosunkowo prosta, nie jest ona szeroko stosowana ze względu na niewielką liczbę polimerów, które można jej poddać. Należą do nich PLA, PLGA, żelatyna czy też PMMA.



Rysunek 7. Schemat przygotowania rusztowania tkankowego za pomocą separacji fazy [35]

2.5. Metoda odwzorowania

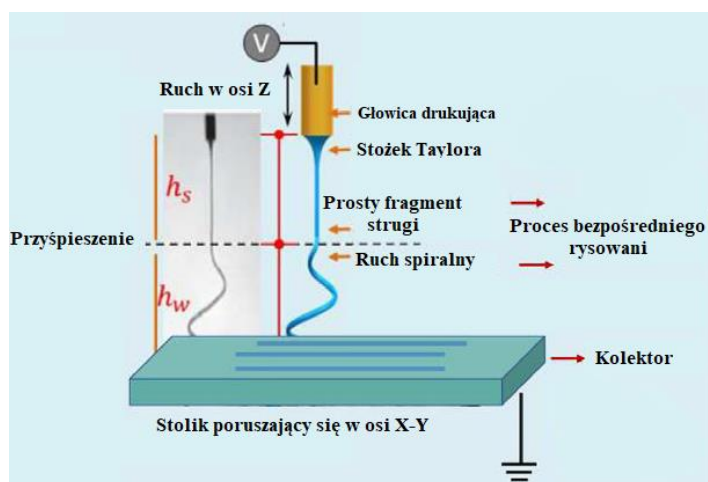
Jest to stosunkowo prosta metoda o dużej wydajności, w której wykorzystywany jest wzornik lub forma do uzyskania nanowłókien. Forma to najczęściej membrana posiadająca na swojej powierzchni znaczną liczbę cylindrycznych porów, które definiują średnicę oraz długość wytwarzanych nanowłókien [36]. Są one najczęściej wykonane z anodowanego tlenku glinu (AAO) lub polimerów i posiadają pory o średnicy od 10 do 2000 nm. Używając tej techniki można wykonać nanostruktury z szerokiej gamy materiałów takich jak: polimery, metale czy ceramika [37]. Pory mogą służyć jako środowisko reakcji wewnątrz których są syntezowane nanowłókna lub jako wzornik [37]. W przypadku roztworów polimerowych membrana jest umieszczana pomiędzy dwoma zbiornikami. W jednym z nich znajduje się roztwór polimerowy, który pod wpływem ciśnienia jest przetaczany przez membranę do drugiej komory, w której znajduje się roztwór koagulacyjny [25] co zostało przedstawione na rysunku 8.



Rysunek 8. Schemat procesu powstawania nanowłókien w metodzie odwzorowania [32]

2.6. Bezpośrednie rysowanie elektro-hydrodynamiczne

Ze względu na postępującą miniaturyzację i zapotrzebowanie na nanomateriały o uporządkowanej geometrii, poszukiwane są coraz nowsze metody ich wytwarzania. Jedną z takich metod jest technika bezpośredniego rysowania elektro-hydrodynamicznego (Electro-Hydrodynamic Direct-Writing EHDDW), która to łączy ze sobą możliwość wytwarzania nanostruktur i kontroli ich końcowej geometrii [38]. Metoda ta oparta jest na tych samych zasadach co elektroprzędzenie z pewnymi zmianami umożliwiającymi wyeliminowanie niestabilności strugi umożliwiając precyzyjne deponowanie włókna na kolektorze [39]. Głównymi różnicami są odległości między dyszą a kolektorem, które oscylują od granicy mikrometrów do 50 milimetrów oraz znacznie niższe natężenie pola elektrycznego. Kolejnym elementem niewystępującym w układzie do elektroprzędzenia umożliwiającym wytwarzanie struktur 2D oraz 3D jest system do poruszania iniektorem (lub kolektorem) w osiach X, Y, Z podobnie jak w drukarkach 3D oraz system obserwacji stożka Taylora i strugi [40]. Schemat procesu rysowania elektro-hydrodynamicznego przedstawiono na poniższym rysunku 9. Obecnie metoda ta jest szeroko stosowana do bezpośredniego drukowania obwodów z tuszy zawierających nanocząstki metali, jednak ze względu na swój potencjał aplikacyjny prowadzone są intensywne prace nad jej implementacją w elektronice ubieralnej jak i medycynie w formie rusztowań tkankowych [41].



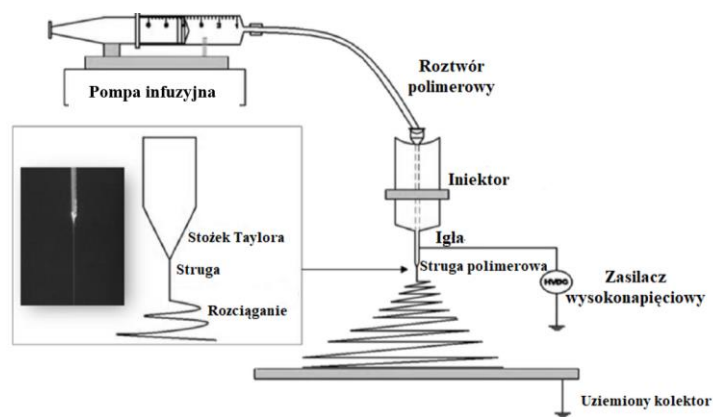
Rysunek 9. Schemat układu do procesu rysowania elektro-hydrodynamicznego (EHDDW) [41]

2.7. Elektroprzędzenie

Elektroprzędzenie należące do technik elektrohydrodynamicznych wraz z elektrosprayem jest jedną z najczęściej wykorzystywanych metod wytwarzania struktur w skali mikro- i nanometrycznej [42–45]. Metoda ta jest wykorzystywana w szerokiej gamie zastosowań, zaczynając od struktur filtracyjnych wykorzystywanych w inżynierii środowiska, których średnice mogą wynosić nawet kilkadziesiąt nanometrów, poprzez rusztowania tkankowe, w których to struktury mogą osiągać wielkość milimetrów. Metoda ta zapewnia wysoką elastyczność pod względem morfologii oraz skali w jakiej ma być użyty dany materiał pozwalając na zaprojektowanie go pod konkretne zastosowanie.

Podstawowy układ do elektroprzędzenia składa się z pompy infuzyjnej, strzykawki z roztworem polimerowym, iniektora zakończonego dyszą, zasilacza wysokonapięciowego prądu stałego (DC) oraz uziemionego kolektora [1–3, 44, 47]. Schemat graficzny układu został przedstawiony na rysunku 10.

Dodatkowym atutem tej techniki jest również możliwość przetwarzania szerokiej gamy tworzywa pochodzenia syntetycznego czy też naturalnego, których morfologia powierzchniowa może być modyfikowana poprzez odpowiedni dobór parametrów procesowych oraz właściwości roztworu polimerowego [1–3, 42, 47]. W porównaniu do pozostałych opisywanych metod wytwarzania nanomateriałów, elektroprzędzenie charakteryzuje się wysokimi wskaźnikami produkcji, co czyni tę technikę idealną do produkcji wielkoskalowej. Wszystkie te cechy sprawiają, że metoda ta znajduje coraz to szersze zastosowanie w różnych dziedzinach nauki jak i przemysłu umożliwiając implementację nanostruktur włóknistych i ich unikalnych właściwości. Główną wadą procesu jest stosowanie rozpuszczalników pochodzenia organicznego (w przypadku elektroprzędzenia z roztworu polimerowego). Częściowo na niekorzyść procesu przemawia również fakt, że jest to proces skomplikowany ze względu na dużą ilość parametrów zmiennych, gdzie zmiana nawet jednego może powodować zmiany w otrzymywanej strukturze (morfologii). Dodatkowo w metodzie tej możliwość orientacji włókien jest mocno ograniczona i nie pozwala na wytwarzanie struktur o wysokim stopniu uporządkowania, a co za tym idzie geometrii przestrzennej tak jak np. w procesie rysowania elektro-hydrodynamicznego [38, 48].



Rysunek 10. Schemat działania układu do procesu elektroprzędzenia [50]

Pierwsze zastrzeżenia patentowe dotyczące procesu elektroprzędzenia (lub też przędzenia elektrostatycznego) pochodzą z roku 1900 i 1902 zostały złożone przez J. F. Cooleya i W. J. Mortona [3]. Rozwój metody i opis zjawisk towarzyszących mu został przedstawiony przez J. Zelena 1914 - 1917, jednak największy rozwój w dziedzinie jest datowany na okres od 1939 do 1944 w którym to A. Formahls dopracował metodę [49, 50]. Należy również wspomnieć o wkładzie G. Taylora, który to opisał matematycznie wpływ pola elektrycznego na deformację kropli do postaci stożka, który jest od tamtej pory nazywany stożkiem Taylora [51]. Po intensywnym okresie rozwoju metoda ta niemalże zniknęła, aby powrócić na przełomie lat 80 i 90 wraz upowszechnieniem się pierwszych mikroskopów elektronowych (SEM, TEM) oraz sił atomowych (AFM) co pozwoliło na intensywny rozwój nanomateriałów, który trwa do dziś.

3. Podstawy fizyczne procesu elektroprzędzenia

Główne założenie procesu elektroprzędzenia opiera się na poddaniu roztworu polimerowego działaniom sił pola elektrycznego. Jest on możliwy tylko w przypadku, gdy istnieje różnica potencjałów między igłą iniektora a uziemionym kolektorem [1–3, 52]. Bardzo ważną rolę odgrywają właściwości roztworu, zarówno fizyczne jak i elektryczne, choć przewodnictwo (na odpowiednio wysokim poziomie) należy uznać za parametr umożliwiający rozpoczęcie procesu. Zjawiska te zostały opisane już w roku 1600 przez angielskiego uczonego W. Gilberta [53]. Zaobserwował on, że przybliżenie naelektryzowanego bursztynu do kropli wody spowodowało jej przyciągnięcie do niego oraz zmianę kształtu do formy stożka. Działanie tych sił opisuje prawo Coulomba:

$$F = \frac{k \times Q_1 \times Q_2}{d^2} \quad (1)$$

Gdzie: Q_1 i Q_2 oznaczają wartość ładunków elektrycznych [C], d to odległość między nimi (w metrach, m), k to stała Kulombowska wynosząca $9,0 \cdot 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2$.

3.1. Pole elektryczne

Jak wspomniano, do prowadzenia procesu elektroprzędzenia wymagane jest wytworzenie pola elektrycznego na odcinku między końcem igły a uziemionym kolektorem, do czego służy zasilacz wysokonapięciowy. Jest to obszar, w którym oddziałują ze sobą ładunki elektryczne zgodnie z prawami Coulomba [2, 54]. W omawianym procesie mowa jest o polu elektrycznym oddziaływującym na ładunki znajdujące się w przestrzeni. Siła oddziaływania może być obliczona z Prawa Lorentza:

$$\vec{F} = q \times \vec{E} \quad (2)$$

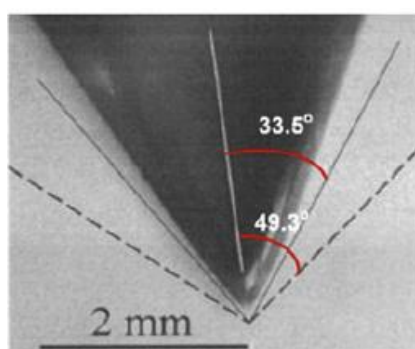
gdzie: \vec{F} to wektor siły (w Niutonach, N), q oznacza ładunek elektryczny (w Coulombach, C), \vec{E} wektor natężenia pola elektrycznego (w woltach na metr, V/m).

Zwieszenie wartości natężenia pola elektrycznego skutkuje polaryzacją kropli znajdującej się na dyszy układu dozującego [55]. Polaryzacja ta występuje osiowo, tzn.: obserwuje się gromadzenie ładunku przy powierzchni granicy międzyfazowej (ciecz – gaz), wprost proporcjonalne do wartości przyłożonego potencjału i w efekcie wytworzonego natężenia pola elektrycznego [1]. Modyfikacja intensywności tych oddziaływań jest powodowana zmianami przyłożonego potencjału elektrycznego. Jego zwiększenie skutkuje gromadzeniem się nadmiarowego ładunku na powierzchni kropli [56]. Jest to wywołane migracją zawartych w roztworze jonów pod wpływem zewnętrznej siły, w tym wypadku pola elektrycznego (F).

3.2. Formowanie stożka Taylora

Formowanie stożka Taylora jest wynikiem działania sił elektrostatycznych i napięcia powierzchniowego roztworu, działających antagonistycznie. W momencie wzrostu natężenia pola elektrycznego, intensywność sił elektrostatycznych działających na powierzchni kropli roztworu wydobywającego się z igły iniektora, następuje przełamanie tej równowagi [1–3, 57, 58]. Gdy tak się stanie, kropla roztworu rozciąga się do postaci charakterystycznego stożka, z końca którego wydobywa się struga polimerowa. Zjawisko to ma miejsce, gdy gęstość

ładunków na powierzchni kropli przekroczy granicę Rayleigha. Jest to wartość wyznaczona teoretycznie przez L. Rayleigha w roku 1882, która to określa maksymalną wartość ładunku jaką może nieść kropla, po przekroczeniu której następuje deformacja do postaci stożka i wyciągnięcie strugi [1, 3]. Odkrycie tej zależności było pierwszym krokiem do rozwoju prac nad procesami elektroprzędzenia i elektroprayu. W źródłach literaturowych idealnie uformowany stożek Taylora jest definiowany przez jego kąt, który powinien wynosić 98.6° lub 49.3° . Odpowiedni dobór parametrów pozwalający na uzyskanie powyższej wartości kąta umożliwia prowadzenie procesu w sposób stabilny, zapewniający jego powtarzalność oraz uzyskanie struktur bez deformacji.



Rysunek 11. Optymalny kształt stożka Taylora [59]

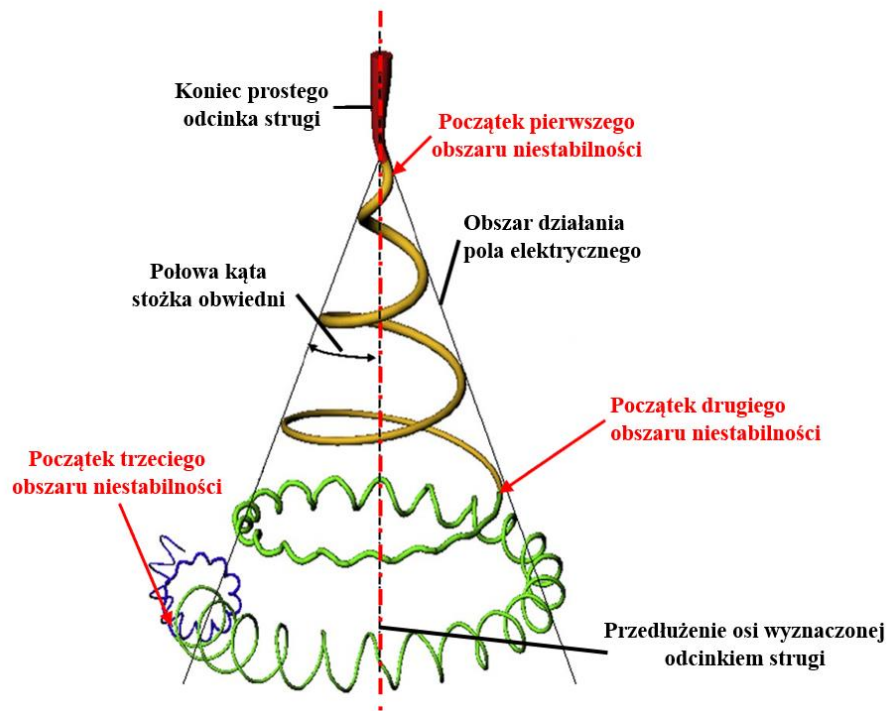
3.3. Zjawiska niestabilności i rozciąganie strugi

Formowanie włókna ze strugi roztworu w procesie elektroprzędzenia można podzielić na 3 etapy: stożek Taylora, obszar niestabilności/rozciągania oraz deponowanie na kolektorze [57, 60]. Zjawiska niestabilności zaczynają działać na strugę polimerową w momencie wyciągnięcia jej ze stożka Taylora [63]. Dla obserwatora etap ten wygląda jakby struga polimerowa była rozbijana na pomniejszych włókna, które ulegają pocienieniu w trakcie procesu, tak również uważano przez wiele lat. Dopiero użycie szybkich kamer wykazało, że założenie to jest błędne [3]. Okazało się, że przedzone włókno jest poddawane zjawiskom niestabilności, które można podzielić na trzy obszary (rysunek 12).

- Pierwszy z nich inicjowany jest przez odchylenie się strugi polimerowej. W tym momencie rozpoczyna się skręcanie włókna wzdłuż osi wyznaczonej przez jego stabilny odcinek (zjawisko odchylenia).
- W kolejnym etapie następuje dalsze odkształcenie strugi względem linii sił pola elektrycznego do postaci przypominającej spirale, zgodnie z regułą prawej dłoni (kciuk

wskazuje zwrot wektora pola elektrycznego, a palce definiują sposób odkształcenia włókna).

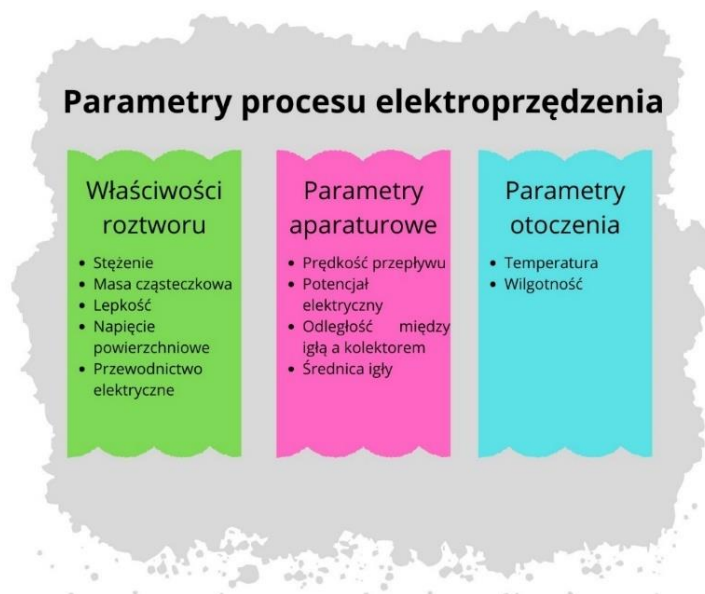
- W ostatnim obszarze struga skręca się coraz bardziej do formy spirali. Zjawiska te powodują ciągłe rozciąganie strugi polimerowej, aż do momentu odparowania rozpuszczalnika lub zdeponowania jej w formie włókien na kolektorze [60–63].



Rysunek 12. Etapy formowania włókien w polu elektrycznym [63]

4. Układ do procesu elektroprzędzenia

Elektroprzędzenie z roztworu jest procesem złożonym, na który wpływ ma wiele czynników związanych z właściwościami roztworu, parametrami aparaturowymi oraz otoczenia (rysunek 13). W celu ich kontroli i dostosowania w zależności od danego materiału można wydzielić poszczególne elementy wchodzące w skład układu do elektroprzędzenia. W skład podstawowego układu wchodzi: pompa infuzyjna, zasilacz wysokiego napięcia, strzykawka, iniektor, igła lub dysza oraz płaski uziemiony kolektor [1–3, 42, 43, 52].



Rysunek 13. Parametry w procesie elektroprzędzenia

Wszystkie z wyżej wymienionych elementów układu mogą bezpośrednio wpływać na otrzymany w procesie produkt. Dlatego największym wyzwaniem jest ich kontrola oraz wzajemna korelacja. W kolejnych podrozdziałach opisany został wpływ każdego z wyżej wymienionych elementów na sam proces jak i samą morfologię końcową wyrobu.

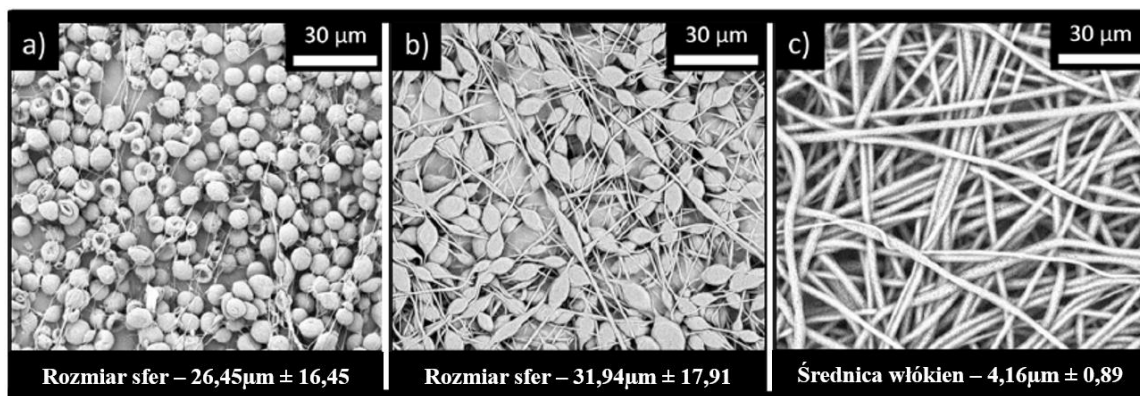
4.1. Właściwości roztworu

4.1.1. Stężenie substancji rozpuszczonej

Ze względu na zakres w jakim stężenie roztworu wpływa na jego właściwości (a przez to na morfologię uzyskiwanych struktur) można przyjąć, że jest to najważniejszy parametr z tej grupy właściwości dla procesu elektroprzędzenia [2, 64, 65]. Zawartość polimeru w roztworze wpływa bezpośrednio na: lepkość, napięcie powierzchniowe oraz przewodnictwo elektryczne roztworu. W literaturze zwykło się opisywać ten parametr jakościowo jako predefiniujący możliwe do uzyskania struktury w zależności od tego, czy stężenie jest zbyt niskie, optymalne lub zbyt wysokie [66]. Przygotowując roztwór, którego stężenie będzie zawierało się w jednej z powyższych kategorii możliwym jest uzyskanie jednej z trzech głównych morfologii. Są to: sfery lub elipsoidy, wrzeciona na włóknie oraz włókna o stałej średnicy [3].

W przypadku roztworów zbyt rozcieńczonych najczęściej spotykaną morfologią są sfery lub elipsoidy. Jest ona powodowana zbyt niską lepkością roztworu, która nie jest w stanie

zrównoważyć sił pola elektrycznego czego efektem jest porywanie roztworu w postaci kropeł, które na drodze między igłą a kolektorem ulegają dalszemu procesowi redukcji średnicy, co jest spowodowane działaniem sił Coulumbowskich na ładunki elektryczne [1, 2]. Efektem końcowym jest rozerwanie kropli na pomniejsze twory sferoidalne, które są następnie deponowane na powierzchni kolektora. Zwiększanie stężenia roztworu polimeru do wartości optymalnej/krytycznej powoduje zmianę morfologii otrzymywanych struktur. Jest to wartość po przekroczeniu, której właściwości roztworu znajdują się w oknie procesowym, gdzie promowane jest powstawanie struktur włóknistych (rysunek 14) [42]. Należy jednak zauważyć, że nie jest ona stała i różni się dla poszczególnych tworzyw. Osiągnięcie wartości krytycznej skutkuje wzrostem lepkości i wzajemnym splataniem łańcuchów polimerowych, co prowadzi do uzyskania włókien o jednorodnej średnicy, bez deformacji w postaci koralu czy wrzecion [15, 67]. Dalsze zatężanie roztworu powyżej tej wartości może skutkować zaburzeniami przepływu roztworu przez igłę spowodowanymi jego zasychaniem na jej końcu. Dodatkowo badania wskazują na wysokie prawdopodobieństwo uzyskania struktur posiadających deformację w postaci włókien ze sferami lub wrzecionami. Wynika to ze zbyt wysokiego stopnia splątania łańcuchów polimerowych, które w procesie elektroprzędzenia ulegają tylko częściowemu rozplątaniu, ponieważ siły na nie działające nie są wystarczające do zmiany ich orientacji [1].



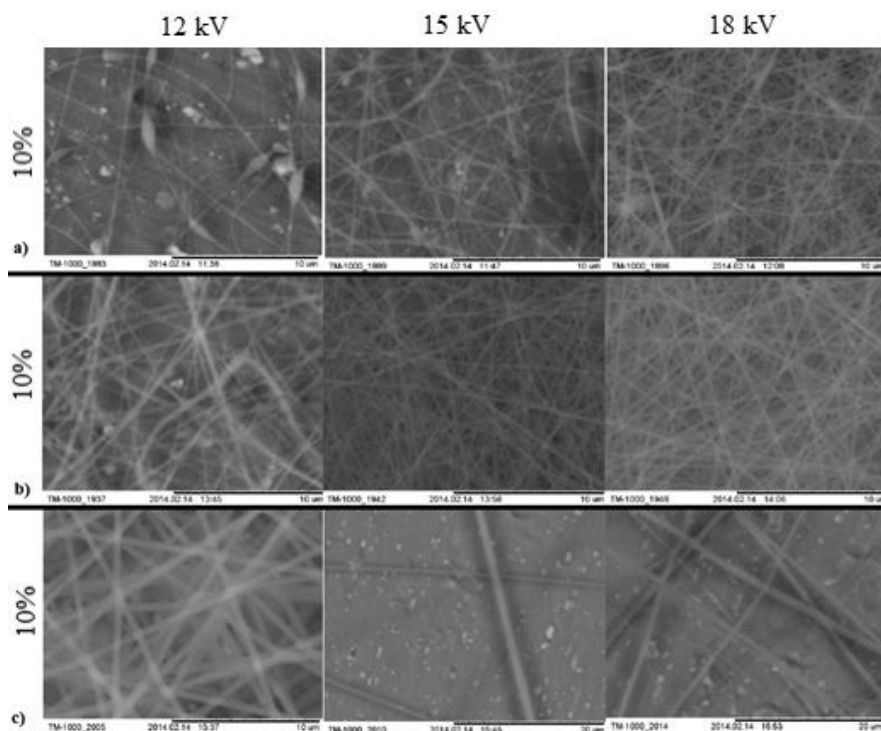
Rysunek 14. Wpływ stężenia na uzyskiwane struktury: a) sfery, b) wrzeciona na włóknie, c) włókna [67]

4.1.2. Masa cząsteczkowa polimeru

Masa cząsteczkowa tworzyw używanych do procesu elektroprzędzenia jest istotna, wpływając znacznie na lepkość roztworu oraz jego napięcie powierzchniowe [1–3]. Wiedza ta jest przydatna jeszcze na poziomie projektowania eksperymentu ze względu na

możliwość wstępnej oceny czy użycie danego polimeru pozwoli na uzyskanie zakładanej struktury. Analogicznie, jak w przypadku stężeń zakresy mas cząsteczkowych można podzielić na niskie, optymalne i wysokie [3]. W zależności od zastosowania oraz zakładanego procesu przetwórczego tworzywa charakteryzują się szerokim zakresem mas cząsteczkowych, które bezpośrednio przekładają się na lepkość. Ten fakt, w połączeniu z różnicami w budowie łańcucha (prosty, rozgałęziony, kopolimer), sprawia, że nie jest możliwym ilościowe określenie zakresu okna przetwórczego a jedynie podanie jakościowych granic [68]. Analiza źródeł literaturowych pozwala na określenie umownej granicy 60 kDa, po przekroczeniu której z używanego polimeru powinno uzyskać się strukturę włóknistą, jednak nie jest to regułą (rysunek 15) [69]. Wykazano, że bardzo ważnym jest stopień splątania poszczególnych łańcuchów polimerowych, który jest wyższy dla polimerów o niższych masach cząsteczkowych co przeważnie jest wynikiem krótszych łańcuchów. Przygotowując roztwory o wysokich stężeniach i odpowiednio dobranych systemach rozpuszczalnikowych jest możliwe wytworzenie włókien o bardzo małych średnicach z polimerów, których masy cząsteczkowe wynosiły od kilku do kilkudziesięciu tysięcy Daltonów, jednak z wysokim prawdopodobieństwem wystąpienia defektów w postaci wrzecion [66].

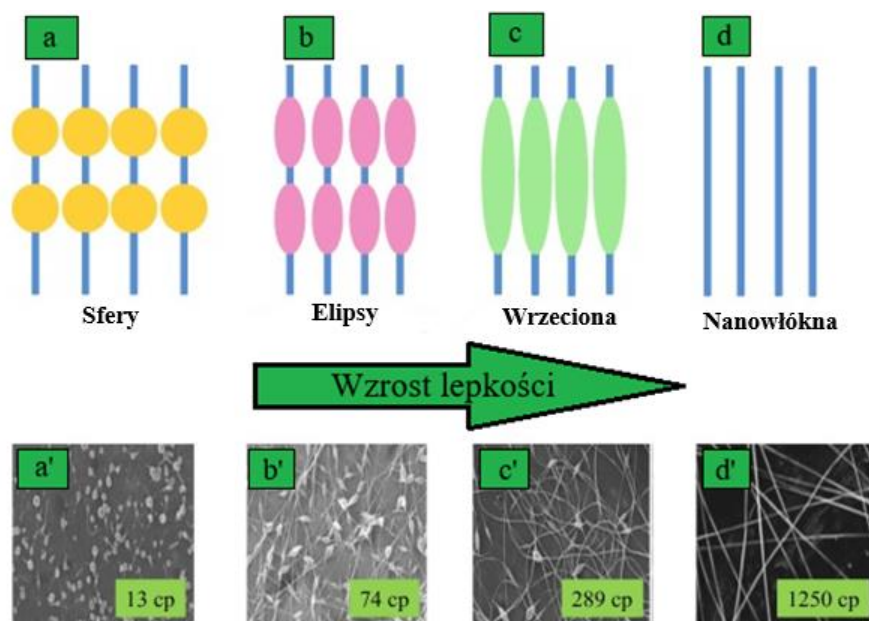
Wpływ masy cząsteczkowej na morfologię wytwarzanych struktur jest doskonale widoczny w przypadku włókien polialkoholu winylowego przedstawionych na rysunku 15. Wytworzono je wykorzystując roztwory o tym samym stężeniu polimeru (10%) ale o różnych masach cząsteczkowych: a) 89,000-98,000 kDa, b) ~125,000 kDa oraz c) 146,000-186,000 kDa. Analiza zdjęć pozwala na stwierdzenie, że wrzeciona występują tylko w serii wytworzonej z PVA o najkrótszych łańcuchach polimerowych (rysunek 15a). Dopiero modyfikacja parametrów procesowych pozwoliła na znaczące ograniczenie deformacji w postaci wrzecion. Dodatkowo widoczna jest również niejednorodność średnic poszczególnych włókien. W kolejnych dwóch seriach (15b i c) wytworzonych z PVA o wyższych masach cząsteczkowych nie odnotowano występowania tworów wrzecionowatych, ale jedynie strukturę włóknistą. Jak można zauważyć, wykorzystanie PVA o masie cząsteczkowej ~125,000 kDa pozwoliło na uzyskanie układu włóknistego o wysokim zagęszczeniu i jednorodnej średnicy włókien. Argumentem przemawiającym za wykorzystywaniem polimerów o wyższych masach są ich korzystne właściwości fizykomechaniczne, wyższa krystaliczność oraz formowanie włókien bez defektów [68].



Rysunek 15. Wpływ masy cząsteczkowej na morfologię elektroprzędzonych włókien: a) 89,000-98,000 kDa, b) ~125,000 kDa, c) 146,000-186,000 kDa [71]

4.1.3. Lepkość roztworu

Bezpośrednim czynnikiem determinującym wartość lepkości roztworu jest miara oddziaływań międzycząsteczkowych polimer – polimer oraz polimer – rozpuszczalnik. To od ich wartości zależą siły kohezji roztworu. Pośrednio zatem, lepkość roztworu polimerowego będzie także determinowana poprzez jego stężenie oraz długość łańcuchów polimerowych [1, 2, 42]. Nastęstwem tego procesu jest wzrost sił lepkości, które utrzymują integralność strugi roztworu nie pozwalając na jej rozerwanie w polu elektrycznym. Gdy lepkość roztworu jest zbyt niska dochodzi do „rozplątania” łańcuchów lub ich fragmentów, czego efektem jest wytworzenie tworów sferycznych lub wrzecionowatych. Należy również zauważyć, że zjawisko to będzie mocno zależne od mas cząsteczkowych przetwarzanych polimerów (im dłuższy łańcuch tym mniejsze prawdopodobieństwo przzerwania ze względu na mniejszą ilość splątań). Wraz ze wzrostem lepkości dochodzi do zmiany w morfologii struktur uzyskiwanych podczas procesu elektroprzędzenia od tworów elipsoidalnych poprzez coraz mocniej rozciągnięte wrzeciona aż do włókien o stałej średnicy (rysunek 16) [42].



Rysunek 16. Wpływ lepkości na morfologię uzyskiwanych struktur [42]

4.1.4. Napięcie powierzchniowe roztworu

W celu rozpoczęcia procesu elektroprzędzenia kropla roztworu rozciągana jest do formy strugi, w wyniku równoważenia wartość napięcia powierzchniowego roztworu polimerowego przez siły pola elektrycznego wytworzone między końcem dyszy a kolektorem [3, 72]. Jest to warunek konieczny do zajścia procesu, w trakcie trwania którego wartość wytworzonego pola elektrycznego może przekraczać kilkukrotnie siły napięcia powierzchniowego. Na parametr ten wpływają głównie oddziaływania pomiędzy cząsteczkami substancji rozpuszczonej. Jest to istotne ze względu na siły wymagane do optymalnego rozciągnięcia łańcuchów polimerowych bez ich przerwania. W przypadku roztworów o niskich wartościach napięcia powierzchniowego może dochodzić do przerwania strugi przez intensywność, z jaką pole elektryczne działa na roztwór i uzyskaniem struktury sferoidalnej [3]. Wykorzystywanie roztworów o wysokim napięciu powierzchniowym może skutkować powstawaniem deformacji w postaci włókien z wrzecionami [2]. Jest to powodowane niewystarczającym natężeniem pola, którego działanie nie jest w stanie rozplątać łańcuchów polimerowych w pewnych obszarach włókna.

Źródła literaturowe wskazują, że zjawisko to może mieć również podłoże w interakcjach między cząsteczkami polimeru i rozpuszczalnika, które nie rozkładają się równomiernie w roztworze, tworząc obszary zawierające wyższe stężenia polimeru niż inne, a co za tym idzie też o wyższej lepkości i napięciu powierzchniowym [1]. Z perspektywy procesowej,

najkorzystniejsze są roztwory o jak najmniejszym możliwym napięciu powierzchniowym, ze względu na niższe wartości potencjału elektrycznego wymaganego do prowadzenia elektroprzędzenia. W celu zmniejszenia napięcia powierzchniowego stosuje się surfaktanty, których właściwości, umożliwiają ich stabilne przetwarzanie [73].

4.1.5. Przewodnictwo elektryczne roztworu

Wytworzenie pola elektrycznego w przestrzeni międzyelektrodowej jest warunkiem koniecznym do rozpoczęcia procesu elektroprzędzenia [1–3, 43, 60]. Jego bieg będzie niezakłócony, jeśli przędzone medium będzie zapewniało odpowiednio wysoka wartość przewodnictwa elektrycznego, nie zaburzając znacznie rozkładu linii sił pola elektrycznego. Do prowadzenia procesu elektroprzędzenia wymagane jest użycie roztworów charakteryzujących się przewodnictwem elektrycznym. Jest to związane z działaniem sił elektrostatycznych na jednoimiennie naładowane cząsteczki, które odpychając się wzajemnie pozwalają na wydłużenie strugi polimerowej do postaci włókna. Im większa ich ilość w roztworze tym większa jest jego gęstość elektryczna, a co za tym idzie efektywność procesu elongacji [74]. Należy jednak zauważyć, że w procesie elektroprzędzenia używane są głównie tworzywa pochodzenia syntetycznego lub naturalnego i rozpuszczalniki organiczne. Tego typu układy nie charakteryzują się wysokim przewodnictwem elektrycznym (oprócz kilku wyjątków), dlatego w celu jego poprawy do roztworów dodawane są najczęściej sole nieorganiczne takie jak np. LiCl, NaCl oraz MgCl₂ [75, 76]. Domieszkowanie roztworów małymi ilościami soli w zakresie od 0,1% do 1% wagowo w stosunku do polimeru pozwala podnieść przewodnictwo elektryczne, czego następstwem jest zmniejszenie średniej średnicy wytwarzanych włókien. Efekt ten jest widoczny w przypadku włókien wytwarzanych z PVP oraz PVDF, w przypadku których dodatek soli pozwolił na zmniejszenie średniej średnicy strukturo o 20% w porównaniu do roztworów nie zawierających ich [75]. Dodatkowo zwiększenie przewodnictwa skutkuje obniżeniem krytycznej wartości natężenia pola wymaganej do prowadzenia procesu.

Natężenie krytyczne to minimalna wartość pola elektrycznego przewyższająca napięcie powierzchniowe roztworu, po przekroczeniu której następuje wyciągnięcie strugi polimerowej ze stożka Taylora [58]. Wartość ta jest przedstawiona poniższym równaniem Taylora:

$$V_C^2 = 4 \frac{H^2}{h^2} \left(\ln \left(\frac{2k}{R} \right) - 1,5 \right) (1,3\pi R\gamma)(0,09) \quad (3)$$

gdzie: H to odległość między końcem dyszy a kolektorem, h oznacza długość prostego odcinka strugi roztworu, R to średnica zewnętrzna igły, γ wartość napięcia powierzchniowego.

Źródła literaturowe wskazują, że w pewnych sytuacjach zwiększenie przewodnictwa poprzez dodatek soli może mieć efekt odwrotny do zamierzonego i może doprowadzić do nadmiernej intensyfikacji procesów odpychania ładunków w strudze polimerowej, zwiększenia średnic włókien a nawet do przebiccia [76,3].

4.2. Parametry urządzenia

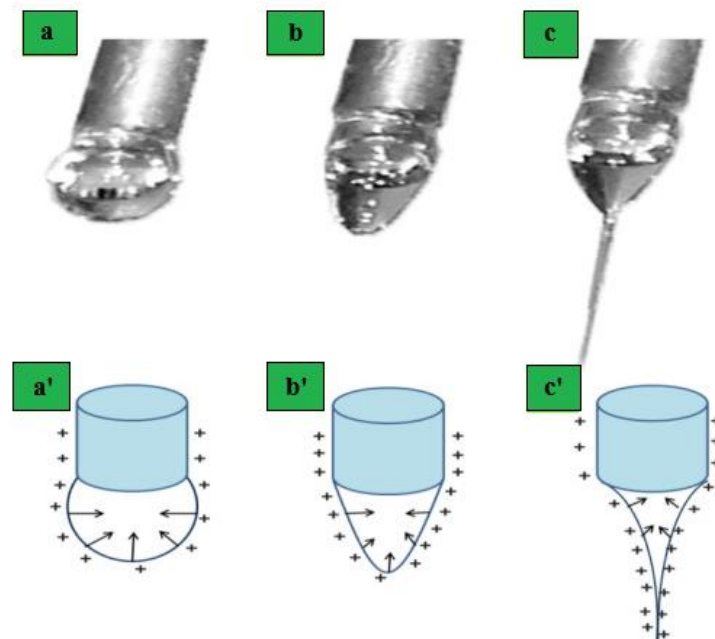
4.2.1. Prędkość przepływu roztworu

Prędkość przepływu jest parametrem definiującym ilość roztworu polimerowego, który zostanie poddany procesowi elektroprzędzenia (strumień objętościowy), a elementem zapewniającym jego utrzymanie jest najczęściej pompa infuzyjna. Aby proces elektroprzędzenia przebiegał stabilnie i powtarzalnie ilość roztworu, która jest dostarczana do iniektora musi kompensować stratę (rozbiór) spowodowany jego porywaniem przez pole elektryczne [2, 3]. Dlatego też dla każdej prędkości przepływu można wyznaczyć taką wartość natężenia pola elektrycznego, przy której będzie możliwe uzyskanie stabilnego stożka Taylora [1]. Zwiększanie prędkości przepływu ponad wartość równowagi może skutkować negatywnym wpływem na proces, jak i otrzymany końcowo produkt. Jednym z negatywnych efektów może być odkładanie roztworu na końcu igły/dyszy w formie kropli, czego skutkiem jest zaburzenie stożka Taylora i kapanie roztworu na wytwarzaną matę [77]. Dodatkowo zwiększona ilość roztworu poddawana działaniu pola elektrycznego może prowadzić do znaczącego zwiększenia średniej średnicy otrzymywanych włókien i ich deformacją [78]. Jest to częściowo spowodowane zwiększoną ilością rozpuszczalnika znajdującego się we włóknie, który potrzebuje więcej czasu na całkowite odparowanie.

4.2.2. Potencjał elektryczny

Przyłożony potencjał elektryczny V , jest siłą motoryczną w procesie elektroprzędzenia oraz definiującym czynnikiem przy formowaniu oraz rozciąganiu strugi polimerowej do formy włókna. Przyłożony potencjał elektryczny rzędu kilku – kilkudziesięciu kV powoduje wytworzenie pola elektrycznego pomiędzy emitorem (dysza – wysoki potencjał), a kolektorem

(odbiór materiału – niski potencjał) oraz po naładowanie powierzchni wyciąganego włókna [1–3, 77, 78]. W momencie, gdy wytworzone pole osiągnie wartość wyższą od napięcia powierzchniowego roztworu polimerowego następuje wyciągnięcie strugi polimerowej z jednoczesnym utworzeniem stożka Taylora na końcu igły (rysunek 17).



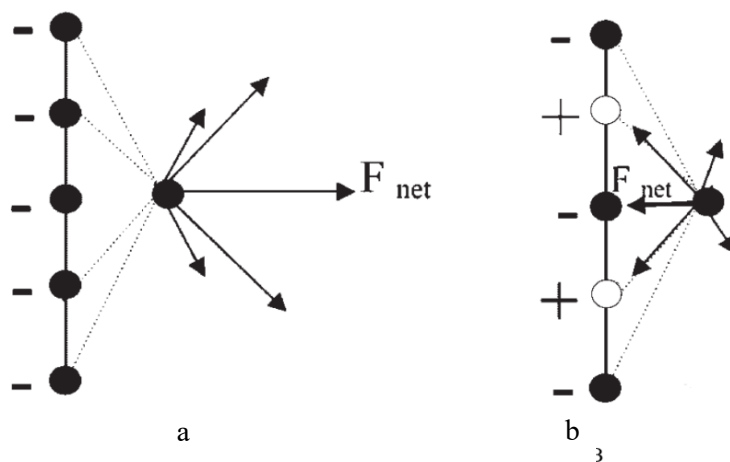
Rysunek 17. Etapy formowania się stożka Taylora [42]

W trakcie procesu na wytwarzane włókno zaczynają oddziaływać siły elektrostatyczne, które powodują jego rozciągnięcie i zmniejszenie średnicy na skutek odpychającego oddziaływania ładunków jednoimiennych [77]. Należy jednak zauważyć, że za wyciągnięcie włókna i siły związane ze zmniejszeniem jego średnicy nie odpowiada jedynie przyłożony potencjał elektryczny. Składają się na nie również inne czynniki, takie jak np. prędkość przepływu roztworu, gęstość ładunków w roztworze czy też odległość między igłą a kolektorem [42, 60]. Z jednej strony wydłużenie drogi między emitorem a kolektorem pozwala na dłuższy czas elongacji włókna oraz odparowania rozpuszczalnika, ale jednocześnie powoduje spadek oddziaływań pola elektrycznego na formujące się włókno, czego następstwem jest obniżenie intensywności procesów niestabilności i rozciągania, co może prowadzić do deformacji uzyskanych struktur [79]. Skrócenie odległości pozwala na intensyfikację tych procesów, ale w takim przypadku istnieje wysokie prawdopodobieństwo, że będą one zbyt wysokie dla formującego się włókna. W obu przypadkach intensywność

oddziaływań pola elektrycznego na włókno może być regulowane poprzez odpowiedni dobór potencjału elektrycznego [2].

Przez tak dużą zależność od innych parametrów i czynników wpływ przyłożonego napięcia na proces elektroprzędzenia jest zagadnieniem złożonym. Z jednej strony wysoki potencjał elektryczny jest wymagany do przeprowadzenia samego procesu, jednak zwiększanie go ponad pewien pułap (zależny od użytego polimeru jak i rozpuszczalnika) może powodować efekt odwrotny do zamierzonego. Maksymalna wartość przyłożonego pola elektrycznego jest zależna od wytrzymałości dielektrycznej materiału (kV/mm), po przekroczeniu której następuje przebicie w atmosferze procesowej [1]. Jednak zwiększanie potencjału do tej granicy powinno skutkować wzrostem zjawiska niestabilności pola i siły wymaganej do zmniejszenia średnicy włókna, co końcowo skutkuje otrzymaniem wyrobu o mniejszej średnicy, jednak nie zawsze tak jest. Źródła literaturowe wskazują, że wysokie wartości przyłożonego napięcia mogą promować powstawanie deformacji struktury włóknistej [66, 77]. Jednym z opisywanych przypadków było uzyskanie włókien na których pojawiają się twory sferoidalne i wrzecionowate, których zagęszczenie wzrastało wraz z wartością przyłożonego napięcia. W przypadku badań innego zespołu zwiększenie przyłożonego potencjału spowodowało zwiększenie średniej średnicy włókna z 2,52 do 5,84 μm [80].

Najczęściej występującym źródłem pola elektrycznego do procesu elektroprzędzenia są zasilacze wysokonapięciowe prądu stałego (DC), znacznie rzadziej używane są zasilacze o napięciu przemiennym (AC) [3, 81]. Źródła literaturowe wskazują na możliwość wytworzenia wysoce uporządkowanych układów włóknistych wykorzystując napięcie przemiennie, bez potrzeby użycia siły zewnętrznej, np. kolektora obrotowego lub przeciw napięcia [81]. Jest to spowodowane oddziaływaniem pola elektrycznego na ładunki ujemne oraz dodatnie znajdujące się w roztworze polimerowym, ze względu na okresowy charakter, w którym wartości chwilowe przyjmują wartości dodatnie i ujemne naprzemiennie, co końcowo wpływa na znaczące zmniejszenie oddziaływań elektrostatycznych między różnoimiennie naładowanymi cząsteczkami, jednocześnie ograniczając zjawiska niestabilności pola elektrycznego (rysunek 18) [81].



Rysunek 18. Bilans sił w elektroprzędzeniu DC (a) i AC (b)[82]

Dodatkowo, w zależności od częstotliwości oraz napięcia prądu następuje jonizacja cząstek gazu wokół elektrody, czego konsekwencją jest powstanie chmury jonowej, która przyciąga przeciwnie naładowane odcinki strugi tworząc wirtualny kolektor [81].

Może to jednak skutkować uzyskaniem włókien o większej wartości średniej średnicy w porównaniu do wytworzonych przy użyciu prądu stałego (DC) [81, 82].

Konsekwencją tego zjawiska jest zmniejszenie lub całkowite zniwelowanie ładunku elektrostatycznego pozostającego na włóknie po procesie elektroprzędzenia oraz znacząco ograniczyć zjawiska niestabilności pola, co przekłada się na uzyskanie włókien o większej grubości i niejednorodnej średnicy [1, 77, 81, 82].

4.2.3. Odległość między igłą a kolektorem

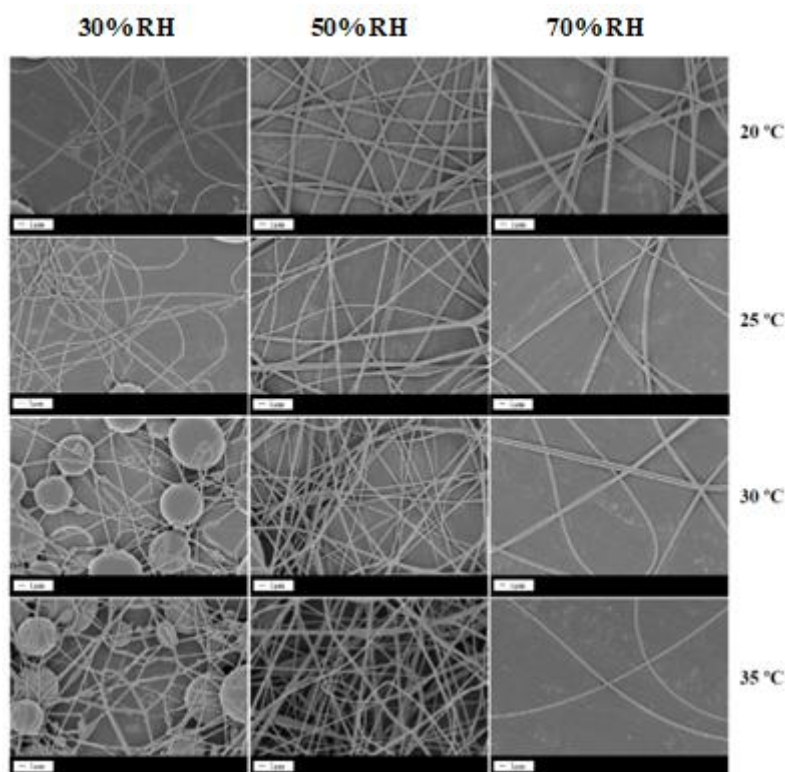
Od przyjętej odległości pomiędzy emitorem a kolektorem, zależy bezpośrednio: intensywność, z jaką pole elektryczne oddziałuje na włókno polimerowe oraz czas elongacji i odparowania rozpuszczalnika [42, 60, 77]. W celu zachowania morfologii włókna należy dobrać odległość tak, aby pozostały w nim rozpuszczalnik zdążył odparować zanim trafi na powierzchnię kolektora. Jednak w zależności od końcowego przeznaczenia wytwarzanych struktur proces może być projektowany w taki sposób, aby włókna trafiające na kolektor pozostawały mokre. Pozwala to na uzyskanie struktur typu „cross-linked”, gdzie w miejscach styku spajają się ze sobą dwa lub więcej pojedynczych włókien. Modyfikacja odległości powoduje również zmianę w intensywności, z jaką pole elektryczne działa na wytwarzane włókna [77]. Zmniejszenie odległości powoduje wzrost intensywności działania pola bez konieczności zmiany

przyłożonego potencjału na zasilaczu, ale jednocześnie skraca czas elongacji czego efektem może być uzyskanie włókien o większej średnicy lub niestąlej morfologii. Według źródeł literaturowych zwiększenie odległości prowadzi do wydłużenia czasu elongacji i odparowania rozpuszczalnika czego, efektem końcowym są włókna o zauważalnie mniejszej średnicy. Należy jednak zauważyć, że manipulacja odległością nie zawsze prowadzi do znacznych zmian w średniej średnicy włókien, co jest spowodowane właściwościami roztworu. Zbyt duże skrócenie lub wydłużenie odległości między igłą a kolektorem skutkuje bardzo podobnymi deformacjami włókien w postaci wrzecion lub sfer, które są efektem działania pola elektrycznego powyżej lub poniżej wartości krytycznej dla danego polimeru [2, 42, 60].

4.3. Parametry otoczenia

4.3.1. Temperatura

Temperatura w procesie elektroprzędzenia jest ważnym parametrem ze względu na dwa aspekty. Pierwszym z nich jest wzrost dynamiki parowania rozpuszczalnika z roztworu, a drugi to zmniejszenie jego lepkości. Wzrost dynamiki jest spowodowany zmianą prężności par mieszaniny gazowej w której odbywa się proces. Ważniejszy okazuje się jednak wpływ temperatury na lepkość roztworów polimerowych [83,84]. Źródła literaturowe wskazują, że prowadzenie procesu w podwyższonej temperaturze skutkuje intensyfikacją procesów rozciągania włókna i otrzymaniem struktur o mniejszej średniej średnicy, co zostało przedstawione na rysunku 19 dla struktur wytworzonych z polietermidu (PEI) [42, 85]. Dodatkowo włókna uzyskane tą metodą charakteryzowały się lepszą orientacją łańcuchów polimerowych, ale również niższym stopniem krystaliczności.



Rysunek 19. Wpływ temperatury i wilgotności na strukturę polietermidu (PEI) [85].

4.3.2. Wilgotność

W przypadku niektórych polimerów opisywanych w literaturze takich jak np.: PSU, PVA czy (poli)kwasy mlekowe (PLA), które zostały rozpuszczone przy pomocy wysoce lotnych rozpuszczalników, udowodniono znaczący wpływ wilgotności na morfologię powierzchniową uzyskanych włókien. Jest to spowodowane budową chemiczną łańcuchów polimerowych i ich powinowactwem do cząsteczek wody. W pracach naukowych [86, 87] wykazano, że wraz ze wzrostem wilgotności powyżej pewnej wartości, na powierzchni włókien zaczynały formować się pory. Zjawisko to jest spowodowane gwałtownym odparowaniem rozpuszczalnika z wyciąganych w polu elektrycznym włókien [87]. Ilość ciepła pobranego z otoczenia podczas odparowania rozpuszczalnika do atmosfery, jest na tyle wysoka, że powoduje to proces kondensacji pary wodnej zawartej w powietrzu na powierzchni włókien lub krzepnięcia na powierzchni włókien. Pozostają one tam do czasu uzyskania przez powierzchnię włókna temperatury otoczenia i powoli odparowują czego efektem są pozostałe po nich pory. Wilgotność wpływa również na dynamikę odparowania rozpuszczalnika. Wykazano, że elektroprzędzenie w warunkach podwyższonej wilgotności może skutkować uzyskaniem włókien o mniejszych średnicach [42, 87]. Jest to spowodowane zmniejszeniem dynamiki odparowania rozpuszczalnika, co prowadziło końcowo do wydłużenia czasu

parowania i dodatkowego rozciągnięcia włókna, zmniejszając jego średnicę. W przypadku prowadzenia procesu w warunkach bardzo niskiej wilgotności, może dochodzić do zatrzymania procesu w wyniku zasychania roztworu na końcu igły lub otrzymania włókien o większych średnicach, przez skrócenie czasu w jakim ulegałyby one rozciąganiu.

5. Zastosowanie nanowłókien

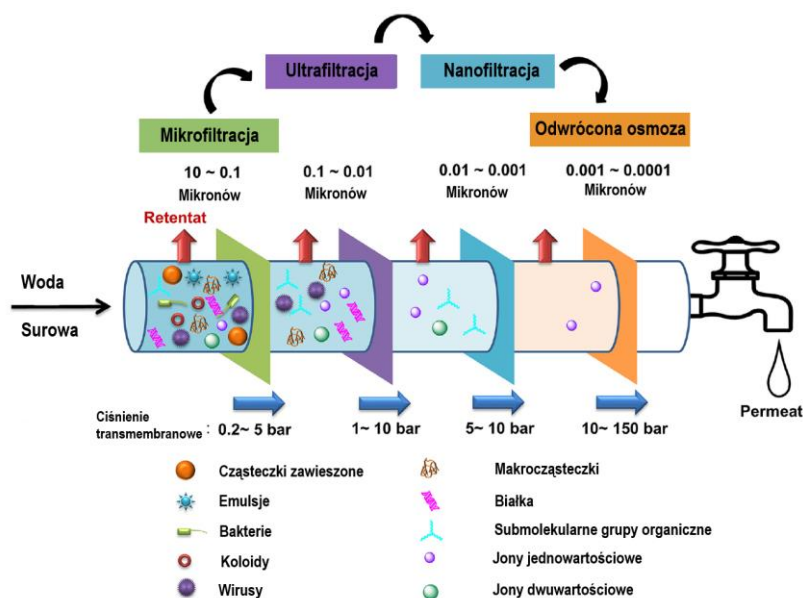
Ze względu na szereg unikalnych właściwości nanomateriały są implementowane w coraz szerszym spektrum zastosowań. Na szczególną uwagę zasługują materiały o strukturze **1D** ze względu na ich uniwersalność oraz potencjał aplikacyjny. Nanorurki, pręty czy włókna coraz częściej z powodzeniem zastępują klasyczne materiały w skali makroskopowej lub pozwalają na polepszenie ich właściwości fizycznych (np. nanokompozyty). Doskonałym przykładem efektywnej kosztowo techniki pozwalającej na implementację nanotechnologii w różnych gałęziach przemysłu jest elektroprzędzenie. Metoda ta przez wiele lat była dopracowywana w warunkach laboratoryjnych, co obecnie pozwala na wytworzenie przy jej użyciu nanowłókien o morfologii dopasowanej do konkretnego zastosowania w skali przemysłowej. Dodatkowo, ze względu na specyfikę procesu oraz możliwość dalszej modyfikacji wytworu jeszcze w jego trakcie lub w późniejszym etapie, pozwala on na uzyskanie materiału „szytego na miarę”.

W tym rozdziale opisano najczęściej występujące metody wykorzystania nanowłókien elektroprzędzonych oraz sposoby ich modyfikacji.

5.1. Procesy oczyszczania wody

Wraz z rosnącą liczbą ludności oraz rozwojem przemysłu wzrasta również zapotrzebowanie na wodę słodką, jednak jej zasoby z roku na rok kurczą się [88, 89]. Działaniami zaradczymi prowadzącymi do ograniczania zużycia dostępnych zasobów wód słodkich są między innymi takie procesy jak: oczyszczanie, odnowa lub odsalanie wody morskiej. Niestety klasyczne metody oczyszczania wody takie jak: sedymentacja, filtracja czy strącanie nie są wystarczające do uzyskania wody o odpowiednich parametrach, czy to do spożycia czy też do części procesów przemysłowych (np. produkcja żywności lub wytwarzanie leków). Grupą procesów zapewniających odpowiedni stopień oczyszczenia wody przy akceptowalnym wydatku energetycznym są procesy membranowe [90]. Procesy te pozwalają na usunięcie zanieczyszczeń o różnym charakterze, zaczynając od cząstek zawieszonych poprzez bakterie

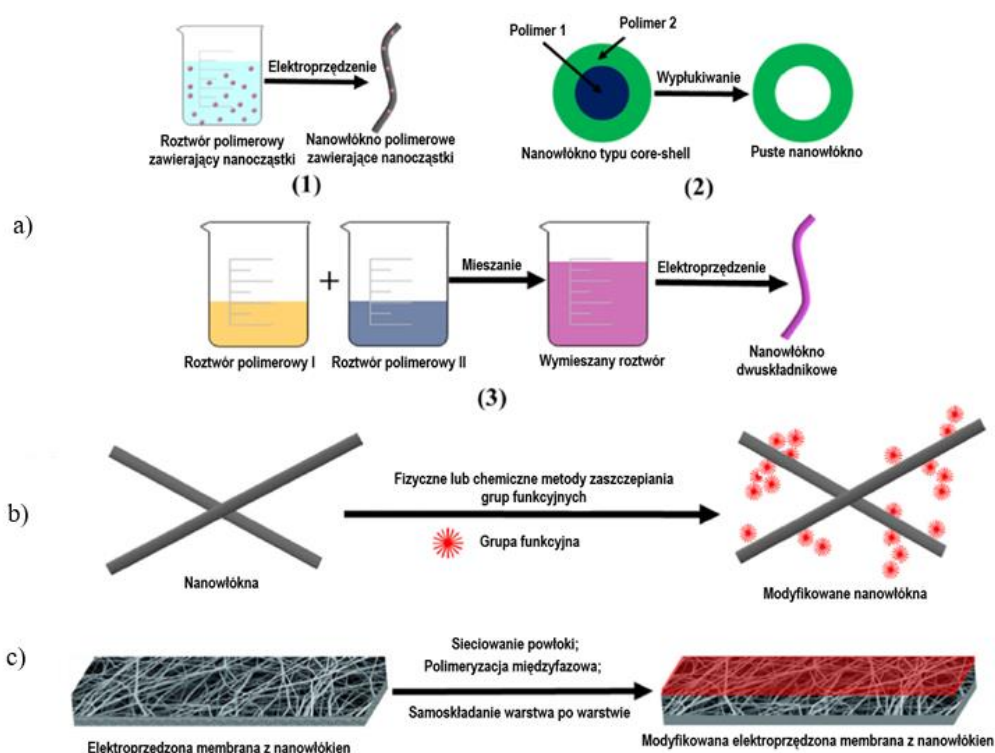
i wirusy, a kończąc na pojedynczych jonach [91]. Podział procesów odnosi się do możliwych do usunięcia zanieczyszczeń, a także ciśnień roboczych charakterystyczny dla każdego z nich. W technikach membranowych możemy wyróżnić procesy jak: mikrofiltracja (MF), ultrafiltracja (UF), nanofiltracja (NF) oraz odwrócona osmoza (RO) [88, 92]. Zakresy ciśnień oraz możliwe do usunięcia zanieczyszczenia zostały przedstawione na poniższym rysunku 20.



Rysunek 20. Zakresy ciśnień oraz usuwane zanieczyszczenia w procesach membranowych [93]

Jak sama nazwa wskazuje do przeprowadzenia tych procesów wymagane są membrany o określonej wielkości porów oraz właściwościach [90]. Obecnie, prace naukowe skupiają się na tematyce wykorzystania filtrów membranowych, wykonanych techniką elektroprzędzenia w procesach oczyszczania lub odnowy wody, oraz ich wysokiej efektywności w porównaniu z membranami klasycznymi wytwarzanymi w procesach: inwersji faz, spiekania, rozciągania czy naświetlania (membrany trekowe) [88]. Główną zaletą tych układów jest ich wysokorozwinięta powierzchnia właściwa oraz możliwość manipulacji morfologią powierzchniową wytwarzanych włókien [89]. Atutem tej metody jest również szeroka gama tworzyw, z których można wykonać struktury włókniste, co pozwala na wytworzenie materiału „szytego na miarę”, w zależności od warunków, w jakich ma być wykorzystywany oraz jakiego typu zanieczyszczenia ma usuwać [90]. Najczęściej spotykanymi układami wykonywanymi przy pomocy tej techniki, są membrany wykonane z tworzyw nie biodegradowalnych takich jak: poliakrylonitryl (PAN), poliamid (PA), polieterosulfon (PES), polieteroeteroketon (PEEK) [88–90]. Istnieją również membrany wyprzędzone z tworzyw biodegradowalnych, jednak

ich wykorzystanie jest marginalne oraz mocno ograniczone (np. rozdzielanie układów emulsyjnych), co jest związane z ich właściwościami fizykomechanicznymi. Sposobem na poprawę ich właściwości jest modyfikacja włókien poprzez zmianę składu roztworu polimerowego używanego w procesie elektroprzędzenia lub działanie procesami fizycznymi, chemicznymi lub kombinacją obu na gotowe włókniny [88, 91, 92]. Najczęściej stosowane metody modyfikacji nanowłókien polimerowych otrzymywanych w procesie elektroprzędzenia przedstawiono na poniższym rysunku 21.



Rysunek 21. Metody modyfikacji elektroprzędzonych membran z nanowłókien: (a) Modyfikacja nanowłókien; (b) Modyfikacja powierzchni nanowłókien, (c) Cienkowarstwowe membrany kompozytowe z nanowłókien [89]

Modyfikacja właściwości włókien poprzez implementację w ich strukturze dodatków lub drugiego polimeru jest rozwiązaniem stosowanym bardzo często ze względu na prostotę tego rozwiązania a także wysoką skuteczność [2, 3]. Jest ona spowodowana wysoko rozwiniętą powierzchnią właściwą, co przekłada się na wzmożone oddziaływania międzyfazowe (ciało stałe – ciecz/gaz). Dodatkowo, w przypadku membran polimerowych bardzo ważnym aspektem jest ich wytrzymałość mechaniczna. Już w roku 1994 wykazano, że dodatek nanorurek węglowych (CNT) pozwolił na znaczące podniesienie sztywności struktur filtracyjnych [94]. Innym przykładem wykorzystania materiałów węglowych w procesach oczyszczania wody jest tlenek grafenu (GO). Dodatek nanoarkuszy GO do włókien

wykonanych z polifluoreku winylidenu (PVDF) znacząco wpłynął na zdolność odsalania wody przez te struktury. Jest to również związane z silnym powinowactwem jonów Na^+ i ich adsorpcją przez tlenek grafenu, co pozwala na osiągnięcie wskaźnika zatrzymania na poziomie 99,9% [89]. Badania wykazały również znaczący wzrost hydrofobowości oraz zwilżalności wyprzędzonych mat. Częstym zabiegiem jest również dodawanie nanocząstek metali, takich jak np. srebra lub złota. Rozwiązanie to pozwala nadać membranom właściwości biostatycznych, co jest zabiegiem stosowanym nie tylko w strukturach membranowych [88, 95].

Inną metodą modyfikacji morfologii nanowłókien jest wytworzenie struktur typu rdzeń – osnowa wykorzystując iniektor współosiowy. Tego typu układ pozwala na wytworzenie włókien z dwóch polimerów, z czego ten płynący kanałem wewnętrznym zostanie wymyty w późniejszym etapie pozostawiając włókno puste w środku. Inną metodą wytwarzania tego rodzaju struktur jest zastąpienie polimeru tworzącego rdzeń olejem mineralnym, który zapobiega zapadaniu się włókna w trakcie procesu [1–3, 38, 42]. Tego rodzaju struktury wytworzone z poliakrylonitrylu w badaniach laboratoryjnych wykazały się wysoką skutecznością w usuwaniu soli (NaCl) wynoszącą $97,7\% \pm 0,6\%$, oraz barwnika indygo karminowego, który nie penetrował przez membranę [99]. Ostatnią metodą modyfikacji nanowłókien jest wytworzenie ich z roztworu będącego mieszaniną dwóch polimerów. Rozwiązanie to jest popularne z kilku względów. Jednym z nich jest fakt, że aby wykorzystać dany polimer w procesie elektroprzędzenia musi on posiadać wystarczającą masę cząsteczkową i polarność, aby mógł zostać poddany elongacji w polu elektrycznym do formy włókna. Implementacja drugiego polimeru o wysokim powinowactwie do tego procesu pozwala z jednej strony na obniżenie kosztów oraz zwiększanie wytrzymałości mechanicznej struktur membranowych wykorzystując jeden z polimerów jako rusztowanie [88, 90, 91]. Przykłady tego typu membran przedstawiono w poniższej tabeli 1 wraz z rodzajem procesów membranowych, w których są wykorzystywane.

Tab. 1 Wybrane przykłady membran wykonanych z roztworów dwóch polimerów

Zastosowane polimery	Proces ciśnieniowy	Zastosowanie
PAN/Chitozan	UF, NF	Filtracja wody [97]
PS/ Cyklodekstryna	NF	Usuwanie związków organicznych [98]
Poliamid/PAN	UF	Oczyszczanie wody [99]
PVA/PAN	UF	Rozdzielanie emulsji [100]

Zmiana właściwości nanowłókien jest również możliwa po ich wytworzeniu. W tym celu stosuje się procesy pozwalające na modyfikację ich powierzchni. Często stosowanym zabiegiem jest modyfikacja plazmą. Rozwiązanie pozwala na zmianę energii powierzchniowej materiału i hydrofobowości, ale nie tylko. Działanie to może również prowadzić do zwiększenia ilości grup polarnych na łańcuchach polimerowych, tworząc miejsca na przyłączenie dodatkowych grup funkcyjnych [38, 88, 90].

Ostatnią możliwością modyfikacji elektroprzędzonych membran do oczyszczania wody, ale nie tylko jest naniesienie cienkiej membrany o charakterze litym. Jest to osobna klasa cienkowarstwowych membran kompozytowych z nanowłókien (TFC) [88]. Ograniczeniem membran o charakterze włóknistym jest wielkość porów mogąca oscylować w przedziale od kilkunastu nanometrów do mikrometrów, przez co ich zdolność usuwania zanieczyszczeń może być niewystarczająca w niektórych przypadkach. Z tego powodu na ich powierzchni umieszcza się cienką, selektywnie działającą membranę o wysokiej porowatości [88].

Dodatkową zaletą tego rozwiązania jest możliwość projektowania każdej warstwy niezależnie i dopasowanie ich do konkretnych zastosowań. Jedną z technik wytwarzania tego typu membran jest wykonanie struktury włóknistej, działającej jako rusztowanie i pokrycie jej powierzchni roztworem monomerów, które są następnie sieciowane [94, 97, 98].

Układy tego typu osiągają znacznie wyższe zdolności rozdzielcze w porównaniu do włóknistych membran elektroprzędzonych. Przykładem takiego rozwiązania jest membrana wykonana z PVA (warstwa selektywna) oraz PAN (warstwa elektroprzędzona), której efektywność w usuwaniu oleju z wody wynosiła 99,5% [101]. W przypadku układów komercyjnych wykorzystywane są membrany wykorzystujące poliamid jako warstwę aktywną oraz PAN jako rusztowanie.

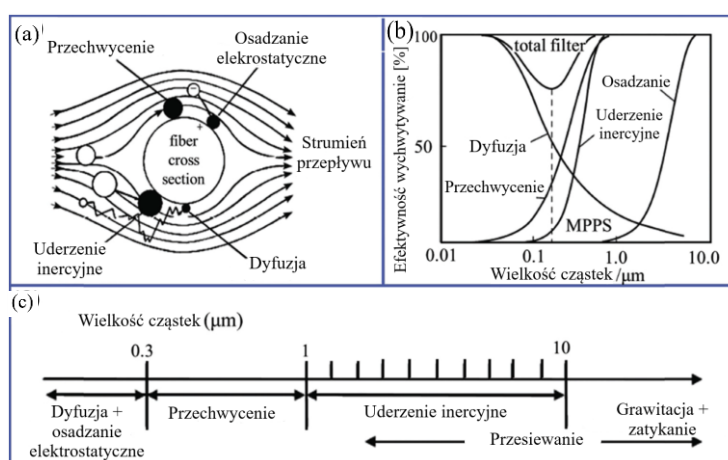
5.2. Procesy oczyszczania powietrza

Wykorzystanie nanowłókien polimerowych wytwarzanych w procesie elektroprzędzenia nie ogranicza się tylko do wykorzystania ich jako struktur filtracyjnych czy membranowych do oczyszczania wody. Badania laboratoryjne wykazały wysoką skuteczność tego typu materiałów filtracyjnych do oczyszczania powietrza [40]. Wysoce rozwinięta powierzchnia, możliwość manipulacji morfologią struktury oraz wykorzystanie oddziaływań elektrostatycznych sprawiły, że materiały te są szeroko rozwijane pod kątem filtracji powietrza i komercjalizowane [38, 102]. Zanieczyszczenie powietrza staje się coraz większym problemem dla człowieka, jak i środowiska naturalnego. Jest on szczególnie odczuwalny

na terenach wysoko zurbanizowanych oraz uprzemysłowionych, co jest związane z tym, że to właśnie te obszary są odpowiedzialne za generowanie większości emisji. Składają się na nie pyły zawieszone, aerozole, LZO oraz różnego rodzaju mikroorganizmy w tym chorobotwórcze [102]. Badania oraz analizy wykazują, że zanieczyszczenia tego rodzaju mogą przyczyniać się do rozwoju wielu chorób oraz wpływać niekorzystnie na układ oddechowy oraz krwionośny [102]. Największym zagrożeniem dla zdrowia są pyły $PM_{2.5}$ ($<2,5 \mu m$), ponieważ posiadają one zdolność penetrowania bezpośrednio do pęcherzyków płucnych. Frakcja ta jest bardzo niebezpieczna ze względu na to, że cząsteczki o tak małej średnicy są trudne do wychwycenia w porównaniu do pyłu PM_{10} ($<10 \mu m$), który może zostać wychwycony jeszcze w obrębie jamy nosowej (w przypadku człowieka) lub przy użyciu konwencjonalnych metod filtracji powietrza [102, 104]. Właśnie dla tego głównym wyzwaniem dla nowo opracowywanych materiałów filtracyjnych jest możliwość efektywnego wychwytywania szerokiego spektrum zanieczyszczeń o jak najmniejszej średnicy cząstek przy jak najniższych oporach przepływu powietrza [102, 105]. Jeśli chodzi o proces filtracji można go podzielić ze względu na stan na stabilny oraz niestabilny [106, 107]. W pierwszym z nich zdolność filtracyjna materiału oraz spadek ciśnienia są stałe i zależą głównie od charakterystyki materiału, wychwytywanych zanieczyszczeń (frakcja), a także od prędkości przepływu powietrza [106]. W przypadku stanu niestabilnego zdolność filtracyjna materiału oraz opór hydrauliczny ulegają zmianie w czasie wraz z ilością wychwyconych zanieczyszczeń na filtrze [103, 104]. Ze względu na ilość zmiennych występujących w drugim z omawianych stanów, do tej pory nie został on opisany dokładnym modelem teoretycznym. Stan stabilny został poznany i opisany znacznie lepiej czego przykładem mogą być mechaniki filtracji zachodzące w jego obrębie [103, 106].

Pierwszą z nich jest przechwycenie. Dochodzi do niego, gdy cząstka znajdująca się w strumieniu powietrza zbliży się do włókna na tyle, aby zetknąć się z jego powierzchnią, gdzie pozostaje ze względu na zachodzące oddziaływania międzycząsteczkowe. Przez przechwycenie najczęściej usuwane są cząsteczki o wielkości od $0,1$ do $1 \mu m$ [103, 104]. Kolejną mechaniką jest uderzenie inercyjne. Cząsteczki przepływające przez strukturę filtracyjną mogą zmieniać swoją trajektorię i poruszać się inaczej niż linie prądu. Dotyczy to głównie cząsteczek o większych masach i średnicach, które to przy dużych prędkościach przepływu mogą zderzać się bezwładnościowo z powierzchnią włókna, pozostając na niej. Mechanizm ten jest bardzo istotny dla cząstek o średnicy większej od $>1 \mu m$ [103, 104].

Wraz ze zmniejszającą się średnicą i masą zanieczyszczeń zbliżającą się do wartości charakterystycznych dla gazów, będą one podlegać coraz bardziej prawom kinetyki gazów, w takich przypadkach mówi się o mechanice dyfuzji [104]. Zgodnie z nim submikronowe ziarna poruszające się z wysokimi prędkościami nie poruszają się zgodnie z liniami przepływu, co jest spowodowane ich ciągłym zderzaniem się ze sobą. Ruchy te są nazywane ruchami Browna, których charakter zwiększa losowość kierunków w jakich mogą przemieszczać się cząstki w strumieniu powietrza przepływającego przez filtr, zwiększając prawdopodobieństwo zderzenia się z powierzchnią włókna. Mechanizm ten jest szczególnie mocno widoczny dla cząstek o średnicach poniżej $0,1 \mu\text{m}$. Przedostatnim mechanizmem jest mechanizm osadzania grawitacyjnego. Siła grawitacji nie ma większego znaczenia przy zjawiskach filtracji zanieczyszczeń o bardzo małych średnicach, ze względu na charakter tego typu oddziaływań [104, 107]. W przypadku filtracji powietrza badania wykazały, że mechanizm ten jest pomijalny dla cząstek których średnica jest mniejsza niż $0,5 \mu\text{m}$. Ostatnim z omawianych w literaturze mechanizmów jest mechanizm osadzania elektrostatycznego [104, 105]. Zakłada on, że cząstki jak i włókna posiadają ładunek elektrostatyczny, dzięki czemu mogą oddziaływać ze sobą na zasadzie cząstka – cząstka i/lub cząstka – włókno. Dzięki tym oddziaływaniom możliwe jest przyciąganie zanieczyszczeń do materiałów filtracyjnych posiadających przeciwny ładunek i osadzanie ich na powierzchni włókien [104, 105]. Mechanizm ten jest bardzo przydatny oraz pożądany, ze względu na możliwość poprawy zdolności filtracyjnych bez zwiększania oporów przepływu powietrza. Na poniższym rysunku 22 przedstawiono mechanizmy filtracji powietrza oraz ich zdolności filtracyjne w zależności od wielkości cząstek.



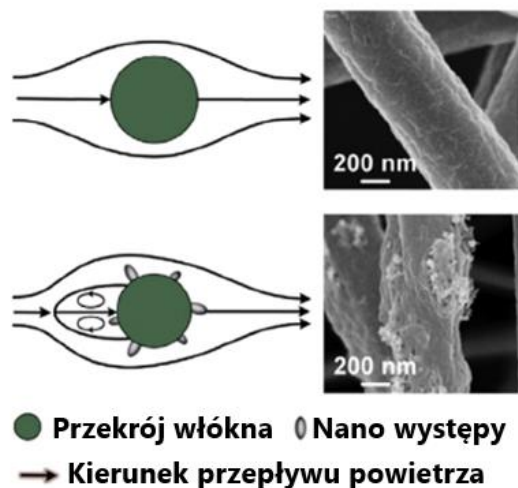
Rysunek 22. a) mechanizm wychwytywania zanieczyszczeń na włóknistych mediach filtracyjnych, b) Wykres efektywności wychwytywania danej mechaniki, c) zakresy wielkości ziarna, na które działa poszczególna mechanika [104]

Jak widać na efektywność procesów filtracji wpływa wiele mechanizmów zależnych głównie od masy oraz średnicy cząstek, które mają zostać usunięte [102, 103]. Należy jednak pamiętać, że każdy materiał posiada granicę, poniżej której przestaje pracować efektywnie. W przypadku materiałów filtracyjnych jest to granica najmniejszego ziarna. Efektywność filtra jest oznaczana przez η i opisuje ją poniższy model Kuwabara [102]:

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

gdzie: η_s oznacza zdolność filtracyjną pojedynczego włókna, α to objętość włókna, a d_f średnia średnica włókien, L oznacza grubość membrany filtracyjnej.

Ze względu na znacząco mniejsze wielkości włókien oraz większą porowatość układów wykonanych przy użyciu techniki elektroprzędzenia w porównaniu z tradycyjnymi włókninami wytwarzanymi np. w procesie rozdmuchu, materiały te są rozwijane pod kątem filtracji powietrza z różnego rodzaju zanieczyszczeń już od lat 80 zeszłego wieku. Wyniki prac wielu zespołów badawczych potwierdzają wysoki potencjał nanowłókien w zastosowaniach filtracyjnych nawet bez modyfikacji ich właściwości. Wykazano, że membrany filtracyjne wykonane z gładkich, nieorientowanych włókien polimerowych osiągają efektywności przewyższające filtry HEPA (99,993% w porównaniu do 99,97%) [108]. Należy również zauważyć, że efektywność procesu filtracji może być różna w zależności od wielkości oraz typu zanieczyszczenia, które ma zostać zatrzymane [102–105]. W tym celu, podobnie jak w przypadku struktur do procesów membranowego oczyszczania wody, włókna również można modyfikować. W przypadku filtracji powietrza głównym celem modyfikacji jest zwiększenie porowatości materiału z jednoczesnym zmniejszeniem oporów przepływu powietrza przez membranę [103]. Badania pokazały, że zwiększenie powierzchni właściwej włókien często prowadziło do znaczącego spadku oporów przepływu w porównaniu do włókien gładkich, co było zjawiskiem pożądanym [104, 107]. Dodatkowym benefitem tego rozwiązania jest zmiana sposobu przepływu powietrza w objętości materiału oraz wokół pojedynczych włókien. Modyfikacje w zależności od ich stopnia mogą powodować zaburzenia przepływu strugi tworząc turbulencje w obrębie włókien zwiększając ich zdolności filtracyjne, co przedstawiono na rysunku 23.



Rysunek 23. Sposób przepływu powietrza wokół włókien gładkich i porowatych [109]

Jeśli jest to możliwe, częstą praktyką jest wykorzystanie charakterystycznej cechy materiałów elektroprzędzonych, którą jest szczytkowy ładunek elektrostatyczny nabywany podczas ich wytwarzania. W zależności od wykorzystywanego polimeru oraz systemu rozpuszczalnikowego, na powierzchni struktur wytwarzanych w procesie elektroprzędzenia mogą pozostawać ładunki elektrostatyczne, które w znaczący sposób mogą poprawiać zdolności filtracyjne tych materiałów poprzez przyciąganie zanieczyszczeń o przeciwnym ładunku [104–112]. Niestety ładunek elektrostatyczny nie jest nabywany na stałe i zanika po pewnym czasie. Modyfikacja włókien poprzez wprowadzenie do nich nanocząstek metali czy struktur węglowych pozwala na wydłużenie czasu zachowania tych ładunków, ale również ich dodatkowe naładowanie poprzez zwiększenie pojemności elektrycznej wyprzędzonych włókien [104].

Jednocześnie tego typu struktury mogą działać wielopłaszczyznowo, oznacza to, że podobnie jak w przypadku struktur membranowych do oczyszczania wody mogą one powodować adsorpcję zanieczyszczeń chemicznych takich jak np. pary rozpuszczalników organicznych czy też powodować nabycie przez strukturę właściwości biostatycznych [38, 102–104, 107].

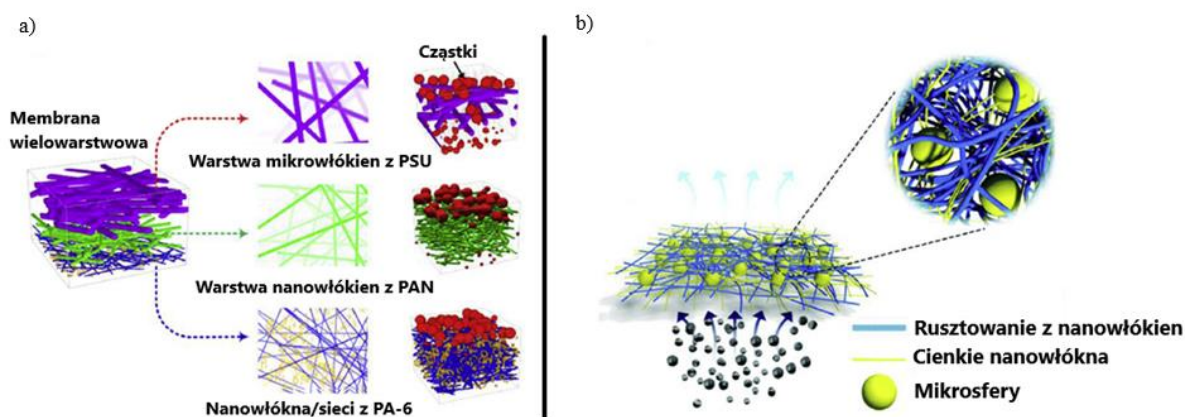
Należy mieć na uwadze, że zmniejszanie średniej średnicy włókien, nawet zmodyfikowanych pod kątem zwiększenia porowatości może mieć negatywny wpływ na proces filtracji [107, 111].

Bezpośrednim skutkiem zmniejszenia wielkości włókien do skali nanometrycznej jest znaczące zagęszczenie struktury membrany filtracyjnej, co wiąże się ze wzrostem oporów przepływu i ciśnienia roboczego wymaganego do przetłoczenia przez nią powietrza [104].

W przypadku procesów membranowych wykorzystywanych do oczyszczania wody zmniejszenie porów pozwala na zwiększenie zdolności rozdzielczej, co bezpośrednio przekłada

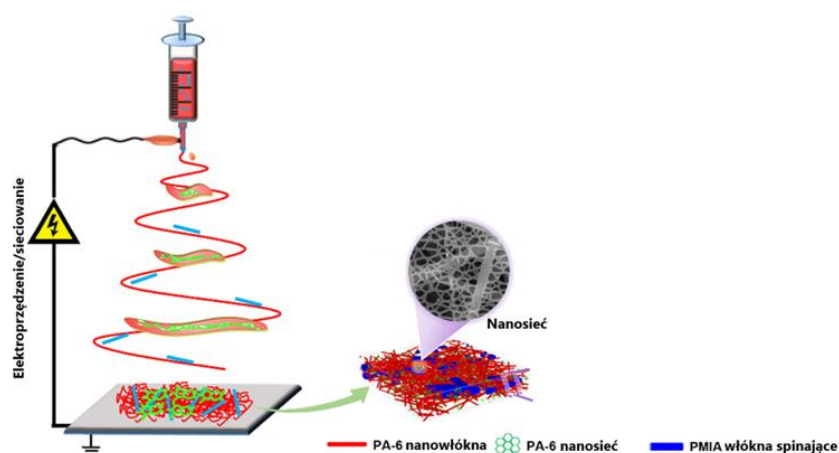
się na efektywność, ale w przypadku mediów o niższych gęstościach nie jest to zjawisko pożądane. Dodatkową wadą układu tego typu są narażone na wzmożone zjawisko foulingu, polegające na odkładaniu się na powierzchniach membrany niepożądanych substancji, zmniejszając tym samym wydajność filtracji, co jest powodowane zatrzymywaniem zanieczyszczeń o bardzo szerokim spektrum średnic [38].

Z tego powodu do filtracji powietrza opracowywane są struktury pozwalające na bardziej swobodny przepływ strugi. Jedną z tych metod jest współprzędzenie włókien złożonych z dwóch lub większej ilości materiałów (struktury kompozytowe lub wielowarstwowe) [105, 107]. Ten rodzaj struktur pozwala na zmniejszenie oporów przepływu z jednoczesną poprawą wytrzymałości mechanicznej układu jako całości. Dzieje się tak, ze względu na wykorzystanie jednego materiału jako rusztowania o większej średniej średnicy włókien, między którymi odkładana jest sieć cieńszych [105, 107]. Przykładem tego typu rozwiązania jest włóknina przędzona z polisulfonu (PSU), poliakrylonitrylu (PAN) oraz nylonu (PA-6). Każdy z użytych materiałów posiadał zdolność zatrzymania innej wielkości granicznej ziarna. Kolejno: PSU >2 μm , PAN >0,5 μm i PA-6 >0,3 μm [113]. Inną metodą zmniejszenia oporów przepływu jest wprowadzenie do struktur filtracyjnych krótkich odcinków włókien o dużej średnicy lub tworów sferoidalnych, które pozwalają na zwiększenie objętości kapilar między włóknami umożliwiając swobodniejszy przepływ powietrza bez pogorszenia zdolności filtracyjnej [105]. Metoda ta nie jest szczególnie rozwijana ze względu na konieczność utrzymywania większych struktur w odpowiedniej ilości, ponieważ ich zbyt duże zagęszczenie mogłoby wpłynąć negatywnie na zdolność filtracyjną materiału [105]. Struktura wnętrza opisanych materiałów została przedstawiona na poniższym rysunku 24.



Rysunek 24. Budowa membran filtracyjnych: a) wielowarstwowe, b) drążone [111, 112]

Stosunkowo nową metodą pozwalającą na wytworzenie struktur o dwóch wielkościach włókien jest elektroprzędzenie nanosieci [108–111]. Jest to wariacja procesu pozwalająca na wykonanie w jednym etapie klasycznej struktury 2D złożonej z nanowłókien oraz sieć przypominającą pajęczynę między nimi. Morfologia ta została wytworzona poprzez odpowiedni dobór materiałów i korelację parametrów procesowych, co skutkowało wyciągnięciem z kropli strugi polimerowej, ale również wydzielaniem mikrokropli pod wpływem sił pola elektrycznego (rysunek 25) [114]. Będąc pod wpływem tych sił nanokrople są poddawane inwersji fazy i przechodzą ze stanu metastabilnego do niestabilnego stanu dwufazowego [114]. Skutkiem tego jest wytworzenie heksagonalnych struktur przypominających drzewo Steintera.



Rysunek 25. Schemat wytwarzania elektroprzędzonych nanosieci [114]

Sieci te charakteryzują się niezwykle małymi średnicami włókien wynoszącymi do 50 nm. Testy wykazały, że materiały tego typu posiadają obiecującą zdolność filtracji zanieczyszczeń o średnicach w zakresie od 300 do 500 nm, która wynosiła 99,995% [114]. Według literatury jednym z głównych czynników promujących powstawanie tego typu struktury jest wysoki potencjał elektryczny zwiększający niestabilność stożka Taylora oraz dodatek środków zwiększających przewodnictwo elektryczne roztworu, takie jak np. NaCl, bromek dodecylotrimetyloamoniowy, CaCl₂ czy KBr [102–104, 114]. Jednocześnie, cały czas trwają prace nad wyprzędzeniem tego typu morfologii z różnych materiałów, jednak jak dotąd udało się wytworzyć je jedynie z takich polimerów jak: poliamid (PA6), poli(izoftalamid m-fenylenu) (PMIA), alkohol poliwinylowy (PVA) czy żelatyny [115–117]. Przykłady wytworzonych struktur filtracyjnych o różnych morfologiach zestawiono w poniższej tabeli 2 wraz z charakteryzującymi je parametrami.

Tab. 2 Przykłady elektroprzędzonych materiałów filtracyjnych wraz z ich parametrami

Typ Struktury	Material	Średnica włókien (nm)	PM (μm)	Prędkość przepływu (cm s^{-1})	Efektywność (%)	Spadek ciśnienia (Pa^{-1})	
Wrzeciona	GO/PAN	90	2,5	5,3	99,97	8	[118]
Porowate	HTCC/PVA	300	2,5	50	86	-	[119]
Porowate	PLLA	2000	0,3	7,8	99,99	100	[120]
Rdzeń-osnowa	PP/PE	13 230	2,5	6,67	97,02	35,14	[121]
Rdzeń-osnowa	MnO ₂ /PE/PP	15 000	2,5	5,33	71,73	6,02	[122]
Nanosieci	N6/PAN	13	0,3	15	99,99	37	[123]
Nanosieci	PU	20	0,3	21,6	99	28	[124]

5.3. Układy czujnikowe

Wiele grup badawczych na całym świecie pracuje nad układami sensorycznymi opartymi na nanowłóknach wytworzonych w procesie elektroprzędzenia [125–128]. Testy wykazują ich wysoki potencjał oraz skuteczność, dzięki wysoce rozwiniętej powierzchni właściwej umożliwiając wykrywanie nawet bardzo małych stężeń substancji w środowisku w porównaniu do swoich makrometrycznych odpowiedników [129, 130]. Układy tego typu są projektowane pod konkretne zastosowania w zależności od mechanizmu ich pracy. Ich zasada działania może być oparta o takie mechanizmy, jak np. przewodnictwo elektryczne, właściwości optyczne, efekt fotoelektryczny czy reakcje enzymatyczne [60, 129]. Sygnał z takiego układu jest następnie mierzony i przetwarzany do formy pozwalającej na jego analizę. Dodatkową zaletą układów opartych na nanowłóknach, oprócz ich czułości jest również szybkość działania oraz ograniczenie aparatury oraz dodatkowych operacji wymaganych do pomiaru zmian danego czynnika. Sensory oparte na włóknistych strukturach elektroprzędzonych składają się najczęściej z dwóch podjednostek [131]. Pierwszą z nich jest jednostka sensoryczna odpowiedzialna za wykrywanie zmian w środowisku lub bodźców, a druga transferowa ma za zadanie zbieranie tej odpowiedzi i jej konwersję do formy sygnału, który można następnie zmierzyć oraz zinterpretować [131, 132]. Najczęściej sensory tego rodzaju wytwarza się przez implementację elementu sensorycznego w strukturę włókien, modyfikację powierzchni lub kombinację obu metod [131, 132].

Drugą metodą jest wykorzystanie włókien jako wzornika w celu wytworzenia takich struktur jak nanorurki lub pręty z materiałów ceramicznych, metali lub węglowych

ze względu na ich wyższą wytrzymałość mechaniczną, odporność chemiczną oraz możliwość pracy w większym zakresie temperatur w porównaniu do materiałów polimerowych [47, 133]. Cały czas trwają intensywne prace nad sensorami mogącymi znaleźć zastosowanie w medycynie, ochronie środowiska, rolnictwie czy jako środki ochrony osobistej [133].

W literaturze można znaleźć wiele przykładów biosensorów, które służyły do pomiaru stężenia produktów przemiany materii, markerów nowotworowych czy enzymów w płynach ustrojowych.

Jednym z nich jest sensor oparty na nanowłóknach wykonanych z PAN, które następnie zostały poddane karbonizacji w temperaturze 2000°C do formy grafitu. Następnie wytworzona włóknina posłużyła za rusztowanie, na którym dwuetapowo syntezowano nanodruły z NiCo_2S_4 , będące jednostką sensoryczną. Sensory wytworzone tą metodą charakteryzowały się wysoką stabilnością oraz zakresem czułości od 0,0005 do 3,571 mM [134].

W przypadku ochrony środowiska, jak i rolnictwa sensory wytworzone za pomocą techniki elektroprzędzenia pozwalają na szybkie wykrycie oraz analizę stężeń zanieczyszczeń w wodzie, powietrzu oraz glebie przez metale ciężkie, substancje chemiczne lub też zagrożenia mikrobiologiczne [130]. Przykładem układu mającego wykrywać obecność metali ciężkich, dokładniej jonów Hg^{2+} jest sensor oparty na elektrodzie z pasty węglowej modyfikowanej polieterosulfonem (PES) oraz kropkach kwantowych kadmowo-tellurowych. Badania wykazały jego wysoką czułość w zakresie od 0,1 do 150 nM oraz najniższe stężenie detekcji 0,02 nM w roztworze. Możliwe jest również mierzenie stężenia zanieczyszczeń nie tylko w formie jonowej, ale również w formie np. pestycydów i insektycydów [135]. W rolnictwie stosowane są biosensory oparte na enzymie acetylocholinoesterazie (AChE), która pozwala na wykrycie organicznych związków fosforu. Zasada działania tego sensora polega na mierzeniu stopnia inhibicji enzymu w obecności związków fosforu, która wzrasta wprost proporcjonalnie do jego stężenia [130]. Biosensory oparte o działanie enzymów posiadają pewną wadę, którą, jest ich częściowe unieczynnienie związane z charakterystyką procesu elektroprzędzenia (wykorzystanie rozpuszczalników organicznych oraz zastosowanie wysokiego napięcia) [136]. Analiza aktywności biologicznej wytworzonych w ten sposób struktur pokazuje, że ich aktywność jest znacząco obniżona. Należy również zauważyć, że aktywność ta nie jest stała i będzie maleć z każdym użyciem (cyklem) [130].

Przedstawione powyżej przykłady pokazują szerokie spektrum zastosowań w których można zastosować sensory oparte na nanowłóknach, jednak cechują się one skomplikowaną budową oraz wysoką specyficnością wykorzystania. W przypadku zastosowania tego typu układów jako osobistych środków ochrony lub indykatora mającego na celu jak najszybsze

poinformowanie ludzi o zagrożeniu wymagają one prostego sposobu wystąpienia zagrożenia. Metoda kolorymetryczna pozwala na jednoznaczne stwierdzenie wystąpienia zagrożenia oraz jego skali poprzez zmianę intensywności barwy wskaźnika, podobnie jak np. papierek lakmusowy bez konieczności szczegółowej analizy odpowiedzi sensora [132]. W tym celu wykorzystano Fluoral-P, którym powlekano nanowłókna z PAN. Przy kontakcie z formaldehydem związek ten tworzy barwny kompleks zmieniający kolor z białego na żółty. W celu pomiaru efektywności badania, porównano wyniki uzyskane dla struktury wykonanej z włókien elektroprzędzonych oraz paska celulozowego. Badania wykazały, że intensywność barwy była znacznie wyższa w przypadku włókniny niż papierowego paska, co można wytłumaczyć wyższą powierzchnią właściwą oraz porowatością włókien [137]. Innym przykładem sensora opartego na kolorymetrii jest układ przygotowany z octanu celulozy oraz kurkumy. Testy laboratoryjne wykazały wysoką selektywność w wykrywaniu jonów metali ciężkich, w szczególności jonów ołowiu Pb^{2+} , których próg detekcji wynosił $20 \mu M$ [138].

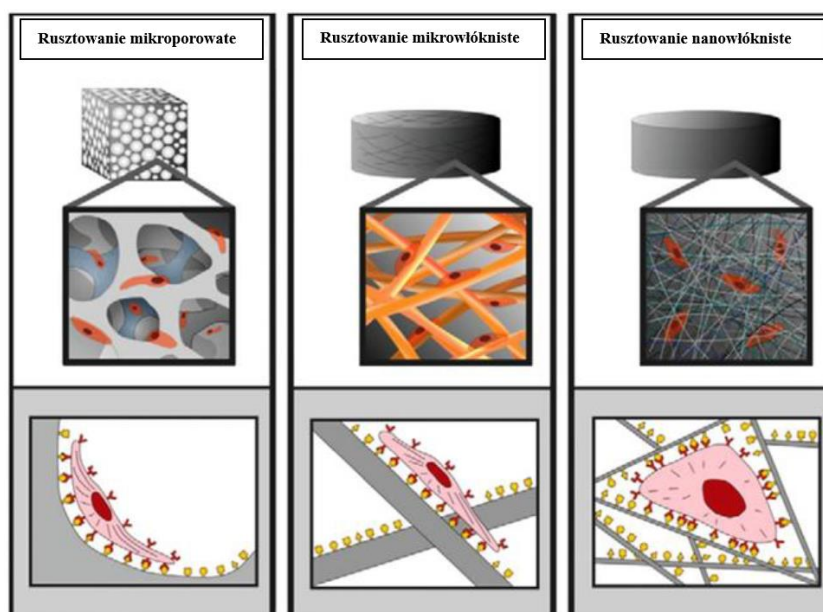
5.4. Rusztowania tkankowe

Od wielu lat rusztowania tkankowe stanowią podstawę medycyny regeneracyjnej oraz hodowli tkankowej w warunkach laboratoryjnych [42, 139]. Do ich wytwarzania są wykorzystywane głównie tworzywa ulegające biodegradacji (PLA, PBS, PCL) oraz polimery pochodzenia naturalnego (chitozan, żelatyna, kolagen). Jest to spowodowane ich wysoką biokompatybilnością oraz zdolnością do bioresorpcji w ludzkim ciele [42, 140]. Dodatkową zaletą jest możliwość wprowadzenia do ich struktury leków, środków przyspieszających wzrost hodowanych komórek czy też środków biostatycznych, których uwalnianie jest rozłożone w czasie pozwalając na stabilną dyspersję w dłuższym okresie [84, 141]. Na przestrzeni dekad powstało wiele metod wytwarzania tego typu struktur, które zostały zestawione na rysunku 26.



Rysunek 26. Najczęściej spotykane metody wytwarzania rusztowań tkankowych

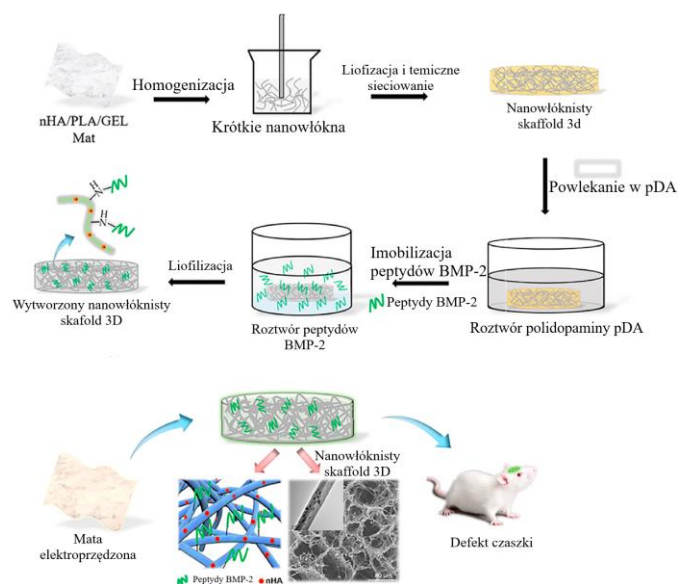
Ze względu na rozwiniętą powierzchnię właściwą, możliwość kontroli porowatości oraz naśladowania struktury tkanek, obecnie główną techniką rozwijaną w celu wytwarzania rusztowań tkankowych jest elektroprzędzenie [42, 139, 141]. Morfologia struktury oraz ich wymiary nie są możliwe do uzyskania w innych metodach wytwarzania rusztowań tkankowych. Jej zaletą jest zwiększona powierzchnia porów oraz włóknisty charakter struktury, w którym następuje hodowla [42, 139, 142]. Pozwala ona na szybsze oraz łatwiejsze interakcje typu komórka – komórka oraz komórka – materiał, co zostało przedstawione na rysunku 27 [142].



Rysunek 27. Różnice w sposobie wzrostu komórek na rusztowaniach: mikroporowatych, mikrowłóknistych oraz nanowłóknistych [142]

Należy jednak zauważyć, że mimo szeregu zalet jakie posiadają rusztowania wytworzone w procesie elektroprzędzenia, posiadają one pewne limitacje. Mimo względnie wyższej porowatości od rusztowań wytwarzanych innymi metodami, nie jest ona dostępna dla rozwijających się komórek, które często są większe od samych porów [143]. Jest to związane ze zbyt dużym zagęszczeniem struktury, przez co nie jest możliwym utylizacja jej całej objętości. W celu przeciwdziałania temu zjawisku podobnie jak w przypadku włókien wytwarzanych do filtracji powietrza, implementowane są struktury hybrydowe i kompozytowe, pozwalające na zwiększenie objętości kapilar między włóknami [143]. Jest to możliwe dzięki wprowadzeniu do rusztowania włókien z wielu materiałów o różnej średnicy i właściwościach, dodatkowo upodabiając je morfologicznie oraz fizykochemicznie do tkanek naturalnych. Rozwiązanie to nie ogranicza się tylko do polimerów, ale również dodatków aktywnych biologicznie. Dodatki te mają kluczowe znaczenie w celu zwiększenia biokompatybilności wyprzędzonego rusztowania, ale również tworzą punkty zaczepienia pozwalające na dołączanie dodatkowych grup funkcyjnych, leków czy peptydów [139, 144].

Przykładem wykorzystania tego typu rozwiązania jest hybrydowe rusztowanie tkankowe wytworzone z polikwasu mlekowego (PLA), montmorylonitu oraz hydrożelu (rysunek 28) [145]. Wytworzona włóknina została poddana procesowi homogenizacji w celu skrócenia włókien, a następnie poddana procesowi liofilizacji i termicznemu sieciowaniu. Suszenie sublimacyjne jest często wykorzystywaną metodą służącą do zwiększania powierzchni już istniejących porów nanowłókien. Tak zmodyfikowana struktura jest poddawana następnie termicznemu sieciowaniu spajając włókna w miejscach, w których się stykają tworząc rusztowanie 3D o znacznie większej grubości w porównaniu do włókniny ściąganej z kolektora. Kolejnymi krokami w celu uzyskania zwiększonej biozgodności jest modyfikacja polidopaminą (PDA) oraz peptydami, które zwiększają biodostępność oraz pozwalają na szybsze gojenie się uszkodzenia [145].



Rysunek 28. Schemat przygotowania i modyfikacji rusztowania tkankowego [145]

Jak widać na powyższym przykładzie proces wytworzenia rusztowania tkankowego jest procesem złożonym i wieloetapowym, na który ma wpływ wiele czynników. Samo wytworzenie struktury i jej charakterystyka jest tylko początkiem całego procesu. Kolejnymi są hodowla komórek, badania nad interakcjami między nimi a materiałem i dopiero w końcowym etapie badania kliniczne i wszczepienie gotowego rusztowania tkankowego. Jak dotąd z powodzeniem elektroprzędzone rusztowania tkankowe zostały wykorzystane w badaniach nad rekonstrukcją kości, nerwów, elementów układu krwionośnego oraz skóry. Przykłady tego typu rozwiązań przedstawiono w tabeli 3

Tab. 3 Przykłady elektroprzędzonych rusztowań tkankowych

Materiał	System	Średnica włókien [nm]	
	rozpuszczalnikowy		
PCL	CHF+ metanol	2-10	[146]
PCL + kolagen	TFE	500	[147]
Kolagen	HFP	180-250	[148]
Żelatyna	TFE	0,29-9,10	[149]
Chityna	HFP	0,16-8,77	[150]
PLA	TFE	568-657	[151]

5.5. Uwalnianie leków

Wraz z rozwojem medycyny i farmacji poszukiwane są nowe formy dostarczania leków. Wiele badań naukowych wykazuje wysoki potencjał aplikacyjny włóknistych struktur elektroprzędzonych jako nośnika związków biologicznie aktywnych [152, 153]. Wiąże się to z rozwiniętą powierzchnią właściwą włóknin pozwalającą na zwiększoną zdolność oddziaływań międzyfazowych pomiędzy materiałem a środowiskiem [154]. Dodatkowym benefitem jest możliwość przetwarzania tą metodą szerokiej gamy tworzyw biodegradowalnych i polimerów pochodzenia naturalnego z jednoczesną implementacją dodatków aktywnych [154]. Rozwiązanie tego rodzaju pozwala na punktowe dostarczenie leków, środków przeciwwzapalnych, bakteriostryków lub innych substancji do tkanek, z jednoczesnym ograniczeniem ich toksyczności [46, 155]. Wiąże się to ze znacznie mniejszymi dawkami substancji aktywnej umieszczonej w strukturze nanowłókien oraz sposobem jej uwalniania w porównaniu do metod tradycyjnych takich jak: tabletki i syropy w formie doustnej lub iniekcji. W przypadku tych metod używane są dawki środków aktywnych większe niż wymagane, co przekłada się na zwiększenie obciążenia organizmu [42]. Jest to spowodowane możliwością rozkładu części substancji w układzie pokarmowym przez soki żołądkowe, a także jej rozproszeniem i oddziaływaniem w całej masie ciała, a nie tylko w punkcie docelowym. Technika elektroprzędzenia pozwala na wprowadzenie leku do struktury na kilka sposobów. Najprostszym z nich jest dodatek substancji do roztworu polimerowego, który będzie przetwarzany. Metoda ta pozwala na stabilne dostarczanie leków nawet przez kilka tygodni [42]. W badaniach klinicznych nanowłókna zawierające norfloksacyne uwalniały ją aż do 3 tygodni zabezpieczając ranę przed zakażeniem przez znacznie dłuższy czas niż w przypadku klasycznego sposobu podawania. Należy jednak zauważyć, że na kinetykę dyfuzji może mieć wpływ wiele czynników. Większość tworzyw oraz polimerów używanych jako nośniki ma charakter hydrofilowy, a leki są rozpuszczalne w wodzie [3]. W tego typu układach często zauważalny jest początkowy wyrzut dodatku do środowiska zaraz po zwilżeniu po czym następuje jego stabilne uwalnianie. Z tego względu bardzo ważnym jest odpowiednie zaprojektowanie nośnika pod kątem zapobiegania temu zjawisku [156]. Innym sposobem wprowadzenia leku jest wytworzenie struktury typu rdzeń–osnowa. W tym przypadku substancja jest umieszczana w rdzeniu włókna (w formie roztworu lub w stopie polimerowym). Jest to bardzo popularna metoda ze względu na możliwość kontrolowania sposobu jej uwalniania poprzez odpowiedni dobór materiału osnowy oraz jej morfologii zewnętrznej (gładka lub porowata) [157]. Badania wykazały, że systemy tego typu pozwalają na kontrolowane uwalnianie leków nawet do kilku miesięcy i nie są ściśle uzależnione od charakteru osnowy.

Kinetyka uwalniania leków z systemów dostarczania jest procesem złożonym i jest zależna od wielu zmiennych takich jak [158]:

- zwilżalność,
- zdolność penetracji wody w głąb struktury,
- rozpuszczalność leku i substancji pomocniczych,
- wypełnienia porów wodą,
- interakcje lek-substancja pomocnicza,
- reakcje chemiczne między lekiem a polimerem.

Ze względu na ilość oraz charakter zmiennych składających się na kinetykę procesu trudno jest stworzyć dokładny model oddający sposób uwalniania leków w warunkach rzeczywistych. Mimo to na przestrzeni lat powstało kilka modeli opisujących te zjawiska, co przynajmniej częściowo pozwala określić potencjał danego systemu ograniczając czas oraz wydatki na jego wytworzenie oraz analizę.

Najczęściej wykorzystywanym modelem uwalniania jest model Peppasa [159] przedstawiony ogólnym równaniem poniżej:

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = kt^{n_D} \quad (5)$$

gdzie: M_{∞} oznacza całkowitą masę substancji w nośniku, k to stała (reakcja pierwszego rzędu), t czas, w którym substancja została uwolniona. Wykładnik n_D jest zależny od geometrii układu oraz sposobu uwalniania leku.

Tab. 4 Wartości wykładnika n_D w zależności od typu morfologii struktury uwalniającej [159]

Cienkie warstwy	Kształt cylindryczny	Kształt sferyczny	Mechanizm uwolnienia
0,5	0,45	0,43	Dyfuzja Ficka
0,5 < n < 1,0	0,45 < n < 1,0	0,43 < n < 0,85	Transport anomalny
1	0,89	0,85	Pęcznienie polimeru

Model ten posiada pewne ograniczenia i założenia ograniczające jego zastosowanie. Z tego względu na jego podstawie powstały inne, takie jak np. model Cooneya oraz Hopfenberga, uwzględniające geometrie nośnika.

Innym dość nowym modelem opartym na teorii uwalniania domieszek ograniczonych desorpcją jest model przedstawiony na równaniu 6. W modelu tym uwalnianie zachodzi w porach nanowłókien na zasadzie desorpcji lub wymywania [3].

$$N_p = \frac{m_{surf}(0)}{m_T(0)} = \frac{m_{surf}(0)}{(m_{surf}(0)+m_{bulk}(0))} \quad (6)$$

gdzie: N_p oznacza tzw. czynnik nanoporowatości, $m_{surf}(0)$ to początkowa zawartość leku znajdująca się na powierzchni włókna, $m_T(0)$ oznacza początkową ilość leku w stopie polimerowym, $m_{bulk}(0)$ to suma $m_{surf}(0)$ i $m_T(0)$

5.6. Zaawansowane materiały przewodzące i nośniki energii

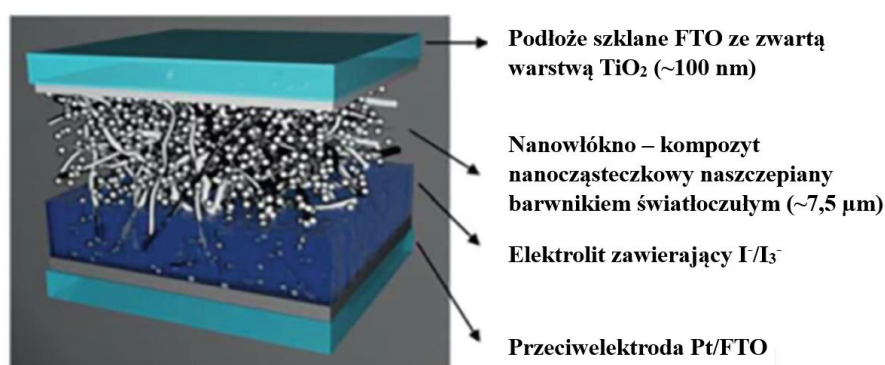
Wraz z rozwojem zaawansowanej elektroniki oraz następujących przemian w energetyce poszukiwane są nowe rozwiązania pozwalające na zwiększenie efektywności elektrycznej nowych urządzeń oraz magazynów energii. W tym celu opracowywane są rozwiązania oparte o struktury wytwarzane w procesie elektroprzędzenia. Jest to związane z wysoce rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz porowatością tych struktur, co bezpośrednio przekłada się na możliwość uzyskania znacznie większych gęstości energetycznych w porównaniu do rozwiązań klasycznych [160]. Obecnie rozwój tego typu rozwiązań skupia się na ich implementacji w takich obszarach jak: akumulatory, superkondensatory, panele fotowoltaiczne oraz magazynowanie wodoru [3, 60, 161].

W przypadku magazynów energii elektrycznej, nanowłókna są wykorzystywane głównie jako alternatywne formy anod oraz katod, ale również w jako stały elektrolit w ogniach typu solid state [60, 161]. Badania wykazały, że rozwiązanie to może znacząco wpływać na efektywność energetyczną ogniów poprzez zwiększenie powierzchni kontaktu między katodą a elektrolitem czego efektem jest skrócony czas transportu jonów, a także zwiększenie maksymalnego prądu rozładowania i gęstości energetycznej ogniwa [59]. Jednocześnie wykazano, że mimo szeregu korzyści nie zostały one okupione zmniejszeniem żywotności, która pozostawała na zadawalającym poziomie nawet po setkach cykli rozładowania.

Innym rozwiązaniem, w którym wykorzystywane są struktury elektroprzędzone to superkondensatory, w których to gęstość energetyczna jest cechą kluczową ze względu na sposób pracy tych elementów [60]. Układy tego typu różnią się od klasycznych kondensatorów znacznie większą pojemnością oraz zakresem prądów rozładowania [160]. Ze względu na sposób magazynowania ładunku superkondensatory dzieli się na dwie grupy [66, 161]. Pierwszą z nich są dwuwarstwowe kondensatory chemiczne (EDLC) z elektrodami węglowymi. Drugim rodzajem są kondensatory pseudopojemnościowe, których sposób działania jest oparty na reakcjach typu redoks na tlenkach metali [161]. Przykładem

zastosowania struktur elektroprzędzonych w tego typu rozwiązaniach jest superkondensator oparty o włókna typu rdzeń – osnowa wykonany z azotanu tytanu (TiN) oraz wanadu (VN). Włókniny te zostały wytworzone poprzez przędzenie $Ti(OBu)_4$ oraz $V(C_5H_7O_2)_3$ zawieszony w poliwinylpirolidonie (PVP), które następnie były poddawane obróbce cieplnej w temperaturze $800^\circ C$ przez godzinę w otoczeniu amoniaku. Badania kondensatora wykonanego tą metodą wykazały znaczący wzrost efektywności jego pracy w porównaniu ze strukturami wykonanymi osobno z azotanu tytanu lub wanadu [162].

Nanowłókna służą nie tylko do poprawy efektywności magazynów energii, ale również jej konwersji. Obecnie trwają prace nad ich implementacją i poprawą efektywności w ogniwach barwnikowych (DSSC), w których głównym elementem są nanowłókna z tlenków metali. Pierwsze konstrukcje tego typu były oparte o nanostruktury tlenku tytanu (TiO_2). Ogniwa barwnikowe są stosunkowo proste i składają się z kilku elementów. Pierwszym z nich jest podstawa wykonana z przewodzącego szkła, na które nanosi się warstwę tlenku metalu (w formie nanowłókien). Następnie warstwę tę naszczepla się barwnikiem światłoczułym, tworząc fotoanodę. Ogniwo zamyka się z drugiej strony katodą mającą właściwości katalityczne (najczęściej platyną), a całość wypełnia się elektrolitem pozwalającym na przeprowadzanie reakcji redoks, pozwalającej na regenerację barwnika. Początkowo efektywność tego typu ogniw była niska w porównaniu do rozwiązań opartych na nanocząstkach (6,17 %), jednak poprzez zwiększenie powierzchni właściwej nanowłókien udało się zwiększyć stopień konwersji energii do 8,8% [163].



Rysunek 29. Schemat budowy ogniwa DSSC opartego o nanowłókna TiO_2 [163]

Struktury elektroprzędzone są również rozwijane pod kątem magazynowania paliw alternatywnych, takich jak wodór oraz ich konwersji w ogniwach paliwowych [3, 60, 163]. Transformacja energetyczna następująca na całym świecie powoduje konieczność rozwijania

bezpiecznych systemów przechowywania wodoru, który przez wielu specjalistów jest nazywany paliwem przyszłości. Struktury te mają obiecujący potencjał ze względu na ich wysoką powierzchnię właściwą, która przekłada się bezpośrednio na potencjał sorpcyjny. Najczęściej wykorzystywanymi mechanizmami magazynowania wodoru są adsorpcja fizyczna, oparta na słabych oddziaływaniach międzycząsteczkowych (van der Waalsa) oraz chemisorpcja, w której to tworzą się silne oddziaływania między adsorbentem a adsorbentem. Przykładem takiego rozwiązania jest struktura magazynująca wykonana z nanowłókien polianiliny (PANI), która charakteryzowała się zdolnością pochłaniania wodoru w ilości ponad 10% wagowych w porównaniu do 0,5% dla formy makroskopowej tego polimeru [164].

Wodór oraz paliwa bogate w niego mogą zostać wykorzystane na kilka sposobów w celu wytworzenia energii. Najprostszym z nich jest ich spalanie, jednak ze względów bezpieczeństwa oraz efektywności wykorzystywane są głównie ogniwa paliwowe do wytwarzania energii elektrycznej. Głównym elementem ogniwa paliwowych z membraną do wymiany protonów jest katalizator wykonany z platyny, który jest elementem znacząco obniżającym rentowność tego typu rozwiązania ze względu na wysoki koszt [3]. Prace wielu zespołów [165 – 167] skupiają się nad zastąpieniem tego metalu lub minimalizacją jego masy z zachowaniem lub poprawą efektywności procesu konwersji. Efekt ten uzyskano poprzez syntezę nanodrutów platynowo – rutenowych (PtRu) oraz platynowo – rodowych (PtRh) z nanowłókien elektroprzędzonych, które charakteryzowały się wyższymi sprawnościami w porównaniu do komercyjnie dostępnych katalizatorów w formie nanocząstek [168].

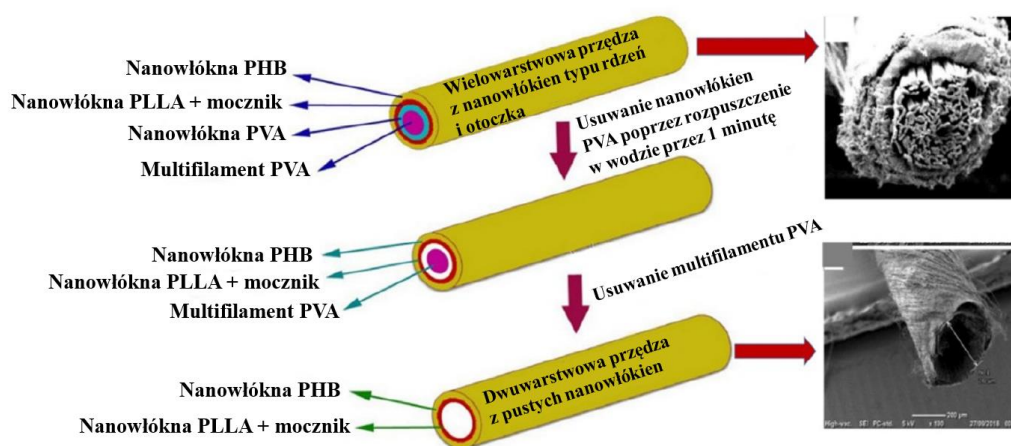
5.7. Rolnictwo

Rozwój cywilizacji oraz wzrost globalnej liczby ludności, wymusza ciągły rozwój technik agrarnych w celu zapewnienia wystarczającej produkcji rolnej w postaci żywności oraz innych produktów rolnych. Obecnie jest to coraz trudniejsze ze względu na zachodzące zmiany klimatyczne, powodujące susze lub inne ekstremalne zjawiska pogodowe, tj. powodzie czy gradobicia mogące doszczętnie lub częściowo niszczyć uprawy na danym obszarze. Dodatkowo, efektem tych zmian jest migracja gatunków inwazyjnych mogących znacząco wpływać na wielkość plonów poprzez ich zniszczenie. W skali globalnej znacznie bardziej niebezpiecznym zjawiskiem jest nieodpowiedzialna działalność człowieka. Monokultura, nadużywanie nawozów sztucznych oraz środków ochrony roślin w postaci insektycydów

oraz herbicydów powodują nadmierne wyjałowienie oraz skażenie gleb przewidzianych pod produkcję rolną, czego efektem jest obniżenie plonów oraz zmniejszenie dostępnego pod uprawę areału. Należy również zauważyć, że zabiegi te wpływają negatywnie także na środowisko naturalne powodując wymieranie na tych obszarach populacji zwierząt oraz roślin, ale również skażenie wód gruntowych oraz cieków powierzchniowych, do których przedostają się nawozy oraz pestycydy.

Jednym ze sposobów przeciwdziałania przynajmniej części z wyżej opisanych zagrożeń jest wykorzystanie nowych technologii. Coraz częściej słyzy się o unowocześnieniu rolnictwa poprzez implementację automatyki, robotyki czy infrastruktury pozwalającej na zmniejszenie śladu węglowego generowanego przez tę gałąź przemysłu poprzez transformację oraz odzysk substancji chemicznych oraz wody. Wszystkie te zabiegi wchodzą w zakres tzw. Rolnictwa 4.0, które ma na celu sprawić, że gospodarka rolna stanie się bardziej efektywna oraz zrównowazona przybliżając ją do neutralności klimatycznej [169]. W tym celu wykorzystywana jest również nanotechnologia pozwalająca na kontrolę pewnych procesów w niespotykanej do tej pory skali, nanoskali. W tej roli doskonale odnajduję się elektroprzędzenie, które znalazło szerokie zastosowanie w wielu aspektach [130, 170]. Najczęstszym wykorzystaniem tego procesu w rolnictwie jest enkapsulacja szerokiego spektrum substancji pozwalających na zwiększanie plonów czy też zabezpieczenie upraw [130]. Przykładem takiego rozwiązania są włókniny zawierające w swojej strukturze środki ochrony roślin, czy też feromony owadów, co dodatkowo pozwala ograniczyć podaż środków szkodliwych. Podobnie jak w przypadku systemów uwalniania leków, substancja aktywna może być umieszczona bezpośrednio w matrycy polimerowej lub też występować w rdzeniu włókna (rdzeń – osnowa), w zależności od wybranego systemu dyfuzji [171]. Rozwiązanie to pozwala w znacznym stopniu ograniczyć ilość zużywanych środków szkodliwych poprzez ich punktowe dostarczenie tam, gdzie są najbardziej potrzebne w znacznie mniejszej ilości, która jest uwalniana w wydłużonym czasie [130, 171]. Jednocześnie włóknina tego typu może zabezpieczać uprawy dwutorowo poprzez substancję aktywną, ale również fizycznie ograniczając parowanie wody. Efektywność tego rozwiązania została potwierdzona czego efektem jest patent, w którym opisano metodę wytwarzania nanowłóknin zawierających feromony odstraszające owady, ale również mobilnego aparatu do elektroprzędzenia wykorzystującego rośliny lub glebę jako kolektor [172]. Dodatkowym benefitem tego rozwiązania jest fakt, że główną grupą materiałów wykorzystywanych do tego zastosowania są tworzywa biodegradowalne oraz polimery naturalne, co prowadzi do zmniejszenia śladu węglowego danych upraw. Ten sam mechanizm uwalniania jest również używany w przypadku

nawozów. Stopniowe uwalnianie nawozów zamkniętych w strukturze nanowłókien jest rozwiązaniem pozwalającym zminimalizować ich wpływ na środowisko poprzez zmniejszenie wielkości dawki. W przypadku nawożenia pól klasycznymi metodami używane są znacznie większe ilości środków poprawiających wzrost roślin, co może powodować przenawożenie gleby oraz eutrofizację okolicznych zbiorników wodnych, ale również przenoszenie ich poprzez ciekłe wodne. Enkapsulacja nawozów pozwala na ich stopniowe uwalnianie, jednak należy mieć na uwadze fakt, że w przypadku materiałów hydrofilowych może wystąpić wyrzut substancji aktywnej w wilgotnym środowisku [171]. Przykładem rozwiązania mającego na celu przeciwdziałanie temu zjawisku jest wytwarzanie struktur typu rdzeń – osnowa oraz wielomateriałowych struktur wielowarstwowych, których degradacja następuje w różnych czasach. Rozwiązania tego typu były przedmiotem badań nad uwalnianiem mocznika w wydłużonym czasie [173]. W tym celu przygotowano nanowłókna powlekane nawozem oraz umieszczonym w stopie polimerowym otoczonym dwoma lub trzema warstwami. Analiza wyników wykazała, że włókna wielowarstwowe charakteryzowały się obniżonym wskaźnikiem dyfuzji środka aktywnego do środowiska w stosunku do włókien powlekanych, przeciwdziałając całkowitemu wyrzutowi nawozu w krótkim czasie. Budowa włókien została przedstawiona na poniższym rysunku 30.



Rysunek 30. Schemat budowy nanowłókien typu rdzeń-osnowa zawierających mocznik [173]

Aplikacja nanowłókien elektroprzędzonych nie ogranicza się tylko do zastosowań w ramach pól uprawnych, ale również do nasion oraz roślin. Wiele zespołów badawczych prowadzi badania nad aplikacją nanowłókien bezpośrednio na powierzchni nasion oraz roślin [174, 175]. Rozwiązanie to pozwala na zabezpieczenie upraw przed mikroorganizmami takimi jak np. grzyby (pleśń) poprzez implementację środków biostatycznych, ale również skrócenie

czasu wegetacji, czego efektem końcowym jest zwiększenie uzyskanych plonów [130]. Należy również zauważyć, że podczas degradacji tworzyw biodegradowalnych oraz polimerów pochodzenia naturalnego, uwalniane są proste związki organiczne mogące dodatkowo wpływać na szybkość wzrostu kiełkujących ziaren [174].

Jak zauważono w poprzednim podrozdziale, elektroprzędzone nanowłókna mogą pełnić rolę sensorów mających na celu szybki i niezawodny pomiar wartości określonych parametrów w środowisku pozwalając na efektywne monitorowanie ilości substancji biogenych, pestycydów i metali ciężkich w glebie [130].

II. Część eksperymentalna

Celem pracy badawczej było określenie interakcji pomiędzy rozpuszczalnikiem a tworzywem polimerowym w wieloskładnikowych roztworach polimerowych, pod kątem wytwarzania struktur o wysokim stopniu rozwinięcia powierzchni właściwej.

Tezy pracy

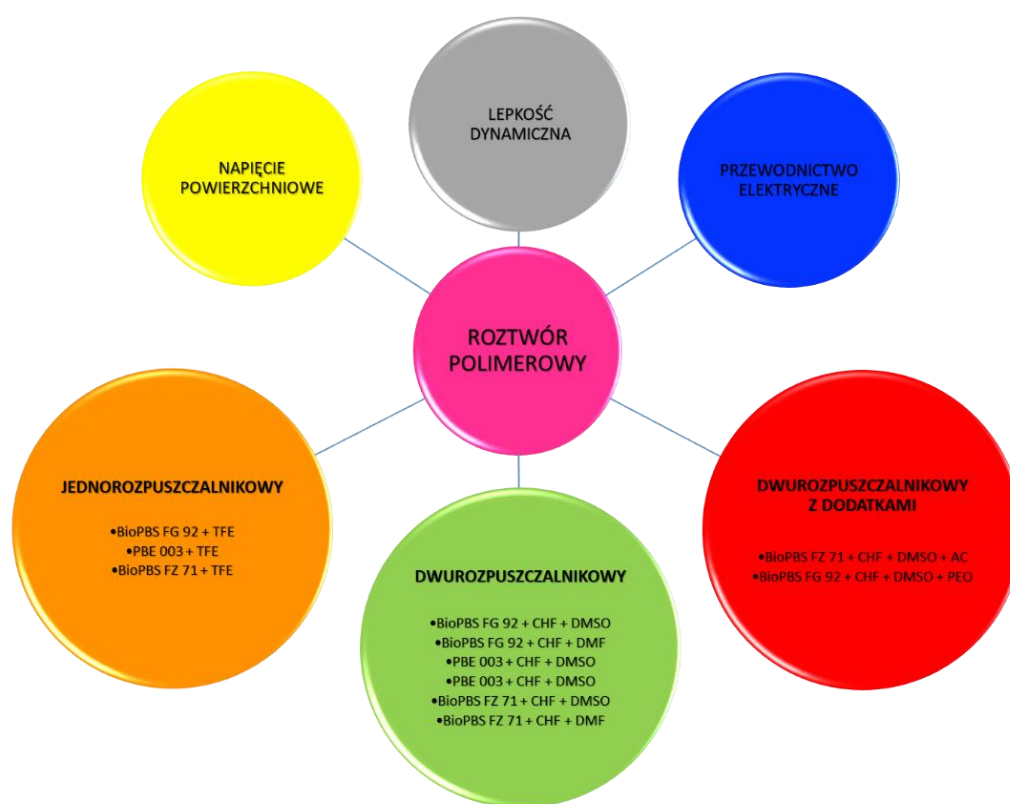
1. Optymalizacja parametrów w procesie elektroprzędzenia pozwala na wytworzenie materiałów o strukturze morfologicznej dopasowanej do szerokiego spektrum zastosowań możliwych do wykorzystania w inżynierii środowiska.
2. Wykorzystanie systemów dwurozpuszczalnikowych do przygotowania roztworów polimerowych promuje powstawanie struktury o wysoce porowatej powierzchni włókien, ale może wiązać się z koniecznością rozwiązania dodatkowych problemów, które nie zostały do końca wyjaśnione w źródłach literaturowych.

6. Materiały i metody

W następnych podrozdziałach omówiono przyjętą w pracy laboratoryjnej ścieżkę prowadzenia eksperymentu, obejmującą charakterystykę wykorzystanych surowców, czynności przygotowawcze oraz metody badawcze wytworzonych produktów jak i urządzeń wykorzystywanych w procesie przetwórczym. Przyjęta ścieżka eksperymentu obejmowała następujące prace:

- przygotowanie serii roztworów polimerowych o różnych stężeniach procentowych substancji rozpuszczonej (tworzywa polimerowego),
- charakterystyka właściwości fizycznych roztworu,
- wykonanie struktur elektroprzędzonych (określenie okna procesowego)
- wykonanie charakterystyki wybranych właściwości fizycznych materiałów (dla struktur otrzymanych w stabilnym procesie)

Na poniższym rysunku 31 przedstawiono badania właściwości jakim poddano roztwory polimerowe przygotowane do wykorzystania w procesie elektroprzędzenia oraz systemy rozpuszczalnikowe na których zostały oparte.



Rysunek 31. Zestawienie wszystkich roztworów polimerowych użytych w ramach pracy wraz z badaniami ich właściwości

6.1. Surowce

W badaniach wykorzystano dostępne komercyjnie tworzywa biodegradowalne oraz rozpuszczalniki organiczne. Wykorzystane granulaty polimerowe należały do grupy polibursztynianów, różniących się między sobą masą cząsteczkową, stopniem rozgałęzienia łańcucha polimerowego, a także stosowanymi dodatkami (takimi jak np.: środki poślizgowe –

krótkołańcuchowe węglowodory) ułatwiający przetwarzanie w klasycznych technikach przetwórczych (takich jak wytłaczanie, wtrysk). Obecność tych dodatków, o różnym charakterze i zawartości w granulacie, może wpływać na takie właściwości roztworu polimerowego jak jego lepkość czy napięcie powierzchniowe. To z kolei będzie odzwierciedlone w jakości procesu elektroprzędzenia (przesunięciu lub zawężaniu okna procesowego) i/lub charakterze otrzymanej struktury.

Stosowane granulaty polibursztynianu butylenu (PBS) występowały pod komercyjnymi nazwami:

- BioPBS FZ 71 – producent Mitsubishi Chemical Performance Polymers, Inc.,
- BioPBS FD 92 – producent Mitsubishi Chemical Performance Polymers, Inc.,
- PBE003 – producent NaturePlast,

Jako dodatkowy środek spieniający użyto politleneku etylenu o masie cząsteczkowej 200,000 kDa – producent Aldrich chemical.

Tab. 5 Zestawienie właściwości wykorzystywanych do badań granulatów PBS

Właściwość	FZ 71	FD 92	PBE 003
Gęstość [g/cm ³]	1,26	1,24	1,26
MFR [190°C; 2,16kg]	22	4	5
Temperatura mięknięcia [°C]	115	84	90
Masa cząsteczkowa [kDa]	161,644	161,997	161,498
Udarność [kJ/m ²]	7	47	-

Wykorzystywane rozpuszczalniki:

- CHF, chloroform cz.d.a. stabilizowany etanolem – Chempur,
- CHF, chloroform cz.d.a. stabilizowany etanolem – PanReac AppliChem ITW Reagents,
- DMF, dimetyloformamid cz.d.a – Chempur,
- DMSO, dimetylosulfotlenek cz.d.a – EUROCHEM BGD Sp. z o.o.,
- TFE, trifluoroetanol cz.d.a – Sigma-Aldrich.

Polimer polibursztynianu butylenu został wybrany ze względu na zrównoważone właściwości wytrzymałościowe (wysoka udarność i wydłużenie względne) i zdolność do ulegania procesom rozkładu w warunkach kompostowania przemysłowego lub naturalnych.

Granulaty polimerowe polibursztynianu butylenu (PBS) dobierane były przede wszystkim biorąc pod uwagę powszechność ich zastosowania w przemysłowych procesach przetwarzania termomechanicznego, dostępność na rynku oraz rozpowszechnienie. Stąd zdecydowano się na komercyjne produkty oferowane przez dwóch największych obecnie producentów tych materiałów, dostępnych powszechnie na większości rynków przetwórczych (w skali światowej), a w szczególności unikano modyfikacji fizyko-chemicznej granulatów pod kątem optymalizacji jakości wytworzonego produktu na potrzeby prac laboratoryjnych.

Na dobór rozpuszczalników wpływ miał przede wszystkim wcześniejszy przegląd literaturowy, na podstawie którego wyselekcjonowano substancje stosowane najczęściej przez inne zespoły badawcze. Jednakże przed ostateczną decyzją przeprowadzono także testy zdolności rozpuszczania weryfikujące literaturowy stan wiedzy ze stanem faktycznym. Ten parametr, był kluczowy w pracach laboratoryjnych, ale także w aspekcie możliwego wykorzystania wyników niniejszej pracy w procesach komercjalizacji. Z tego też względu zwracano uwagę na dostępność i cenę jednostkową surowca płynnego.

Wszystkie wykorzystane substraty użyte były bezpośrednio z komercyjnych opakowań, bez jakichkolwiek pośrednich procesów oczyszczania czy sezonowania materiałów przed procesem właściwym.

6.2. Przygotowanie roztworów

Roztwory przygotowano bezpośrednio w butelkach, poprzez odważenie właściwych (dla danego stężenia procentowego) naważek granulatu, a następnie zalewaniu do określonej objętości rozpuszczalnikiem organicznym. Wymaganą obliczoną objętość rozpuszczalnika odmierzano cylindrem miarowym. W procedurze nie stosowano naczyń miarowych (poza cylindrem, a w przypadku niewielkich objętości - pipety) ze względu na niski błąd popełniany przy odmierzaniu objętości, względem pomiaru masy. Należy pamiętać, że stosowano materiały stałe o znacznej frakcji granulometrycznej odważane były z dużo niższą dokładnością niż narzucałby to reżim analityczny wynikły ze stosowania naczyń miarowych. Oceniono, że błąd popełniany w obliczeniach stężenia na skutek niedokładności wynosi nie więcej niż: 5%

Objętość drugiego rozpuszczalnika liczona była względem chloroformu tak aby stanowić 10% objętości halogenopochodnej metanu. Rozpuszczanie prowadzono przy wsparciu mieszadła magnetycznego, początkowo w temperaturze pokojowej. Zauważono, pomimo dobrej

mieszalności rozpuszczalników (chloroformu, NN-dimetyloformamidu oraz dimetylosulfotlenku), że dodatkowo wymagane było podgrzanie roztworów w celu ich całkowitego wymieszania, a geneza zjawisk powodująca trudności tego procesu została opisana dokładnie w rozdziale 7.2.

6.3. Pomiar lepkości dynamicznej roztworów

Badanie lepkości dynamicznej przygotowywanych do procesu elektroprzędzenia roztworów polimerowych przeprowadzone zostało na wiskozymetrze Rotavisc (firmy IKA) (rysunek 32) w trzech powtórzeniach.



Rysunek 32. Wiskozymetr Rotavisc

6.4. Pomiar napięcia powierzchniowego roztworu

Badanie napięcia powierzchniowego roztworów wykorzystywanych w badaniach przeprowadzono za pomocą tensjometru Sigma 701 (firmy KSV) (rysunek 33), metodą płytki Wilhelmięgo. Badania prowadzono w temperaturze otoczenia ($21^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$), płytką platynową o wymiarach 1x2 cm. Procedura badań dla każdego roztworu obejmowała trzy powtórzenia umożliwiające obliczenie wartości średniej wyniku.



Rysunek 33. Tensometr Sigma 701

6.5. Pomiar przewodnictwa elektrycznego roztworu

Pomiary przewodnictwa elektrycznego roztworów polimerowych, zostały przeprowadzone za pomocą konduktometru Hanna HI 98192 (rysunek 34).



Rysunek 34. Hanna HI 98192

6.6. Obrazowanie wytworzonych nanostruktur

Morfologia wytworzonych struktur została określana poprzez analizę mikroskopową z zastosowaniem elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) Vega Tescan 3 (rysunek 35).



Rysunek 35. Mikroskop sił elektronowych Vega Tescan 3

Przed analizą próbki zostały pokryte warstwą złota lub platyny za pomocą napyłarki Cressington 108 (rysunek 36). Czas procesu napyłania wynosił 60 sekund przy prądzie 40 mA. Obserwacje mikroskopowe prowadzono w warunkach wysokiej próżni (ciśnienie $8 \cdot 10^{-2}$ Pa) przy potencjale działa elektronowego 5kV. Powiększenie dopierano w zależności od morfologii powierzchni próbki i mieściło się ono w zakresie 500x – 5000x.



Rysunek 36. Napyłarka Cressington 108

Analizę otrzymanych zdjęć prowadzono przy użyciu dostępnego, na licencji open access oprogramowania ImageJ (<https://imagej.net/ij/index.html>).

6.7. Pomiar średniej masy cząsteczkowej otrzymanych struktur

Określenie średniej masy cząsteczkowej wykorzystywanych w badaniach tworzyw biodegradowalnych zostało przeprowadzone metodą chromatografii żelowej (GPC)

na urządzeniu Agilent seria 1200 połączonym z detektorem wielokątowego rozpraszania światła laserowego MiniDAWN TREOS.

6.8. Pomiar kąta zwilżania struktur elektroprzędzonych

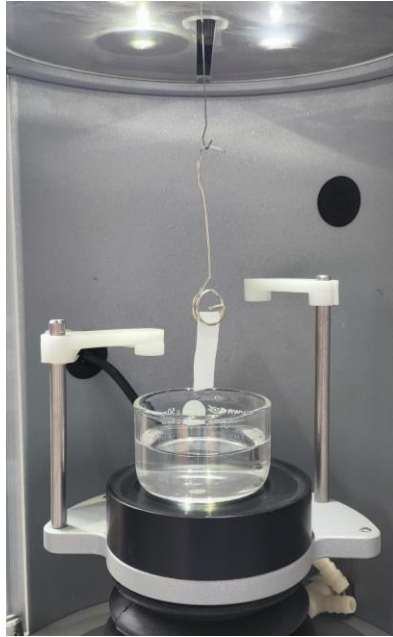
Kąt zwilżania otrzymanych struktur określano z wykorzystaniem goniometru Theta Lite TL101 (firmy Biolin Scientific) (rysunek 37).



Rysunek 37. Goniometr Theta Lite TL101

6.9. Pomiar wzniesienia kapilarnego wytworzonych materiałów

Wzniesienie kapilarne dla wytworzonych materiałów, wyznaczane było na tensjometrze Sigma 701 (firmy KSV) (rysunek 33). Przed wykonaniem pomiaru z każdego z badanych materiałów włóknistych należało uprzednio przygotować próbki odpowiednie do dobranej metody testowania. Przygotowanie próbek obejmowało wycięcie z materiałów próbek w formie prostopadłościanów o wymiarach 27x8 mm, a następnie umieszczenie próbki w uchwycie pomiarowym własnej konstrukcji (rysunek 38). Jako ciecz zwilżającą użyto n-heptanu (cz.d.a. firmy Chempur), ze względu na niską wartość napięcia powierzchniowego tego rozpuszczalnika wynosząca 19,3 mN/m. Biorąc pod uwagę hydrofobowy charakter badanych materiałów przeprowadzenie testów z użyciem wody nie było możliwe.



Rysunek 38. Próbką materiału w układzie do pomiaru wzniesienia kapilarnego metodą Washburna.

Metoda wzniesienia kapilarnego (zwana także metodą Washburna) pozwala oszacować wartość kąta zwilżania dla materiałów o nieokreślonej geometrii: sypkich, włóknistych, porowatych (powierzchniowo i objętościowo). Z drugiej strony, modyfikacja równania Washburna (równanie 7) łączącego kwadrat wysokości słupa cieczy penetrującej rurkę (h) z czasem trwania doświadczenia (t), pozwala na oszacowanie wielkości porów materiału przy zapewnieniu określonych warunków brzegowych procesu [176].

$$h^2 = \frac{r \cdot \gamma \cdot \cos \Theta}{2 \cdot \eta} \cdot t \quad (7)$$

Równanie to przedstawia zależność liniową obejmującą promień kapilary (r), napięcie powierzchniowe cieczy (γ) i lepkość (η) oraz kąt zwilżania (θ). Ze względu na większą precyzję pomiaru masy układu w porównaniu do pomiaru wysokości jaką osiągnął słup cieczy w kolumnie, równanie Washburna stosuje się w wersji zmodyfikowanej (równanie 8) uwzględniającej kwadrat zmiany masy z czasem trwania eksperymentu w procesie absorpcji cieczy [176].

$$m^2 = \left[\frac{r \cdot (\pi \cdot R^2)^2 \cdot \varepsilon^2}{2} \right] \frac{\rho^2 \cdot \gamma \cdot \cos \Theta}{\eta} \cdot t \quad (8)$$

Wyrażenie występujące w nawiasie kwadratowym, zwane także stałą materiałową, łączy uśrednioną średnicę wewnętrzną kapilary (r), średnicę wewnętrzną naczynia pomiarowego (najczęściej szklany walec wypełniony badaną próbką) oraz współczynnika porowatości próbki (ε). W powszechnej praktyce laboratoryjnej, człon ten występuje jako parametr „C” i jego składowe nie są brane pod uwagę w dalszej analizie. Założenie to jest słuszne, gdyż w trakcie całego doświadczenia zwilżania parametr ten powinien pozostać niezmienny, gdyż ma być charakterystyczny dla mierzonego materiału. Wymusza to na operatorze reżim prowadzenia pomiarów w powtarzalnych warunkach, a w szczególności: masa próbki i technika pakowania muszą być jednakowe lub co najmniej porównywalne. Czasem nawet spełnienie tych warunków nie wystarczy. Nierównomiernie rozmieszczone pory w badanych ośrodkach porowatych mają wpływ na wartość „C”. Ponadto prędkość penetracji cieczy zależy od jej rodzaju (tj. jest inna dla substancji o diametralnie różnych napięciach powierzchniowych), co z kolei przekłada się na niestałość parametru „C” w jednym eksperymencie [177].

W opisie teoretycznym metody wzniesienia kapilarnego zastosowano jeszcze kilka uproszczeń, takich jak:

- założenie laminarnego i stacjonarnego przepływu cieczy zwilżającej,
- zerowej prędkości cieczy na granicy faz ciało stałe/ciecz,
- brak ciśnienia hydrostatycznego,
- prowadzenie pomiaru w warunkach zerowej grawitacji;

Na tej podstawie właściwym jest twierdzenie, że wyniki są szacunkowe, jednakże ze względu na niezmiennosć warunków zewnętrznych – nadaje się ona w szczególności do pomiarów porównawczych. Znając napięcie powierzchniowe, gęstość i lepkość cieczy, można wyznaczyć stałą „C” ze zmodyfikowanego równania Washburna i krzywych absorpcji (dla n-alkanów przyjmuje się, że kąt zwilżania wynosi 0°). Wykonując kolejną serię eksperymentów zwilżania (z niecałkowicie zwilżającymi cieczami) można obliczyć wartości kąta zwilżania czy współczynnika porowatości „epsilon”.

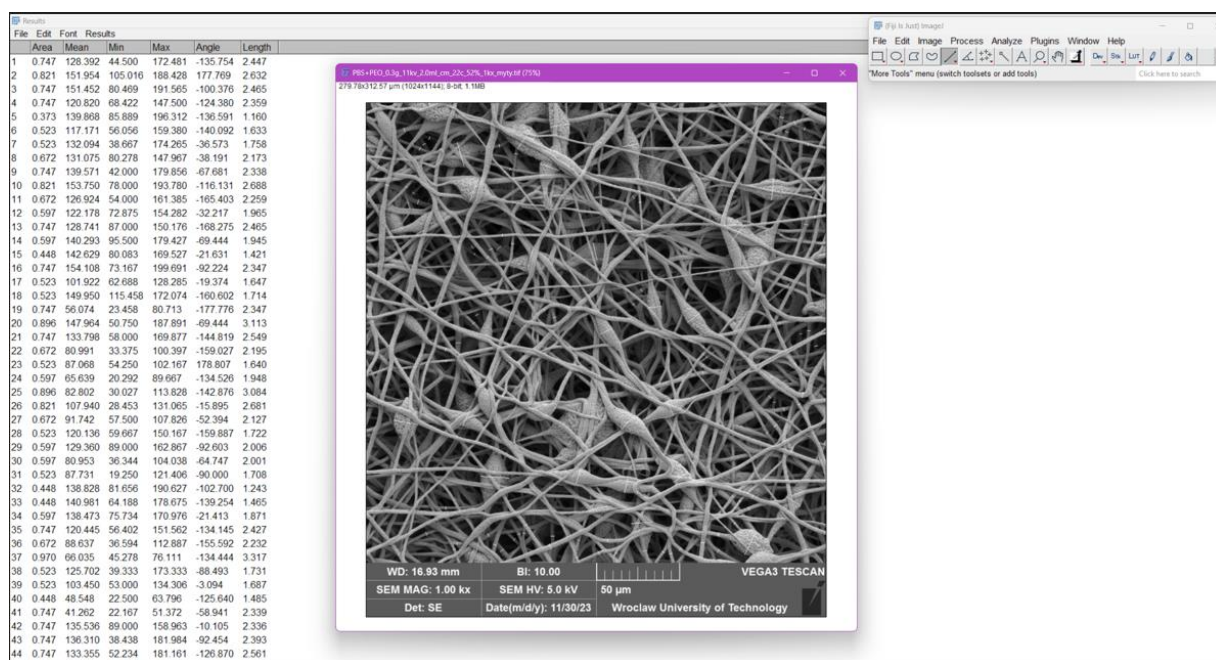
6.10. Określanie stopnia porowatości uzyskanych materiałów

Określanie porowatości otrzymanych materiałów wykonywano metodą bezpośrednią – polegającą, w pierwszym kroku na analizie struktur ażurowych z użyciem mikroskopu SEM, a następnie analizie otrzymanych obrazów w oprogramowaniu ImageJ (rysunek 39). Analizę prowadzono ręcznie oznaczając na reprezentatywnej grupie włókien (struktur)

graficzne granice dla których obliczano: średnią średnicę włókien oraz średnicę ich porów. Dla każdego z włókien (z grupy reprezentatywnej) każdą z dwóch wielkości mierzono przynajmniej w siedmiu arbitralnie wybranych miejscach wytworu, a następnie pomiar przeprowadzano na kolejnym włóknie. Grupę reprezentatywną stanowiły włókna, które spełniały łącznie poniższe warunki:

- 1) leżały w jednej płaszczyźnie zdjęcia,
- 2) ich obraz był wyraźny,
- 3) ich wymiar liniowy był wystarczający do przeprowadzenia rzetelnych pomiarów w przynajmniej siedmiu punktach.

Dysponując tak zebrany pakietem danych, wyliczano wartości średnie dla średnicy włókna oraz średnicy porów, jak i odchylenie standardowe.



Rysunek 39. Konsola pomiarowa programu ImagineJ podczas analiz otrzymanych struktur

6.11. Urządzenia do wytwarzania materiałów

Proces elektroprzędzenia roztworów polimerowych został przeprowadzony na trzech komercyjnie dostępnych urządzeniach firmy Bioinicia Fluidnatek.

Podstawowym i najczęściej używanym urządzeniem do wytworzenia struktur elektroprzędzonych był model LE-10 (rysunek 40). W urządzeniu tym proces przebiega wzdłuż osi poziomej. W modelu tym istnieje możliwość zastosowania kolektora płaskiego lub obrotowego oraz elektroprzędzenia z funkcją „omiatania”. Narzędzie umożliwia pracę

w systemie jednoigłowym z zastosowaniem igieł o różnej geometrii – stosunku średnicy wewnętrznej do długości. Urządzenie nie jest wyposażone w układ termostatujący jak i utrzymujący wilgotność na zadanym, stałym poziomie.



Rysunek 40. Bionicia Fluidnatek LE-10

Drugim używanym do wytworzenia struktur modelem był LE-500 (rysunek 41). W urządzeniu tym proces elektroprzędzenia odbywa się wzdłuż osi pionowej w stosunku do podłoża. Możliwe jest zastosowanie kolektora płaskiego lub obrotowego, przeciwnapięcia na kolektorze oraz elektroprzędzenia z funkcją „omiatania”. Układ wyposażony jest również w kamerę umożliwiającą obserwowanie w czasie rzeczywistym formowania stożka Taylora jak i rejestrację tego procesu. Urządzenie umożliwia pracę w systemie jedno- oraz wieloigłowym (igły wymienne o różnej średnicy wewnętrznej), jak i kontrolę temperatury wewnątrz komory (termostat) bez możliwości regulacji wilgotności.



Rysunek 41. Bionicia Fluidnatek LE-500

Trzecim urządzeniem wykorzystywanym podczas prowadzenia procesu był model SpinBox ELECTROSPINNING z zewnętrzną pompą infuzyjną i układem grzewczym umożliwiającą prowadzenie procesu w podwyższonej temperaturze (rysunek 42). W urządzeniu tym proces przebiega wzdłuż osi poziomej, a materiał może być odbierany jedynie na kolektorze płaskim. Układ ten umożliwia pracę w systemie jednoigłowym (igły wymienne o różnej średnicy wewnętrznej). Urządzenie nie jest wyposażone w układ kontrolujący temperaturę i wilgotność w komorze, nie posiada również kamery. Zastosowana zewnętrzna nagrzewnica dodatkowo umożliwia podgrzanie strumienia powietrza opływającego wokół strzykawki, wężyka łączącego strzykawkę w iniektorem, co w sposób pośredni umożliwia podniesienie temperatury roztworu polimerowego.



Rysunek 42. Bionicia SpinBox ELECTROSPINNING

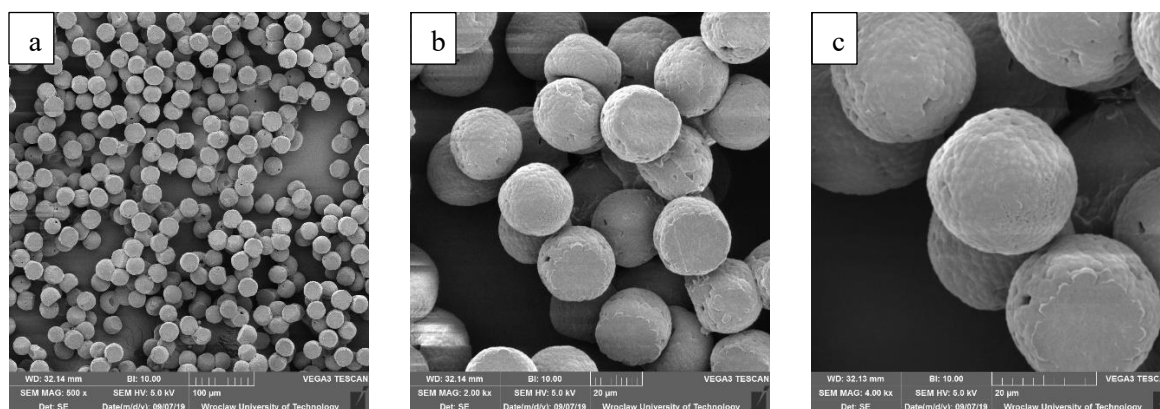
7. Wyniki i dyskusja

7.1. Struktury uzyskane z roztworów dwuskładnikowych

W celu określenia możliwości wykorzystania systemu jednorozpuszczalnikowego przygotowano roztwory: polibursztynianu butylenu (PBS) w chloroformie (CHF) oraz PBS w trifluoroetanolu (TFE).

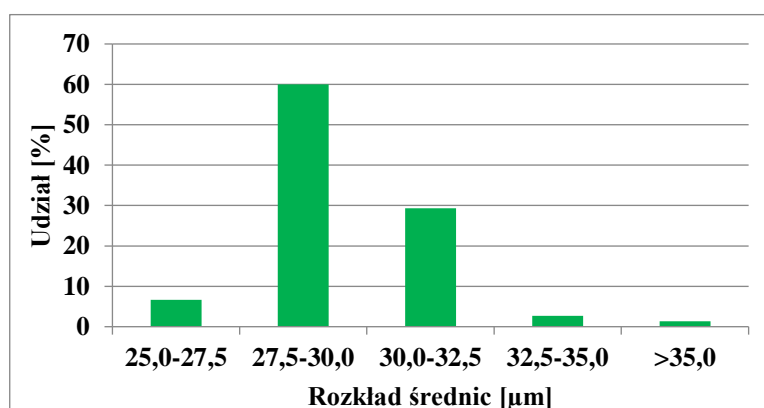
Układ z wykorzystaniem wyłącznie chloroformu jako rozpuszczalnika, w literaturze [64, 179] nie jest często wykorzystywany do wytwarzania włókien z polibursztynianu butylenu ze względu na zbyt niską temperaturę wrzenia odczynnika, co przekłada się na niestabilność procesu i w efekcie trudność w uzyskaniu włókna polimerowego o satysfakcjonującej morfologii. Przeprowadzone badania potwierdziły to zjawisko. Próby z wykorzystaniem

roztworu o stężeniu 15% nie zakończyły się uzyskaniem struktur włóknistych, co zaprezentowano na rysunku 43.



Rysunek 43. Struktura sferoidalna otrzymana dla roztworów BioPBS FD 92 w chloroformie, przyłożone napięcie: 8 kV, Prędkość przepływu roztworu: 1,5 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 21 cm, Temperatura: 23°C, Wilgotność: 59%, Średnica wewnętrzna igły: 0,3 mm

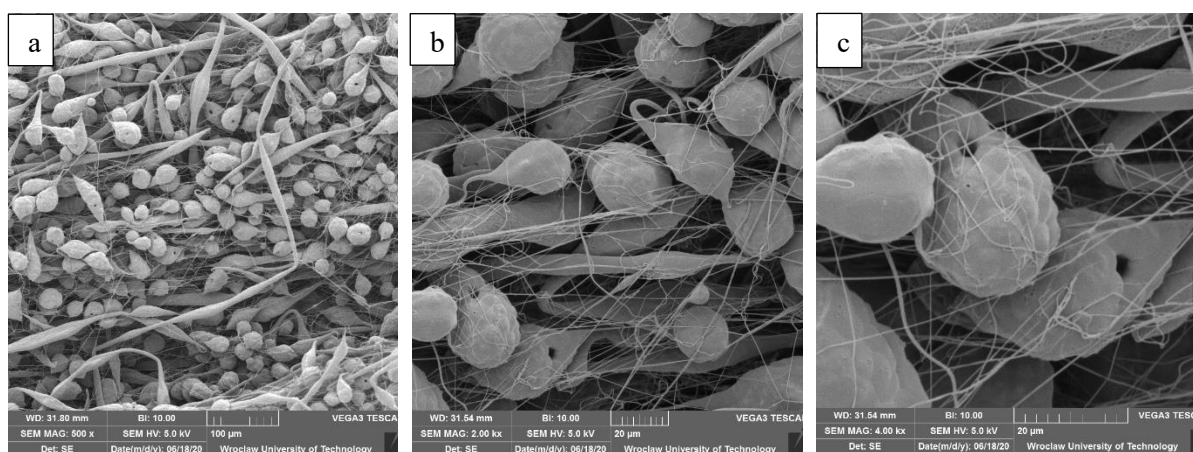
Uzyskano twory sferoidalne o gładkiej powierzchni i pojedynczych porach, których rozkład średnic zawierał się w przedziale od 25 do 35 μm . Największe zagęszczenie średnic występowało w zakresie od 27,5 do 30 μm i stanowiło około 90% całej populacji badanego obszaru próbki (rysunek 44).



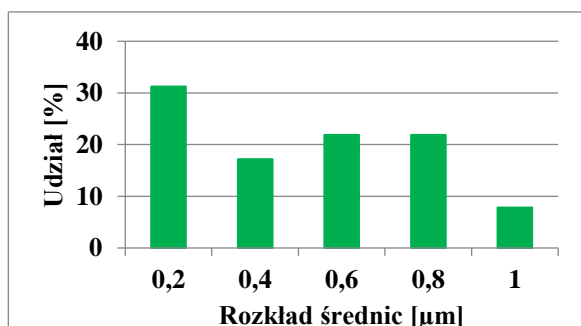
Rysunek 44. Udział średnic struktur sferoidalnych z roztworu BioPBS FD 92 w chloroformie, zakres zmierzonych średnic: 25,7 – 35,6 μm , wartość średnia: 29,6 μm

W celu uzyskania struktury włóknistej, zgodnie z założeniami metody, zmodyfikowano parametry procesowe poprzez wydłużenie dystansu pomiędzy końcem igły a kolektorem do wartości 27 cm (maksymalny dystans możliwy do uzyskania w tym układzie), zwiększenie prędkości przepływu do 3,0 ml/h oraz przyłożonego napięcia do 10 kV. Taka kombinacja

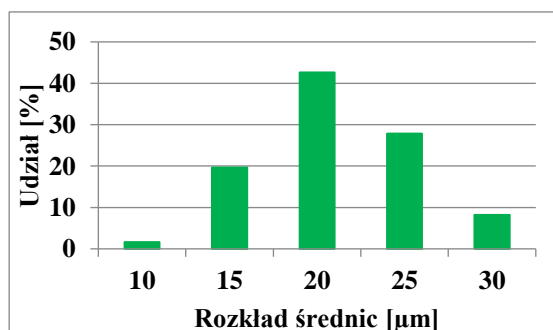
parametrów powinna skutkować zwiększeniem ilości roztworu polimerowego poddawanego procesowi elongacji, na wydłużonej drodze depozycji do kolektora. Niestety, zabieg ten nie przyniósł oczekiwanych rezultatów. W całej objętości próbki strukturą dominującą nadal pozostawały twory sferyczne, których część została rozciągnięta do postaci wrzecion, co skutkowało również zmniejszeniem uzyskanych średnic (rysunek 45). Należy jednak zauważyć, że zmiana parametrów skutkowała pojawieniem się dodatkowych włókien o średnicach do około 1 μm . Zmianę rozkładu populacji przedstawiono na histogramie znajdującym się na rysunku 46. Dodatkowo, oprócz zmiany rozkładu populacji włókien, zmniejszeniu uległy średnie średnice sfer przez co dla badanego zestawu parametrów głównie występowały średnice w zakresie od 15 do 25 μm (rysunek 47). Żadne dalsze modyfikacje parametrów procesowych nie doprowadziły do uzyskania struktury typowo włóknistej w stabilnym procesie przędzenia.



Rysunek 45. Struktura sferoidalna i wrzecionowata uzyskana z roztworu BioPBS FD 92 w chloroformie, przyłożone napięcie: 10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 3 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 27 cm, Temperatura: 21°C, Wilgotność: 60%,



Rysunek 46. Udział średnic włókien z roztworu BioPBS FD 92 w CHF, zakres zmierzonych średnic: 0,3 – 1,0 μm , wartość średnia: 0,6 μm

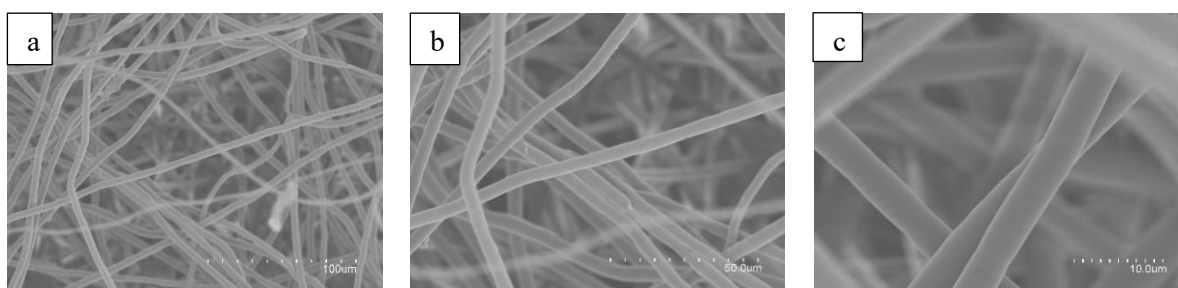


Rysunek 47. Udział średnic wrzecion z roztworu BioPBS FD 92 w CHF, zakres zmierzonych średnic: 12,5 – 31,2 μm , wartość średnia: 23,7 μm

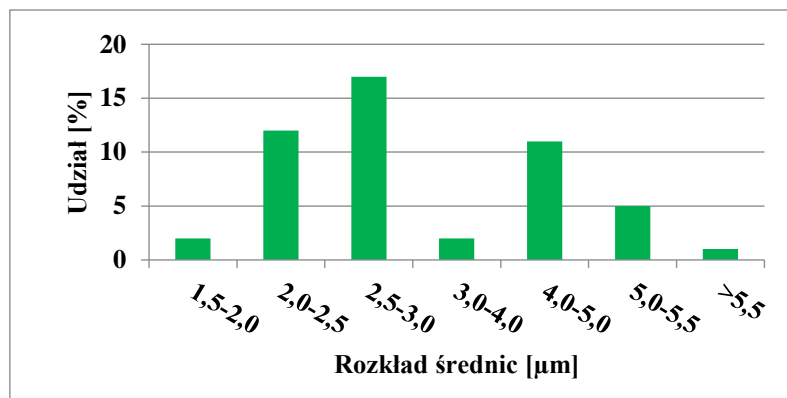
W celu wytworzenia struktur włóknistych na układzie jednorozpuszczalnikowym, podjęto decyzję o zmianie rozpuszczalnika z chloroformu (CHF) na trifluoroetanol (TFE) o temperaturze wrzenia 73,6°C. Wykorzystując ten rozpuszczalnik przygotowano roztwory ze wszystkich trzech używanych w badaniach granulatów polibursztynianu butylenu, o tym samym stężeniu frakcji polimerowej wynoszącej 15%. Wszystkie przygotowane roztwory zostały następnie poddane procesowi elektroprzędzenia z zachowaniem identycznych parametrów procesowych.

Analiza zdjęć SEM pozwoliła na stwierdzenie, że zastosowany, zmodyfikowany układ rozpuszczalnikowy pozwala na wytworzenie morfologii włóknistej ze wszystkich granulatów. Wszystkie poddane analizie próbki charakteryzowały się brakiem deformacji w postaci wrzecion oraz brakiem porowatości (rysunki 48, 50 oraz 52). Analiza rozkładu średnic włókien ze wszystkich trzech materiałów wykazała nieznaczne wahania w ich wartościach średnich. Najniższą wartość średniej średnicy stwierdzono dla struktur ażurowych wytworzonych z BioPBS FD 92, które charakteryzowały się wartością 3,4 μm mimo największego rozkładu średnic (1,5 – 5,5 μm) (rysunek 49). Nieznacznie większą średnią średnicą charakteryzowała się próbka wytworzona z PBE 003 o wartości 3,5 μm (rysunek 53). W materiale tym również występuje szeroki rozkład średnic zawierający się w przedziale od 2 do 4 μm . Materiałem o największej wartości średniej średnicy był BioPBS FZ 71 w przypadku, którego wynosiła ona 4,3 μm , ale posiadał on największą homogeniczność w rozkładzie średnic (3,5 – 5,0 μm) (rysunek 51). Uniwersalność TFE jako rozpuszczalnika została potwierdzona przez wielkość okna procesowego w którym z roztworów można uzyskać struktury włókniste.

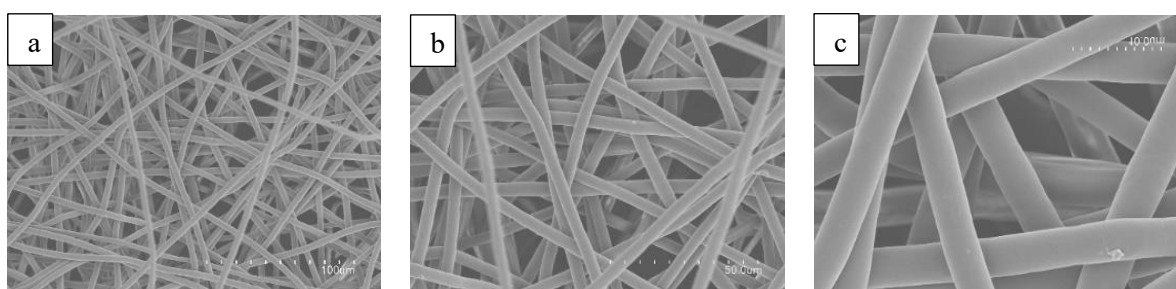
Jednocześnie ze względu na ograniczone ilości TFE nie udało się przygotować większych ilości roztworów polimerowych do dokładnego określenia jego właściwości.



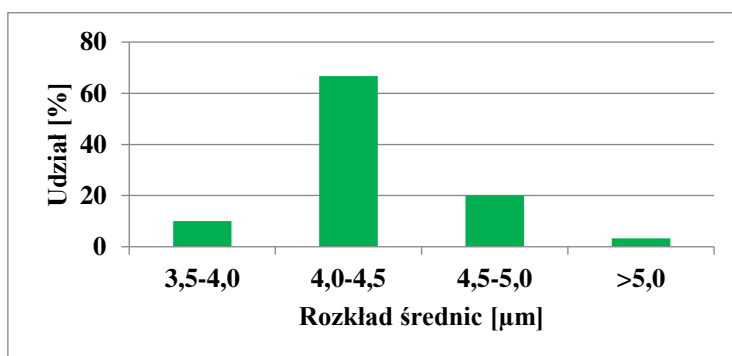
Rysunek 48. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu BioPBS FD 92 w TFE, przyłożone napięcie: 10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 3 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 24 cm, Temperatura: 21°C, Wilgotność: 45%, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm



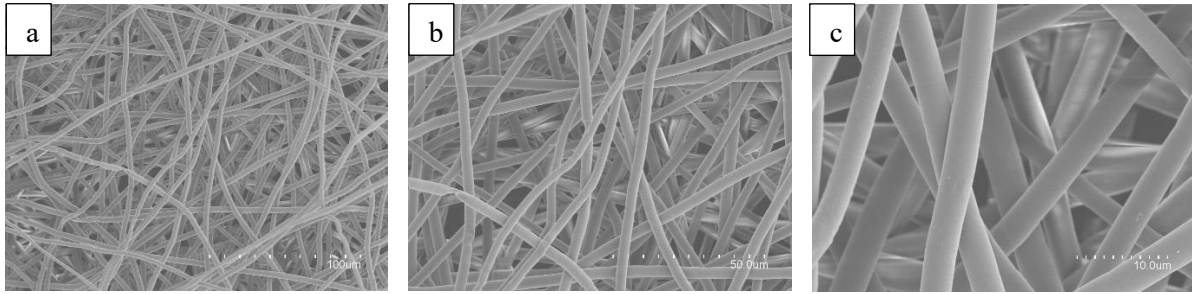
Rysunek 49. Udział średnic w badanej próbce z roztworu BioPBS FD 92 w TFE, zakres zmierzonych średnic: 1,9 – 5,9 μm , wartość średnia: 3,4 μm



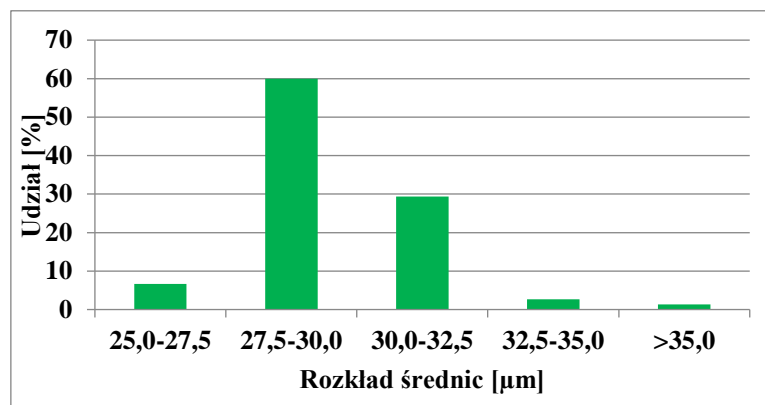
Rysunek 50. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu BioPBS FZ 71 w TFE, przyłożone napięcie: 10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 3 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 24 cm, Temperatura: 20°C, Wilgotność: 45%, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm



Rysunek 51. Udział średnic w badanej próbce z roztworu BioPBS FZ 71 w TFE, zakres zmierzonych średnic: 3,8 – 5,2 μm , wartość średnia: 4,3 μm



Rysunek 52. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu PBE 003 w TFE, przyłożone napięcie: 10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 3 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 24 cm, Temperatura: 21°C, Wilgotność: 47%, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm



Rysunek 53. Udział średnic w badanej próbce z roztworu PBE 003 w TFE, zakres zmierzonych średnic: 2,3 – 4,2 μm , wartość średnia: 3,5 μm

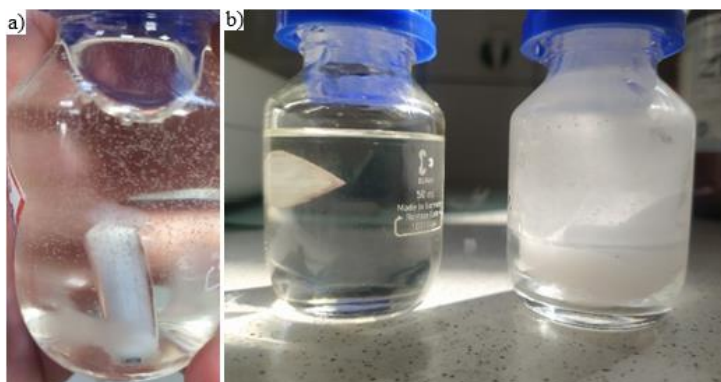
7.2. Struktury wytworzone z roztworów trójskładnikowych, dwurozpuszczalnikowych

7.2.1. Elektroprzędzenie z mieszanin CHF oraz DMF

Niesatysfakcjonujące, w kontekście wytworzenia struktur o charakterze włóknistym, rezultaty procesu prowadzonego w roztworach dwuskładnikowych skłoniły autora do modyfikacji właściwości fizycznych roztworu poprzez wprowadzenie drugiego rozpuszczalnika. Zabieg ten stosowany jest celem zmiany prężności par tak przygotowanej mieszaniny [180], a także zwiększenia przewodnictwa elektrycznego [181]. Oczywiście jest, że zmianie ulegną także pozostałe właściwości roztworu takie jak: lepkość i napięcie powierzchniowe. Pierwszym systemem dwurozpuszczalnikowym rozpatrywanym w niniejszej pracy jest układ oparty o chloroform (CHF) oraz dimetyloformamid (DMF).

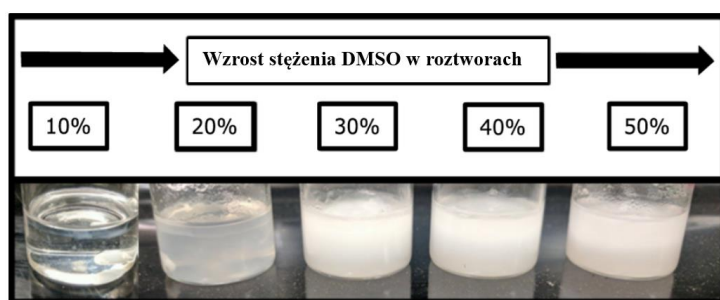
Do procesu elektroprzędzenia przygotowano roztwory o trzech stężeniach procentowych: 12%, 13% oraz 15%. Zawartość polimeru w roztworach została dobrana na podstawie analizy

źródeł literaturowych oraz badań laboratoryjnych. Zespoły badawcze wykorzystujące tożsame systemy rozpuszczalnikowe zastosowane w pracy używały zwykle roztworów o niemal dwukrotnie wyższej zawartości polimeru dochodzącej do 30% [67,179]. Co interesujące próba wykonania roztworów o tym stężeniu był niemożliwa ze względu na rozpuszczalność polibursztynianu butylenu, która jest niższa. Górna granica rozpuszczalności została wyznaczona na ok. 23%. Jednak roztwory o tak wysokich stężeniach zostały wykluczone z dalszych badań ze względu na trudność prowadzenia procesu przy ich zastosowaniu oraz zintensyfikowane zjawisko żelowania, które zostało opisane w dalszej części tego podrozdziału. Właściwości zastosowanych w badaniach stężeń, okazały się wystarczające do prowadzenia procesu elektroprzędzenia w sposób stabilny i umożliwiający uzyskanie struktur włóknistych. Dokładna procedura przygotowania roztworów polimerowych została przedstawiona w rozdziale 6.2. Przygotowanie roztworów. Jak już wtedy wspomniano, że użycie systemu dwurozpuszczalnikowego powodowało żelowanie roztworu polimerowego. Udział fazy nietransparentnej w roztworze rósł wraz z każdą dodaną kroplą dimetylopodstawionej pochodnej, wskazując na nie mieszalność tak utworzonego układu trójskładnikowego. W związku z powyższą obserwacją, celem wyeliminowania procesu żelowania, proces przygotowania roztworu (w szczególności dodatek drugiego rozpuszczalnika) prowadzono w podwyższonej temperaturze. Zabieg ten umożliwił uzyskanie roztworu jednofazowego, jednakże po obniżeniu temperatury żelowanie występowało homogenicznie w całej jego objętości, a nie lokalnie. (rysunek 54b). Mętnienie w całej objętości poprzedzone było wykształceniem agregatów (rysunek 54a), powoli wzrastających wraz z obniżaniem temperatury mieszaniny rozpuszczalników organicznych.



Rysunek 54. a) zjawisko formowania aglomeratów z dimetyloformamidem, b) efekt żelowania roztworów

Zauważono, że zjawisko to występowało również w przypadku dodatku dimetylosulfotlenku (DMSO) do roztworu polimerowego w chloroformie, żelując w ten sam sposób jak układ DMF/CHCl₃. Podobna tendencja zaobserwowana została także w przypadku użycia poli(adypinianu butylenu-ko-tereftalanu) (PBAT). Opisywane zjawiska zostały przedstawione w źródłach literaturowych [64, 182], jednak wskazywano w nich, że proces żelowania następował przy wyższych zawartościach drugiego rozpuszczalnika (dimetyloformamidu czy dimetylosulfotlenku) – powyżej 20% (rysunek 55).



Rysunek 55. Efekt rosnącej zawartości DMSO na intensywność procesu żelowania [64]

Przeprowadzone eksperymenty z wykorzystaniem roztworów dwurozpuszczalnikowych zawierających 20% objętościowych DMF nie potwierdziły przywoływanych w literaturze możliwości prowadzenia procesu [64].

Jako prawdopodobne wyjaśnienie tego zjawiska podaje się znaczną różnicę polarności obu rozpuszczalników użytych do przygotowania roztworu. W tabeli 6 przedstawiono wartości momentu dipolowego użytych rozpuszczalników, jego wartości znacząco różnią się w stosunku do chloroformu. W przypadku DMF jego wartość jest o ok. 150% większa a dla DMSO prawie czterokrotnie wyższą niż dla chloropochodnej metanu.

Tab. 6 Moment dipolowy rozpuszczalników używanych w badaniach [183 – 185]

Rozpuszczalnik	Moment dipolowy [D]
Chloroform	1,01
Dimetylosulfotlenek	3,96
Dimetyloformamid	3,90

Taki charakter zmian (rosnąca polarność w szeregu: CHF-DMF-DMSO) w połączeniu z budową chemiczną tych cząsteczek musi odbijać się na oddziaływaniach międzycząsteczkowych, zarówno pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalników jak i rozpuszczalnikiem a cząsteczką rozpuszczoną.

Analizując kształt cząsteczek rozpuszczalnika (rysunek 56) oraz korelując go z wielkością momentu dipolowego jak i rozkładem gęstości chmury elektronowej można podać możliwą przyczynę obserwowanego procesu żelowania. Wszystkie trzy cząsteczki (CHF, DMSO i DMF) są mocno spolaryzowane na skutek nierównomierności w rozkładzie gęstości chmury i prawdopodobieństwa znalezienia elektronów. Zatem, wyróżnić można część elektrofilową – z nieskompensowanym, cząstkowym ładunkiem dodatnim oraz nukleofilową – w której obserwuje się zwiększoną populację gęstości elektronowej, generującej nadmiarowy, cząstkowy ładunek ujemny. Wielkość nieskompensowanego ładunku będzie zależała od:

- stopnia polaryzacji wiązań w cząsteczce, a więc różnic w elektroujemności atomów je tworzących,
- ilości wiązań spolaryzowanych,
- stopnia symetrii cząsteczki, determinującego wzajemne ułożenie względem siebie spolaryzowanych wiązań.

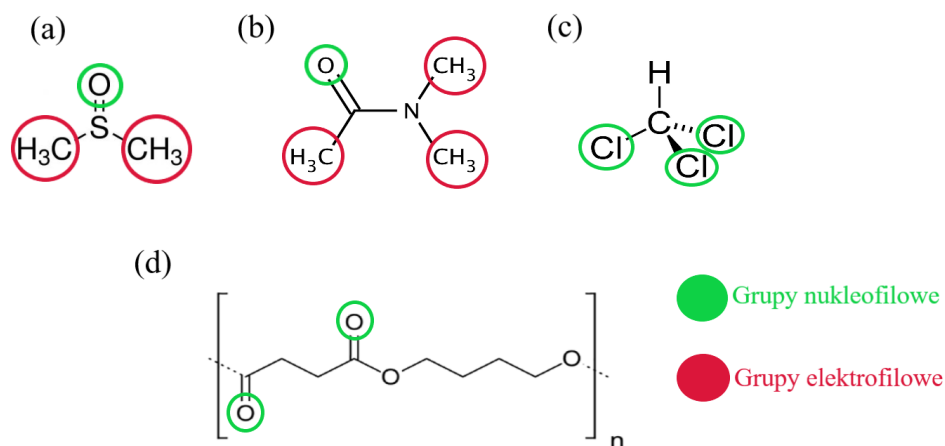
Cząsteczka chloroformu posiada trzy silnie spolaryzowane wiązania C-Cl, gdzie ze względu na wysoką elektroujemność atomu chloru obserwuje się przesunięcie gęstości elektronowej w jego kierunku. Dodatkowo, nukleofilowy charakter będzie wzmacniany dzięki obecności trzech wolnych par elektronowych na atomie halogenu. Z drugiej jednak strony, ze względu na hybrydyzację atomu węgla sp^3 , czterowiązalny atom centralny będzie wymuszał na cząsteczce symetrię tetraedryczną. Z tego względu cząsteczka chloroformu, mimo że charakteryzuje się obecnością trzech silnie spolaryzowanych wiązań C-Cl, posiada relatywnie niewielki całkowity moment dipolowy.

Rozważania przeprowadzone dla cząsteczek DMF i DMSO, prowadzą do podobnych spostrzeżeń. W obu związkach obecne są nukleofilowe grupy zbudowane z atomów o wysokiej elektroujemności: S=O w DMSO i N-C(-H)=O w DMF. Ich obecność powoduje polaryzację wiązań w cząsteczce w kierunku (wypadkowym) atomu tlenu. Dodatkowym czynnikiem wzmacniającym nukleofilowy charakter obu grup jest obecność wolnych par elektronowych na tlenie (atom terminalny). Elektrofilowe centra cząsteczek DMSO i DMF stanowią dwie grupy metylowe występujące jako podstawniki atomu centralnego. Mimo tych podobieństw cząsteczka DMF legitymuje się mniejszą wartością momentu dipolowego ze względu na budowę przestrzenną. Wiązanie podwójne (S=O) w czterowiązalnej siarce wymusza na cząsteczce DMSO symetrię płaską z jedną osią symetrii wzdłuż wiązania S=O, co jest czynnikiem korzystnym w dyskusji cząsteczkowego momentu dipolowego będącego sumą wektorową momentów poszczególnych wiązań. Z kolei geometria cząsteczki DMF jest bardziej skomplikowana. Posiadają ona atom węgla w hybrydyzacji sp^2 , i trójwiązalny

atom azotu w symetrii piramidy trygonalnej (spłaszczonej, czwarty wierzchołek piramidy okupowany jest przez niewiążącą parę elektronową), co powoduje częściowe „znoszenie” momentów dipolowych wiązań przy dodawaniu wektorowym. Z tego względu moment dipolowy cząsteczki DMF jest mniejszy niż DMSO, jak przedstawia to tabela 6.

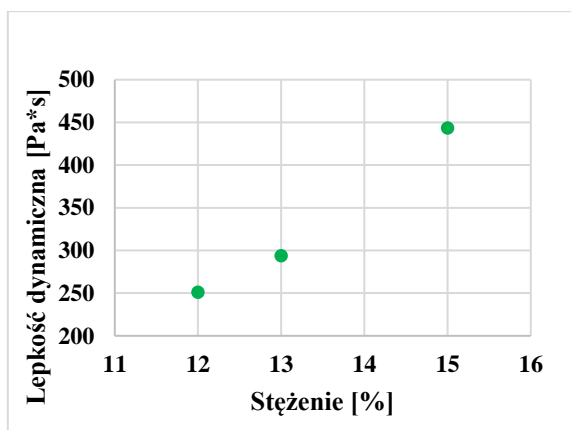
Rozpatrując możliwe interakcje cząsteczek w roztworze, pod uwagę należy wziąć fakt, że przytoczone w tabeli 6 momenty dipolowe dotyczą cząsteczek izolowanych, a to założenie jest odległe od sytuacji występującej w rzeczywistej mieszaninie tych rozpuszczalników. Wysokie wartości cząsteczkowych momentów dipolowych prowadzą do powstawania asocjatów, zarówno dimerów DMSO (bądź DMF) jak i połączeń DMSO-CHF czy DMF-CHF. W przypadku mieszaniny DMSO-CHF tworzenie asocjatów jest w zasadzie ograniczone do dimerów DMSO (tri- i tetramery mają znaczenie marginalne) i dwucząsteczkowych układów (1:1) DMSO-CHF, co potwierdzają symulacje obliczeniowe dynamiki molekularnej jak i badania metodami $^1\text{H NMR}$ [186]. Oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami DMSO jest natury wiązania wodorowego z odległością $2,38 \text{ \AA}$ i energią $-19,8 \text{ kJ/mol}$, podczas gdy tworzenie asocjatu DMSO-CHF jest bardziej korzystne energetycznie ($-34,4 \text{ kJ/mol}$), przy zbliżonej wartości długości wiązania wodorowego ($2,33 \text{ \AA}$).

W badanym układzie trójskładnikowym (PBS-CHF-DMSO/DMF) należy jeszcze rozpatrywać możliwe oddziaływania pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika a łańcuchem polimeru. Biorąc pod uwagę rozważania n.t. rozkładu gęstości elektronowej przytoczone powyżej, można się spodziewać wykształcenia silnego oddziaływania pomiędzy elektrofilami - grupami metylowymi DMSO (lub DMF) a dwiema wolnymi parami elektronowymi obecnymi na atomie tlenu (rysunek 56d). Przyłączenie sferycznych cząsteczek (jak DMSO czy DMF) poprzez oddziaływanie wodorowe, będzie powodowało obniżenie mobilności łańcucha polimerowego i w efekcie jego rozpuszczalności w mieszaninie dwóch rozpuszczalników. Zatem ten proces dodatkowo może sprzyjać powstawaniu obserwowanego procesu żelowania mieszaniny. Ze względu na wartości momentów dipolowych DMF i DMSO sądzić należy, że oddziaływanie z łańcuchem polimerowym będzie silniejsze w przypadku tiopochodnej, co wydaje się mieć potwierdzenie w przeprowadzonym eksperymencie. Temperatura przejścia roztworu z fazy żelowej do klarownego wynosiła $49,2^\circ\text{C}$ dla mieszaniny CHF-DMF i $50,6^\circ\text{C}$ dla mieszaniny CHF-DMSO. Różnica w temperaturze przejścia może wynikać z większej siły, z jaką grupy metylowe DMSO oddziałują z atomami tlenu w łańcuchu polimerowym [187 – 188].

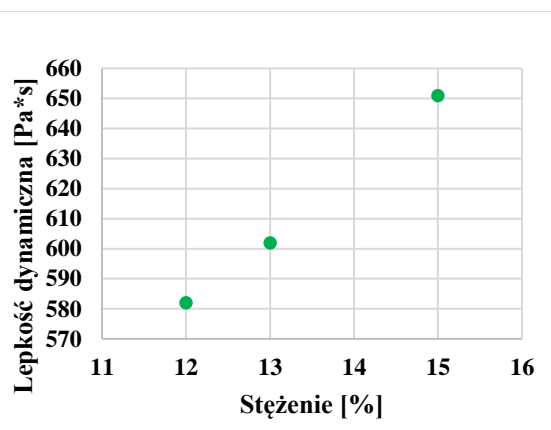


Rysunek 56. Budowa cząsteczki: a) dimetylosulfotlenku (DMSO), b) dimetyloformamid (DMF), c) chloroformu (CHF), d) poliburszynian butylenu (PBS) wraz oznaczeniem grup nukleofilowych i elektrofilowych

Podgrzanie roztworu powyżej temperatury przejścia pozwoliło na pomiar jego właściwości, w stanie, w którym nadawał się on do procesu elektroprzędzenia. Rysunki 57 i 58 prezentują otrzymane dane.



Rysunek 57. Pomiary lepkości dynamicznej BioPBS FZ 71 z dodatkiem DMF



Rysunek 58. Pomiary lepkości dynamicznej PBE 003 z dodatkiem DMF

Badania wykazały, że BioPBS FZ71 oraz PBE 003 mimo posiadania zbliżonych mas cząsteczkowych, wynoszących kolejno 161,644 kDa oraz 161,498 kDa oraz gęstości $1,26 \text{ g/cm}^3$ znacząco różnią się między sobą wartościami lepkości dynamicznej (rysunek 57 i 58).

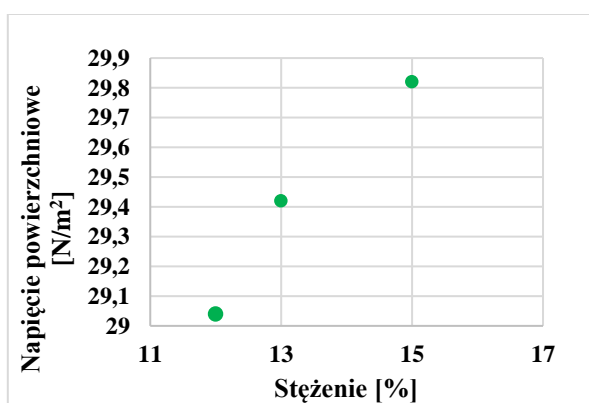
Możliwym jest, że częściowo wpływ na uzyskane różnice mógł mieć fakt, że pomiary nie zostały przeprowadzone w układzie pozwalającym na powtarzalne wykonywanie badań (brak układu termostatującego roztwory). Pomiar temperatury był prowadzony za pomocą pirometru, który nie pozwala na zachowanie całkowitej pewności w kwestii zmierzonej temperatury.

W przypadku BioPBS FZ71 między poszczególnymi stężeniami wzrost lepkości wynosił ok. 3% i 7%. Znacznie bardziej widoczne są różnice między poszczególnymi stężeniami PBE 003. W tym przypadku wzrost jest znacznie bardziej widoczny i wynosił 15% oraz 37%. Dysproporcje są znacznie bardziej widoczne, gdy porównamy wartości pomiaru między dwoma materiałami. Dla stężenia 8% lepkość różniła się o 57%, w przypadku kolejnego wartość była niższa o 52%, a dla najwyższego 32%.

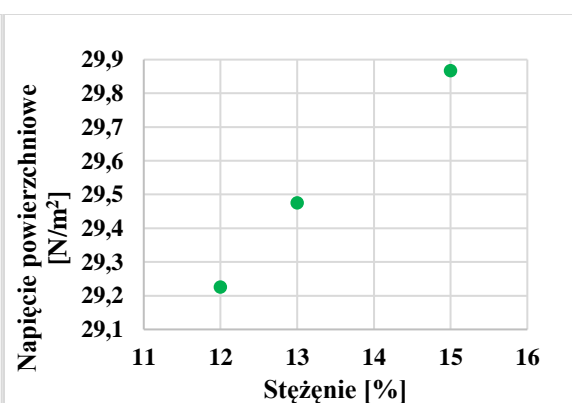
Analizując pomiary lepkości dynamicznej, rozbieżność między badanymi materiałami może wynikać z innej przyczyny niż średnia masa cząsteczkowa, która jest bardzo zbliżona dla obu granulatów. Należy mieć na uwadze, że jak już wcześniej wspomniano pomiary nie zostały przeprowadzone w stałych warunkach termicznych (możliwe różnice w temperaturach badanych roztworów) co mogło w pewnym stopniu wpłynąć na uzyskane wyniki, ale nie w tak drastyczny sposób.

Wysoce prawdopodobnym jest, że czynnikiem wpływającym na dysproporcje w uzyskanych wynikach pomiarów lepkości dynamicznej są dodatki funkcyjne obecne w tworzywach, w celu poprawy ich właściwości podczas przetwórstwa lub użytkowania w gotowym wyrobie.

Interesującym zagadaniem jest zmierzona wartość napięcia powierzchniowego roztworów, która jest niemal identyczna w obu badanych przypadkach (rysunek 59 i 60). Zmierzone wartości niezależnie od punktu odniesienia, czy porówna się je między poszczególnymi stężeniami czy roztworami polimerowymi znajdują się w zakresie błędu pomiarowego zawierając się w przedziale od ok. 1-1.5%. Jest to interesujące biorąc pod uwagę różnice w lepkościach dynamicznych, które sięgają ponad 50% w przypadku stężenia 13% oraz 15%, choć należy zauważyć, że wartości te nie są od siebie zależne.



Rysunek 59. Pomiary napięcia powierzchniowego roztworów BioPBS FZ 71 z dodatkiem DMF



Rysunek 60. Pomiary napięcia powierzchniowego roztworów PBE 003 z dodatkiem DMF

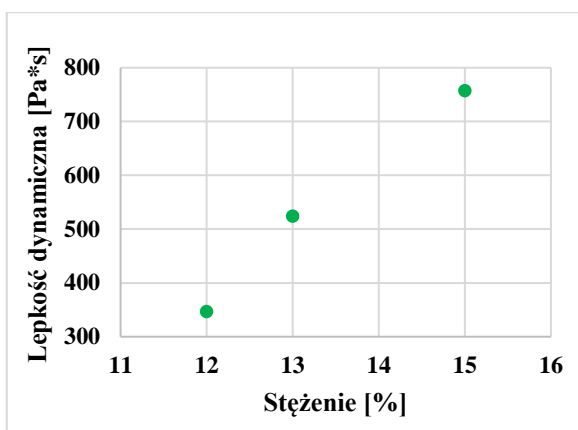
Dodatkowo zmierzone zostało przewodnictwo elektryczne przygotowanych roztworów. Przeprowadzone testy pozwoliły ustalić, że konduktywność wszystkich roztworów jest bardzo niska i spada wraz ze wzrostem stężenia polimeru (tabela 7). Wykazano, że wartość przewodnictwa ulega obniżeniu w zakresie od 20 do 30% w każdym kolejnym z badanych stężeń

Tab. 7 Przewodnictwo elektryczne roztworów BioPBS FZ 71 oraz PBE 003 w CHF oraz dodatkiem 10% DMF

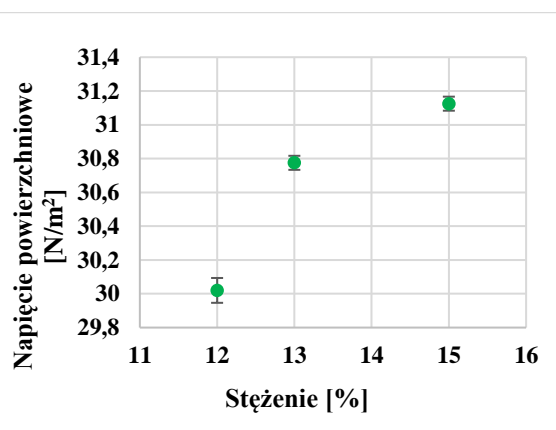
Stężenie polimeru w roztworze	Przewodnictwo [μ S]	
	BioPBS FZ 71	PBE 003
12%	0,14	0,14
13%	0,10	0,11
15%	0,08	0,08

Ostatnim tworzywem używanym w serii roztworów przygotowanych na bazie chloroformu oraz dimetyloformamidu jest BioPBS FD92. Ze względu na różnice w przygotowaniu oraz późniejszym zachowaniu tych roztworów, w odniesieniu do pozostałych przedstawionych już roztworów, przypadek ten należy omówić indywidualnie. Procedura przygotowania roztworów była identyczna jak w przypadku BioPBS FZ 71 oraz PBE 003, z tą różnicą, że dodatek drugiego rozpuszczalnika (DMF) nie powodował żadnych trwałych zmian w postaci żelowania. Dopiero dodatek 30% objętościowych DMF w odniesieniu do objętości chloroformu powodował zmętnienie i zmianę konsystencji. Możliwe jest, że oddziaływania między grupami metylowymi oraz cząsteczkami tlenu nadal odbywają się na opisanej wcześniej zasadzie, ale są znacznie słabsze i niezauważalne przy niższych stężeniach drugiego rozpuszczalnika.

Jest to bardzo istotne ze względu na brak konieczności dostarczania ciepła w trakcie procesu. Pomiar lepkości dynamicznej wykazały, że jej wartości znajdują się pomiędzy przedziałami zmierzonymi dla pozostałych badanych polibursztynianów i wynosiły od 346,8 do 757,4 Pa*s (rysunek 61). Dopiero w przypadku najwyższego stężenia wynoszącego 15% wartość była wyższa niż dla pozostałych (BioPBS FZ 71 oraz PBE 003). Porównanie wartości mas cząsteczkowych badanych trzech tworzyw nie wykazało znaczących różnic pomiędzy używanymi materiałami.



Rysunek 61. Lepkość dynamiczna BioPBS FD 92 z dodatkiem 10% DMF



Rysunek 62. Napięcie powierzchniowe BioPBS FD 92 z dodatkiem 10% DMF

Wartości przewodnictwa elektrycznego zmierzone dla roztworów opartych na BioPBS FD 92 z chloroformem oraz dodatkiem dimetyloformamidu pokrywają się z wynikami otrzymanymi dla BioPBS FZ 71 oraz PBE 003 (tabela 7 i 8). Spadek konduktywności skorelowany jest ze wzrostem stężenia polimeru w roztworze i tak jak w przypadku omawianych wcześniej roztworów polimerowych opartych na PBE 003 oraz BioPBS FZ 71, plasował się na podobnym poziomie i malał o 30% co stężenie.

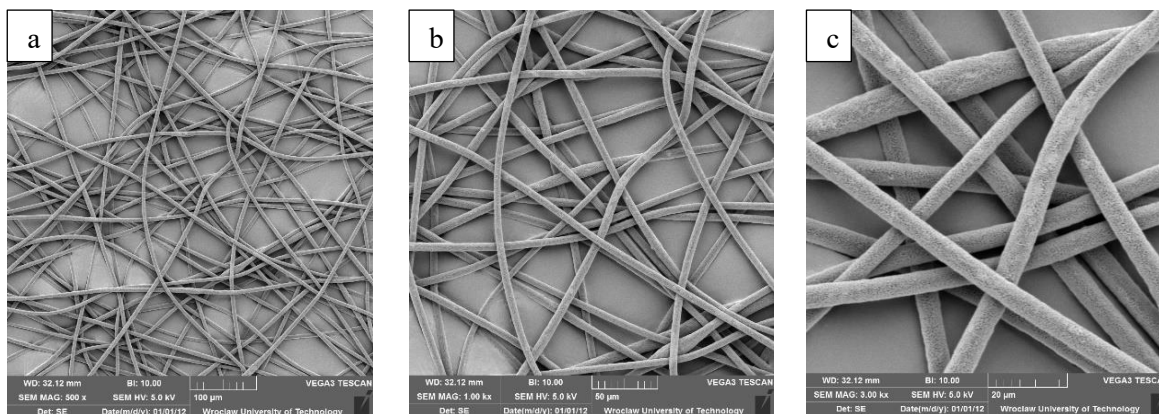
Tab. 8 Zestawienie wartości przewodnictwa elektrycznego dla roztworów BioPBS FD 92 z dodatkiem DMF

Stężenie roztworu	Przewodnictwo elektryczne [μS]
12%	0,13
13%	0,10
15%	0,07

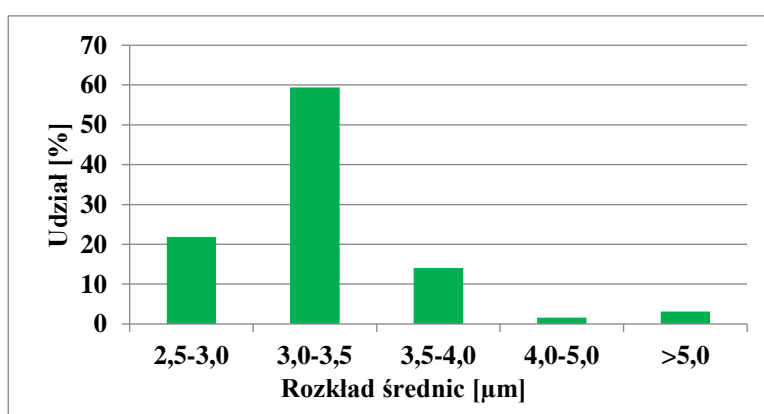
Do procesu elektroprzędzenia wykorzystano roztwory o stężeniach wynoszących 15%. Testy wykazały, że badane roztwory o tym stężeniu charakteryzowały się optymalnymi wartościami lepkości dynamicznej, co po ustaleniu poprawnych paramentów aparaturowych pozwoliło na wytworzenie struktur włóknistych bez defektów. Największym ograniczeniem związanym z wykorzystywaniem tych roztworów było obecne zjawisko żelowania. Znacząco wpływało ono na ograniczenie czasu, w którym można było prowadzić proces elektroprzędzenia do około godziny. Pomimo tych komplikacji udało się uzyskać struktury

włókniste bez defektów w postaci wrzecion (rysunek 63). Zmierzony zakres wartości średnic zawierał się pomiędzy 2,5 a 5 μm (rysunek 64). W badanych próbkach, przeważały włókna o średnicy 3 μm , których udział wynosił około 59%. Kolejne dwie najliczniejsze grupy stanowiły struktury o średnicach 2,5 oraz 3,5 μm , stanowiące odpowiednio 22% oraz 14% populacji włókien. Najmniej licznie występowały włókna o średnicach 4 oraz 5 μm , ich udział był marginalny i wynosił łącznie mniej niż 5%. Podczas analizy morfologii struktur na mikroskopie SEM, zaobserwowano, że włókna na swojej powierzchni posiadają pory.

Zjawisko porowatości włókien zostało zaobserwowane również przez inne zespoły badawcze wykorzystujące PBS oraz układy dwurozpuszczalnikowe (CHF 61,2°C, DMF 153°C). Jest ono spowodowane różnicą temperatur wrzenia rozpuszczalników.



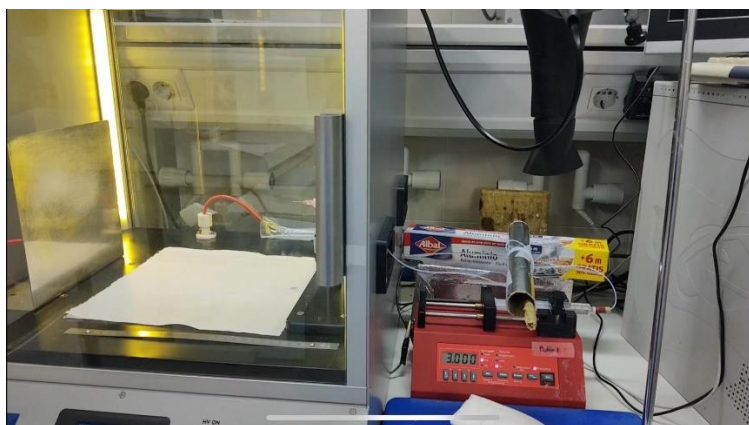
Rysunek 63. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu PBE 003 z dodatkiem 10% DMF, przyłożone napięcie: 12 kV, Prędkość przepływu roztworu: 5 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 25 cm, Temperatura: 21°C, Wilgotność: 37%, Średnica wewnętrzna igły: 1,19 mm



Rysunek 64. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 63, zakres zmierzonych średnic: 2,6 – 6,5 μm , wartość średnia: 3,3 μm

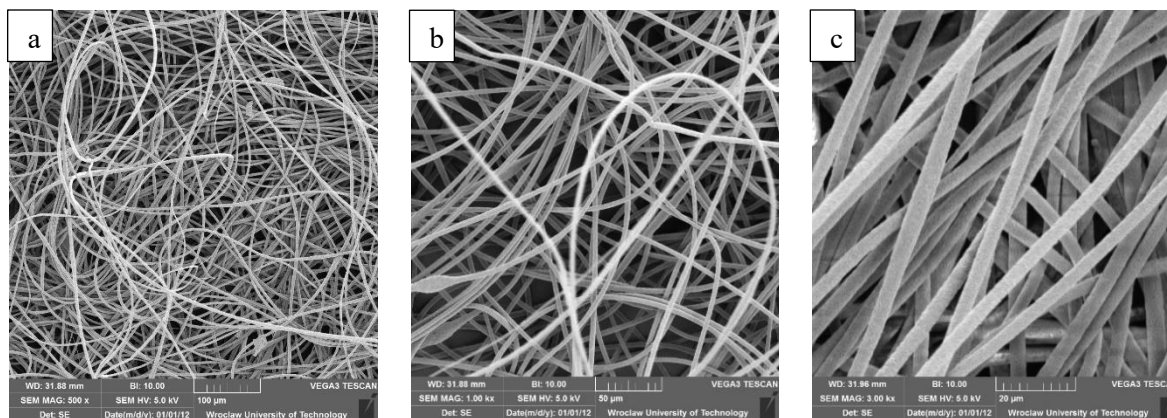
W celu ograniczenia wpływu efektu żelowania na proces elektroprzędzenia oraz wydłużenia czasu przydatności roztworu, zmodyfikowano układ badawczy. Efekt został osiągnięty poprzez

dodanie nagrzewnicy mogącej utrzymywać roztwór w podwyższonej temperaturze na odcinku od strzykawki do iniektora (rysunek 65). Temperatura została dobrana w sposób pozwalający na utrzymywanie temperatury oscylującej w granicach 40°C w strzykawce oraz około 29°C dla roztworu wypływającego z igły iniektora, co pozwalało na stabilne prowadzenie procesu. Stwierdzono, że wprowadzona modyfikacja pozwala osiągnąć efektywność na tyle wysoką, aby wydłużyć czas pojedynczej sesji do ponad 2 godzin i całkowicie wyeliminować problem żelowania.



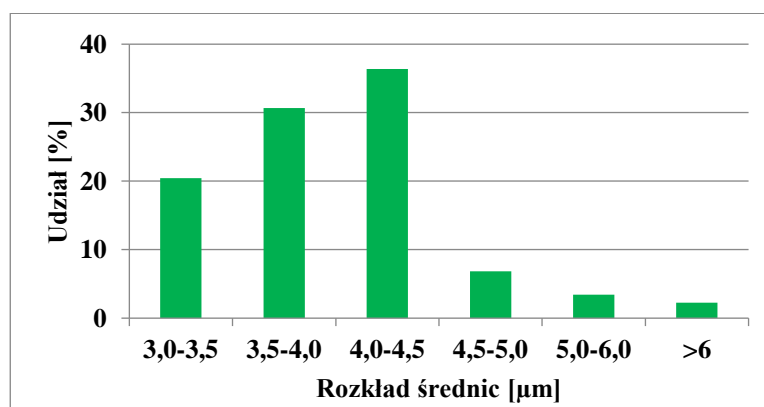
Rysunek 65. Układ do prowadzenia procesu elektroprzędzenia w podwyższonej temperaturze

Prowadząc proces w warunkach podwyższonej temperatury z powodzeniem uzyskano struktury włókniste na których znajdowały się nieliczne wrzeciona (rysunek 66). Należy zauważyć, że i w przypadku tej próbki obserwowano porowatą morfologię w obrębie całej badanej struktury. Zakres zmierzonych średnic wahał się w przedziale od 3 do 6 μm (rysunek 67). Największy udział posiadały włókna o średnicach 4,0; 3,5 oraz 3 μm które stanowiły kolejno 36,36%, 30,68% oraz 20,45%. Znacznie rzadziej występowały włókna o średnicy 4,5 μm , które stanowiły 6,82% populacji badanych włókien. Średnice zawierające się w przedziale od 5 do 6 μm odnosiły się do defektów w postaci tworów wrzecionowatych i stanowiły 3,41% oraz 2,27%. Modyfikacja temperatury roztworu nie wpłynęła w żaden sposób na porowatość. Powierzchnia struktur elektroprzędzonych pozostawała taka sama w przypadku prowadzenia procesu w warunkach otoczenia jak i podwyższonej temperatury.



Rysunek 66. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu PBE 003 z dodatkiem 10% DMF w podniesionej temperaturze, przyłożone napięcie: 10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 3 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 24 cm, Temperatura: 28°C, Wilgotność: 37%, Średnica wewnętrzna igły: 0,33 mm

Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x

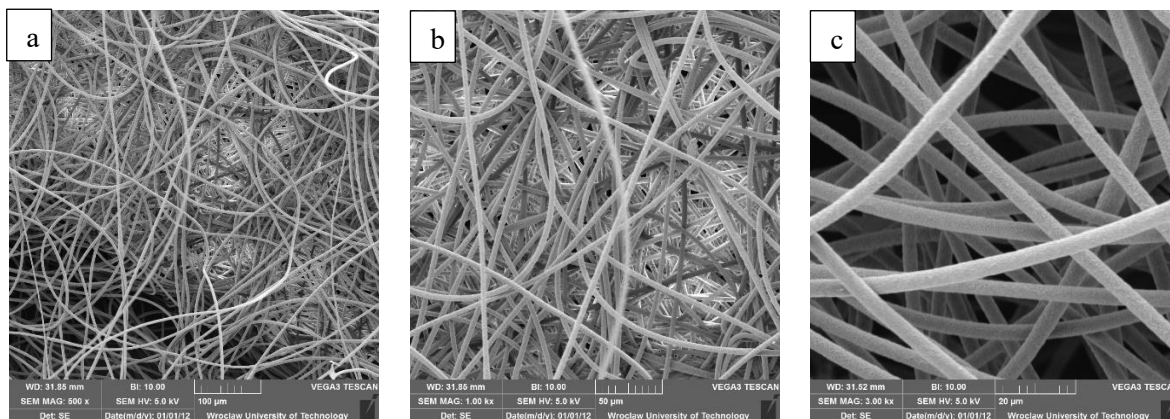


Rysunek 67. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 66, zakres zmierzonych średnic: 3,0 – 6,9 µm, wartość średnia: 4,0 µm

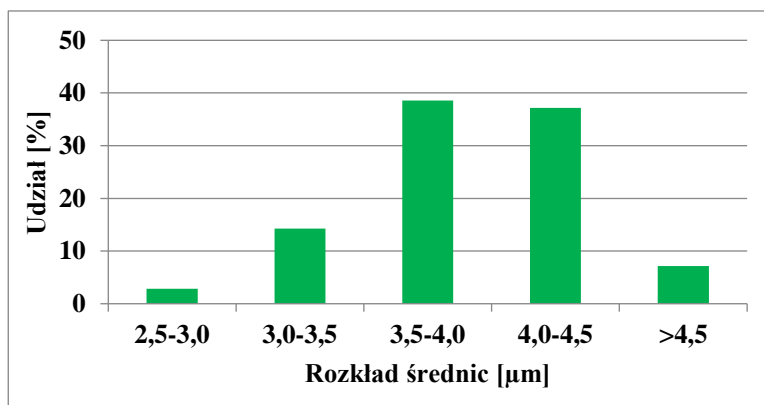
Ze względu na występowanie deformacji w wytworach, postanowiono zmodyfikować parametry procesowe (zwiększenie przyłożonego potencjału elektrycznego), co miało na celu zwiększenie zjawisk niestabilności i rozciągnięcie nadal występujących splątań łańcuchów w postaci wrzecion.

Wykazano, że zwiększenie przyłożonego potencjału o 1 kV wystarczyło, aby usunąć niepożądane defekty oraz przyczyniło się do zmiany rozkładu średnic (rysunek 68). Zakres średnic materiału wytworzonego przy wyższym potencjale zawierał się w przedziale od 2,5 do 4,5 µm, co oznacza spadek od 17 do 25% gdy porównamy wartości najniższe oraz najwyższe (rysunek 69). Najczęściej występującymi włóknami były te o średnicy 3,5 oraz 4 µm, których udział procentowy wynosił 38,57 oraz 37,14%. Znacznie rzadziej występowały struktury o średnicy 3 µm stanowiące 14,29% oraz 4,5 µm (7,14%). Najmniej liczne jednak nadal

występujące były włókna o średnicy 2,5 μm , których udział w badanych próbkach stanowił 2,86%. Jak widać zwiększenie przyłożonego potencjału pozwoliło na zawężenie zakresu występujących średnic a co za tym idzie homogeniczności.



Rysunek 68. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu PBE 003 z dodatkiem 10% DMF w podniesionej temperaturze, przyłożone napięcie: 11 kV, Prędkość przepływu roztworu: 3 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 24 cm, Temperatura: 28°C, Wilgotność: 42%, Średnica wewnętrzna igły: 0,33 mm
Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x



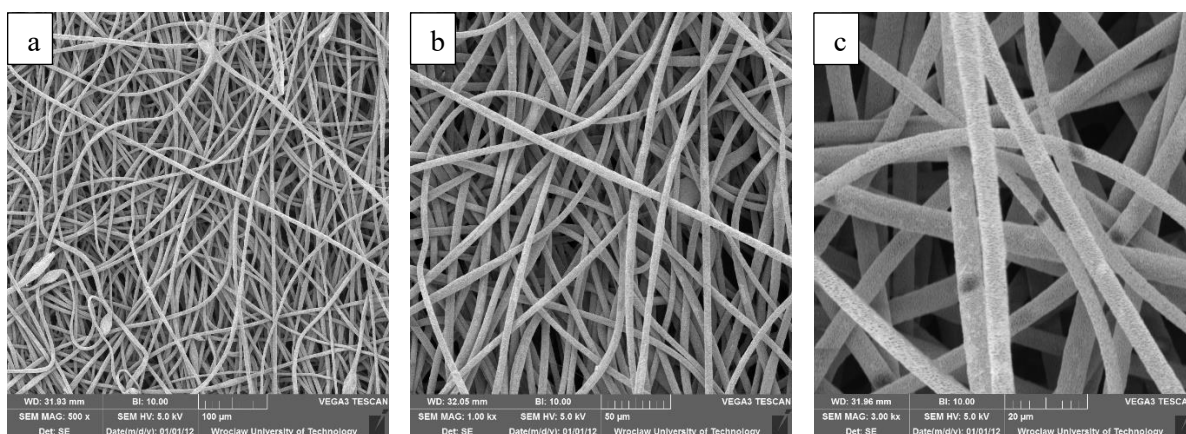
Rysunek 69. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 68, zakres zmierzonych średnic: 2,7 – 4,7 μm , wartość średnia: 3,9 μm

W toku postępowania badań wykazano również możliwość prowadzenia procesu bez zastosowania igły na końcu iniektora oraz to jak ta modyfikacja wpływa na morfologię wytwarzanych struktur co zostało przedstawione na rysunku 70. Źródła literaturowe wskazują, że igła może mieć wpływ na średnicę formowanych włókien, ale również na polaryzację roztworu przepływającego przez nią obniżając wartość przyłożonego potencjału elektrycznego. Testy wykazały, że wymagane parametry procesowe znacząco odbiegają od wartości w systemach igłowych. Potencjał elektryczny wymagany do uzyskania struktur włóknistych

był dwukrotnie wyższy w przypadku dyszy o średnicy 2,9 mm w porównaniu do wcześniej omawianych próbek. Wynika to z kilku czynników, pierwszym z nich jest znacznie większa powierzchnia kropli roztworu z której powstaje stożek Taylora. Wraz ze zwiększeniem powierzchni rośnie ilość energii wymagana do jego wytworzenia, a w raz z nią wymagana wartość pola elektrycznego.

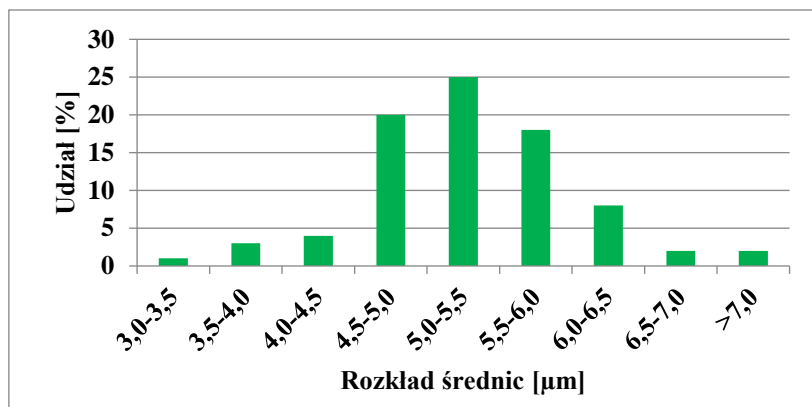
Ze względu na znacznie większą powierzchnię dyszy w porównaniu do igły oraz brak możliwości wstępnej orientacji łańcuchów polimerowych struktury te mogą mieć znacznie większy rozkład uzyskiwanych średnic. Analiza histogramu przedstawiona na rysunku 71 pozwala na stwierdzenie, że uzyskane struktury zawierają się w przedziale od 3 do 7 μm , ale dominującą grupą są te występujące w przedziale od 4,5 do 5,5 μm .

Ostatnią znaczącą różnicą w porównaniu do wcześniej opisywanych układów są prędkości przepływu roztworów. W trakcie badań stwierdzono, że aby zainicjować proces wymagane są znacznie wyższe przepływy niż w przypadku układu opartego o igłę, wynoszą one od 5 do 7 ml/h. Wiąże się to częściowo z powierzchnią, na której następuje proces parowania, która jest ponad dwukrotnie wyższa w porównaniu do igły o średnicy 1,19 mm oraz dziewięciokrotnie w stosunku do najmniejszej igły wykorzystywanej w badaniach (0,33 mm).



Rysunek 70. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu PBE 003 z dodatkiem 10% DMF w podniesionej temperaturze, przyłożone napięcie: 23 kV, Prędkość przepływu roztworu: 6 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 25 cm, Temperatura: 32°C, Wilgotność: 24%, dysza (bez igły) 2,9 mm

Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x



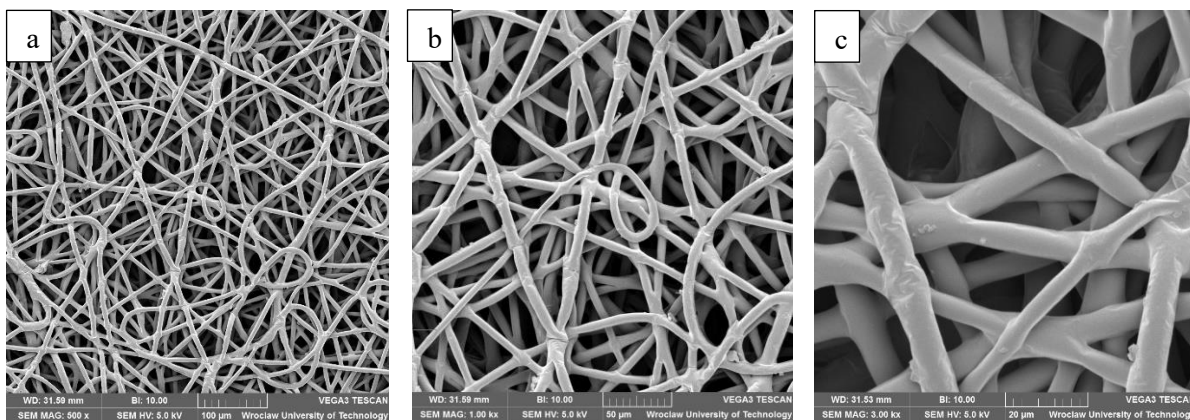
Rysunek 71. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 70, zakres zmierzonych średnic: 3,1 – 7,9 µm, wartość średnia: 5,0 µm

Interesujące zjawisko zostało zaobserwowane w przypadku BioPBS FD 92. Struktury wykonane z roztworów opartych na tym tworzywie oraz dodatku DMF różniły się pod kątem morfologii od opisywanych powyżej. Pierwszą znaczącą różnicą jest brak porowatości we wszystkich materiałach niezależnie od zastosowanych parametrów procesowych (rysunek 72, 74 oraz 76). Kolejną jest zauważalnie większa średnica otrzymywanych włókien oraz brak deformacji w postaci wrzecion na włóknach, niezależnie od doboru parametrów procesowych.

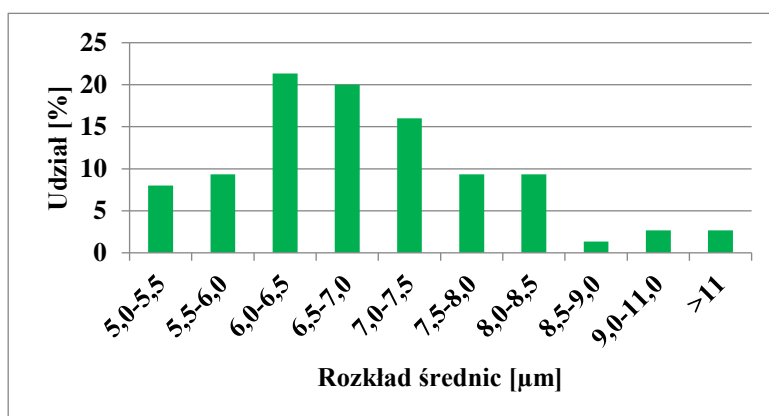
Dla pierwszego zestawu parametrów udało się uzyskać strukturę typu cross-link, gdzie włókna zostały spojone w miejscach styku (rysunek 72). Dzieje się tak gdy odkładany na kolektorze materiał nie został do końca pozbawiony rozpuszczalnika na odcinku między końcem igły a kolektorem. Uzyskany materiał charakteryzował się średnicami w zakresie od 5 do 10 µm (rysunek 73). Najczęściej występującymi średnicami były te o rozmiarach: 6; 6,5 oraz 7 µm, których udział wynosił kolejno 21,33%, 20% oraz 16%. Udziały włókien o niższych średnicach takich jak 5 oraz 5,5 µm stanowiły łącznie 17,33% podobnie jak w przypadku 7,5 oraz 8 µm (18,66%). Znacznie mniejszy odsetek stanowiły wartości skrajne od 8,5 do 10 µm, ponieważ występowały one najczęściej w miejscach, gdzie spajały się ze sobą dwa lub więcej włókien.

Czynnikiem powodującym tak duże rozbieżności wielkości włókien jest pozostający w strukturze włókna rozpuszczalnik, który nie był w stanie odparować na tak krótkim dystansie pomiędzy końcem igły a kolektorem (25 cm), przez co działanie pola elektrycznego i zjawisk niestabilności powodowało powstawanie włókien o niejednorodnej średnicy. Dodatkowo wpływ na proces odparowania rozpuszczalnika mogła mieć wysoka wilgotność względna

wynosząca 67%, podczas prowadzenia procesu, co wpłynęło na zmniejszenie jego intensywności.



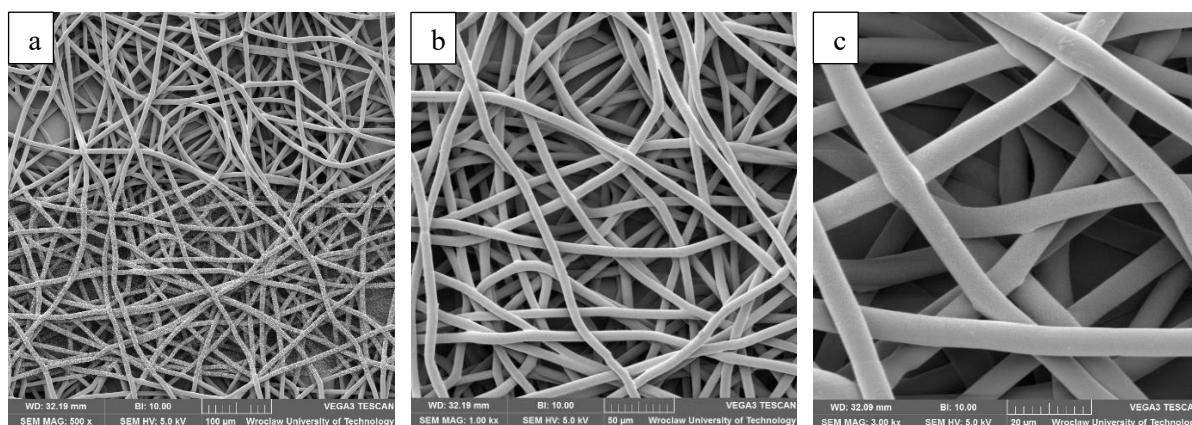
Rysunek 72. Struktura typu cross-linked otrzymana dla roztworu BioPBS FD92 z dodatkiem 10% DMF, przyłożone napięcie: 10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 2,5 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 25 cm, Temperatura: 20°C, Wilgotność: 67%, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm
Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x



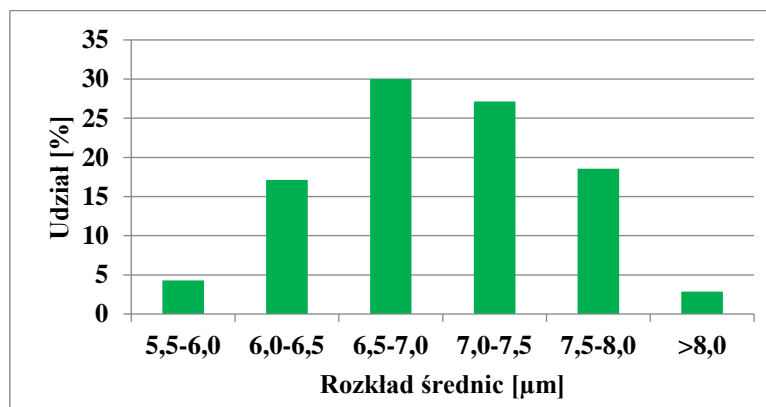
Rysunek 73. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 72, zakres zmierzonych średnic: 5,2 – 11,5 μm, wartość średnia: 7,0 μm

Kolejna z omawianych próbek również wykazuje początki powstawania struktury typu cross-link (rysunek 74). Została ona wytworzona w warunkach procesowych tożsamyh do opisanej powyżej, z wyjątkiem przyłożonego napięcia (9,5 kV) oraz wilgotności (56%). Zakres średnic jest węższy niż w przypadku wcześniej omawianego materiału i zawiera się w przedziale od 5,5 do 8 μm (rysunek 75). Najprawdopodobniej większe skupienie średnic wokół tego przedziału dla tej struktury wynika ze zwiększonej intensywności parowania rozpuszczalnika na co wpływ miała niższa wartość wilgotności względnej powietrza

wynosząca 53%. Dzięki temu wpływ procesów niestabilności oraz rozciągania został ograniczony na tyle aby uformowane włókna utrzymywały się w zmierzonym zakresie średnic. Mimo mniej zróżnicowanego rozkładu wartość średniej średnicy jest niemal identyczna i wynosi 6,96 μm w porównaniu do 7,00 μm dla poprzedniego materiału.



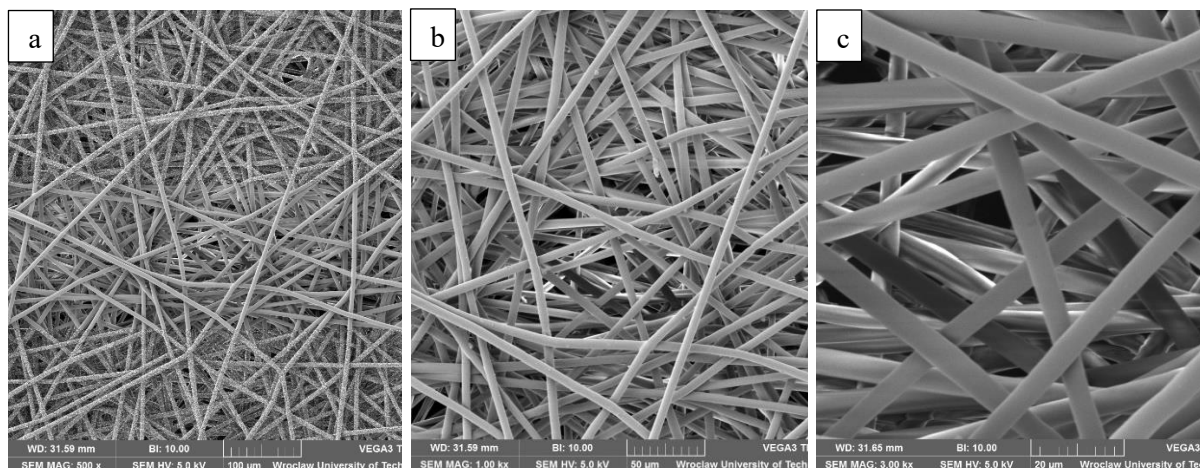
Rysunek 74. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu BioPBS FD 92 z dodatkiem 10% DMF, przyłożone napięcie: 9,5 kV, Prędkość przepływu roztworu: 2,5 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 25 cm, Temperatura: 20°C, Wilgotność: 53 %, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm
Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x



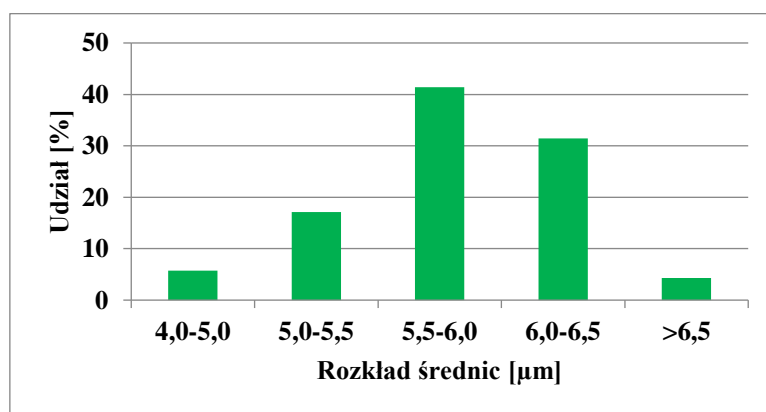
Rysunek 75. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 74, zakres zmierzonych średnic: 5,8 – 8,2 μm , wartość średnia: 7,0 μm

Analizując wpływ paramentów procesowych na dotychczas wytworzone struktury, dobrano ich optymalne wartości. Roztwory, w których wykorzystywano BioPBS FD 92 wymagały wydłużenia odległości między igłą a kolektorem (27,5 cm) oraz zmniejszenia przyłożonego potencjału elektrycznego do wartości 8,0 kV (rysunek 76). Te dwie modyfikacje pozwoliły na znaczące zmniejszenie wartości średniej średnicy włókien do 5,81 μm , co przekłada się na spadek o ok. 15% w porównaniu do wcześniej omawianych struktur

(rysunek 77). Analiza histogramów pozwala stwierdzić, że najczęściej występujące wartości średnic uległy przesunięciu do najniższych wartości skrajnych pozostałych dwóch materiałów. Największy udział w całym zbiorze miały włókna średnicy 5,5 μm (41,43%), następnie 6,0 μm (31,43%) oraz 5,0 μm (17,14%). Udział skrajnych średnic: 4 oraz 6,5 μm łącznie wynosił 10%. Odpowiedni dobór parametrów procesowych pozwolił na uzyskanie struktur o znacznie lepszej homogeniczności wymiaru oraz morfologii bez jakichkolwiek deformacji.



Rysunek 76. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu BioPBS FD 92 z dodatkiem 10% DMF, przyłożone napięcie: 8 kV, Prędkość przepływu roztworu: 2.5 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 27.5 cm, Temperatura: 20°C, Wilgotność: 49 %, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm
Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x



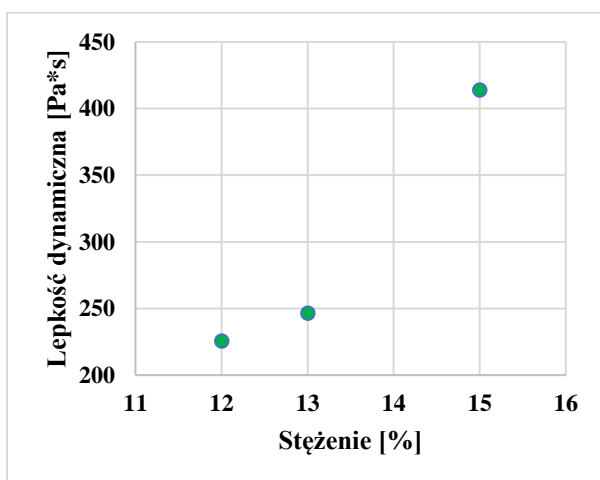
Rysunek 77. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 76, zakres zmierzonych średnic: 4,4 – 6,7 μm , wartość średnia: 5,8 μm

Podczas przenoszenia materiałów z kolektora do woreczków strunowych zaobserwowano różnicę w ładunkach elektrostatycznych pozostających na materiałach po procesie elektroprzędzenia. Wszystkie materiały zawierające PBE 003 posiadały na swojej powierzchni

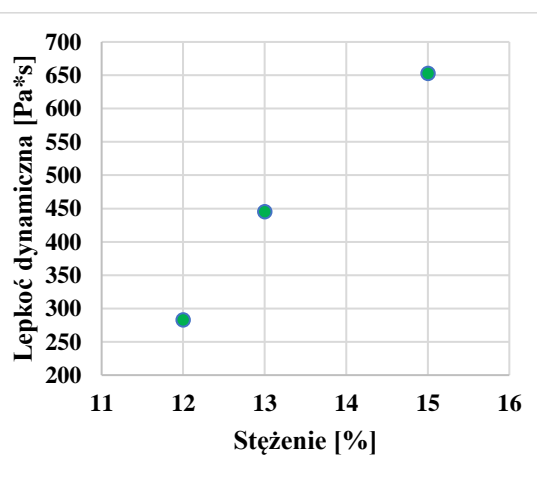
szczątkowy ładunek elektrostatyczny, który w skuteczny sposób wydłużał czas przenoszenia włókien z kolektora, poprzez ciągłe przyleganie do rękawic lub ścianek woreczka. W przypadku FD 92 nie stwierdzono występowania ładunku szczątkowego lub jego wielkość była zbyt niska, aby można było zaobserwować jego działanie.

7.2.2. Elektroprzewodzenie struktur z roztworów z dodatkiem DMSO

Kolejnym systemem dwurozpuszczalnikowym użytym w pracy jest system oparty o chloroform (CHF) oraz dimetylosulfotlenek (DMSO). Podobnie jak w przypadku dimetyloformamidu (DMF) dodatek tego rozpuszczalnika powodował żelowanie roztworu. Wykonanie roztworów oraz pomiary ich właściwości zostały przeprowadzone analogicznie jak w przypadku wcześniej omawianego systemu rozpuszczalnikowego z DMF. Pomiary lepkości dynamicznej wykazały wartości zbliżone do tych uzyskanych dla dimetyloformamidu w przypadku BioPBS FZ 71 (rysunek 78). Wszystkie trzy stężenia były średnio niższe o ok. 10% w przypadku dimetylosulfotlenku. Różnice tego typu są zjawiskiem wynikającym z interakcji pomiędzy łańcuchem polimerowym a rozpuszczalnikiem. Znacznie większe dysproporcje można zauważyć w przypadku PBE 003, gdzie przy stężeniu 12% różnica w lepkości jest niemal dwukrotnie wyższa (283 DMSO, 582 DMF) (rysunek 79). Różnica ta maleje wraz ze wzrostem zawartości polimeru, gdzie przy stężeniu roztworu wynoszącym 13% lepkość dynamiczna roztworu jest niższa o 25% w porównaniu do analogicznego stężenia opartego na DMF. Wraz ze zwiększeniem stężenia dysproporcja zanika i zmierzone wartości stają się niemal równe (652,9 DMSO i 650,9 DMF).



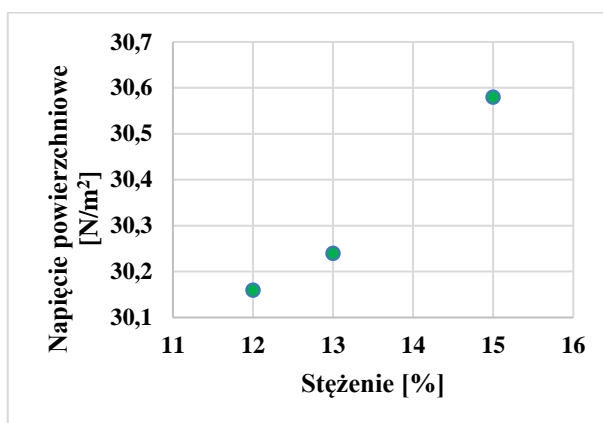
Rysunek 78. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 58, zakres zmierzonych średnic: 4,45 – 6,74 μm , wartość średnia: 5,81 μm



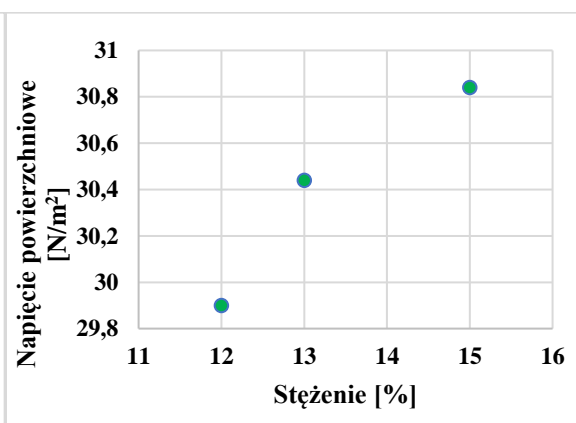
Rysunek 79. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 58, zakres zmierzonych średnic: 4,45 – 6,74 μm , wartość średnia: 5,81 μm

Badania napięcia powierzchniowego wykazały nieznaczne różnice wartości między BioPBS FZ 71 oraz PBE 003 (rysunek 80 i 81). Dla stężenia 12% zmierzona wartość była niższa w przypadku PBE 003 i wynosiła 29,9 N/m² w porównaniu do 30,16 N/m² zmierzonej dla BioPBS FZ 71. Tendencja odwraca się w przypadku kolejnych stężeń, które osiągają wartość 30,44 N/m² dla roztworu 13% oraz 30,84 N/m² w przypadku najwyższego stężenia.

Badania napięcia powierzchniowego wykazały nieznaczne różnice wartości między BioPBS FZ 71 oraz PBE 003. Dla stężenia 12% zmierzona wartość był niższa w przypadku PBE 003 i wynosiła 29,9 N/m² w porównaniu do 30,16 N/m² zmierzonego dla BioPBS FZ 71. Tendencja odwraca się w przypadku kolejnych stężeń, które osiągają wartość 30,44 N/m² dla roztworu 13% oraz 30,84 N/m² w przypadku najwyższego stężenia.

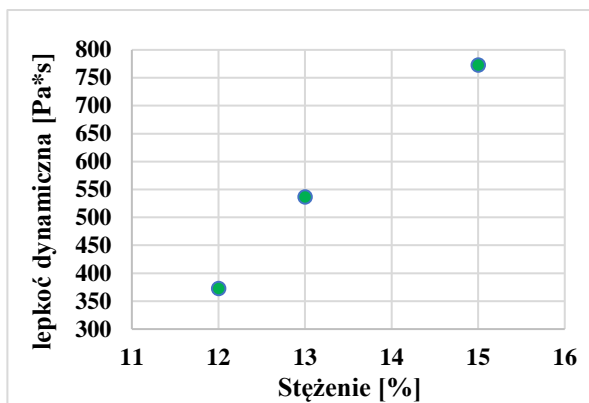


Rysunek 80. Wartości napięcia powierzchniowego dla różnych stężeń roztworów BioPBS FZ 71 z dodatkiem 10% DMSO

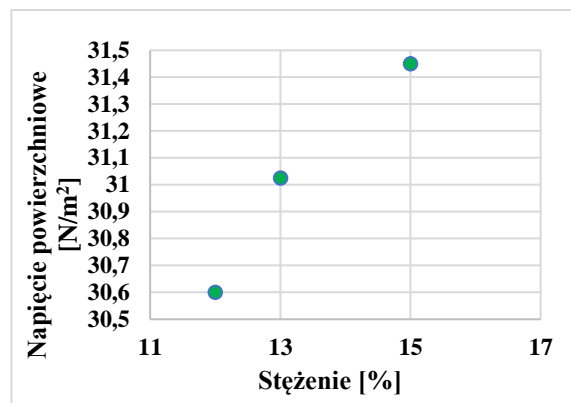


Rysunek 81. Wartości napięcia powierzchniowego dla różnych stężeń roztworów PBE 003 z dodatkiem 10% DMSO

Badania lepkości roztworów BioPBS FD 92 opartych na dimetylosulfotlenku wskazują, że charakteryzuje się on podobnymi cechami co BioPBS FZ 71 z tą różnicą, dysproporcje są jeszcze mniejsze i nie przekraczają 5% dla żadnego z wykonanych roztworów (rysunek 82).

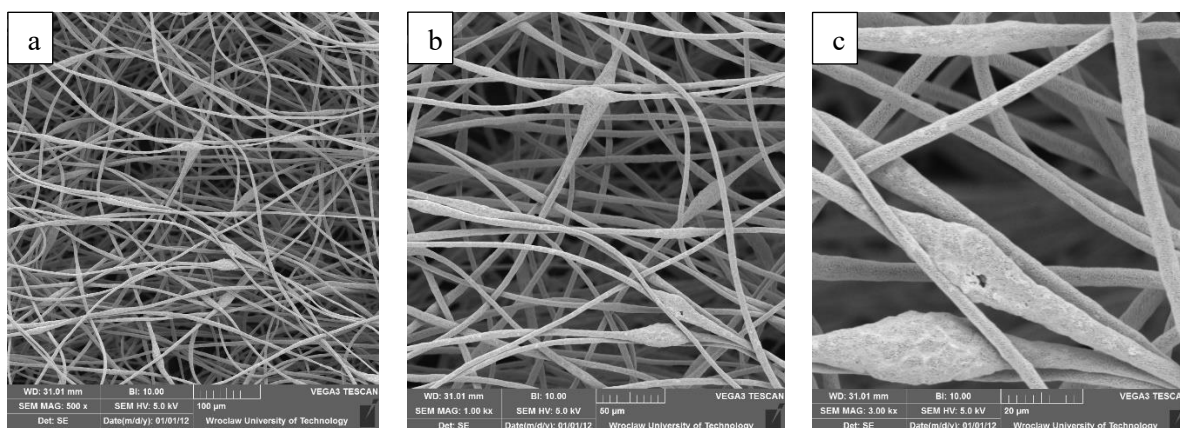


Rysunek 82. Wartości lepkości dynamicznej dla różnych stężeń roztworów BioPBS FD 92 z dodatkiem 10% DMSO

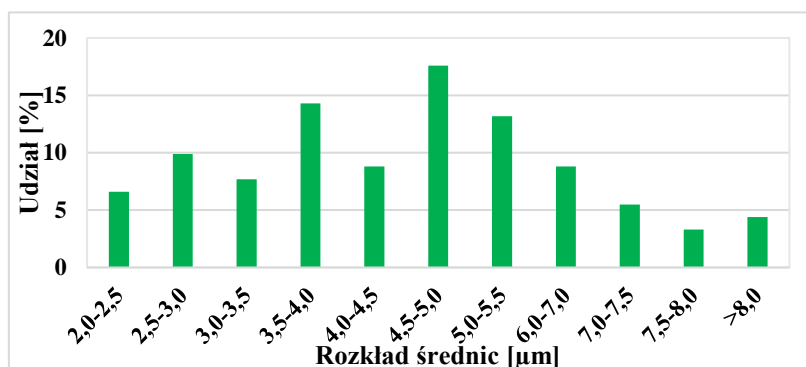


Rysunek 83. Wartości napięcia powierzchniowego dla różnych stężeń roztworów BioPBS FD 92 z dodatkiem 10% DMSO

Elektroprzędzenie roztworów zawierających dodatek dimetylosulfotlenku okazało się bardziej wymagające w porównaniu do roztworów z dodatkiem dimetyloformamidu, ze względu na zwiększoną częstotliwość występowania wrzecion w strukturze oraz niejednorodność średnic uzyskiwanych włókien. Jest to ciekawym zjawiskiem biorąc pod uwagę marginalne różnice właściwości pomiędzy roztworami opartymi na DMF oraz DMSO. Przykładem tego typu morfologii jest poniższa próbka przedstawiona na rysunku 84, w której rozkład średnic zawierał się w przedziale o od 1,5 do 17 μm (rysunek 85). Najczęściej występujące średnice zawierały się w przedziale od 4 do 4,5 μm które stanowiły łącznie niemal 50% (22,37 oraz 25,00%). Ze względu na tak szerokie spektrum średnic wartość średnia uległa przesunięciu do wartości 5,79 μm . Różnica ta wynikała bezpośrednio z występowania struktur wrzecionowatych, które odpowiadały za średnice od 5,5 do 10 μm i stanowiły ponad 30% całej badanej populacji włókien. Dodatkowo podobnie jak w przypadku DMF'u powierzchnia uzyskanych struktur również była porowata.



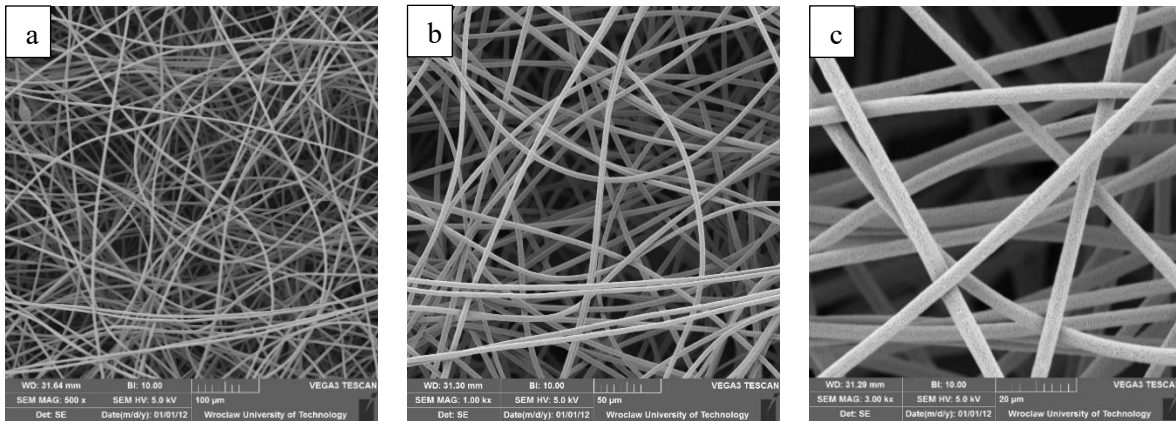
Rysunek 84. Struktura włóknista z wrzecionami otrzymana dla roztworu PBE 003 z dodatkiem 10% DMSO, przyłożone napięcie: 14 kV, Prędkość przepływu roztworu: 4 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 24 cm, Temperatura: 22°C, Wilgotność: 39%, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm
Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x



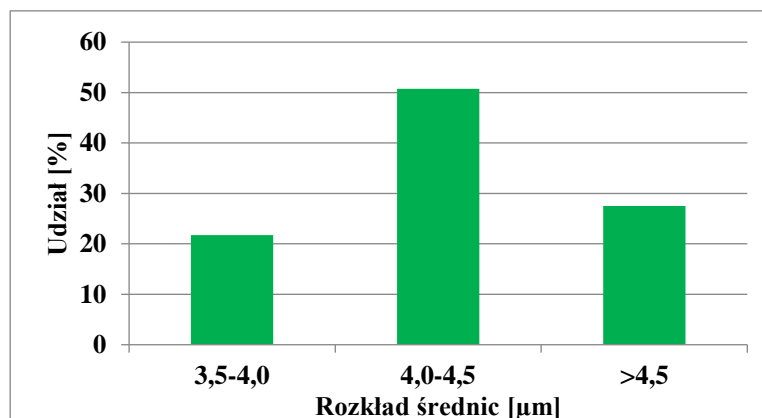
Rysunek 85. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 84, zakres zmierzonych średnic: 1,6 – 17,8 μm, wartość średnia: 5,8 μm

Podobnie jak w przypadku roztworów z udziałem dimetyloformamidu ograniczeniem w procesie było żelowanie roztworu przez co konieczne było zastosowanie układu grzewczego i tożsamy temperatur co w uprzednio omawianym systemie rozpuszczalnikowym.

W celu osiągnięcia włókien o homogenicznym rozkładzie oraz pozbawionych deformacji w postaci wrzecion zmodyfikowano jeden z parametrów, którym była prędkość przepływu. Zmniejszenie strumienia objętościowego miało na celu intensyfikację procesów elongacji strugi roztworu przy użyciu pola elektrycznego co w przypadku poprzedniego materiału oraz rozplątanie łańcuchów polimerowych, które występowały w postaci wrzecion. Zabieg ten okazał się wystarczający pozwalając na całkowite usunięcie wrzecion oraz zawężenie występujących średnic włókien. Analiza morfologii struktury przedstawionej na rysunku 86 pozwoliła stwierdzić, że w całej objętości wytworzonego materiału występowały tylko włókna o średnicach od 3,5 do 4,5 μm. Największy udział posiadały włókna o średnicy 4 μm które stanowiły 50,72 %, co oznacza, że na pozostałe skrajne średnice przypadało 49,28% (3,5 μm – 21,74%, 4,5 μm – 27,54%) (rysunek 87).

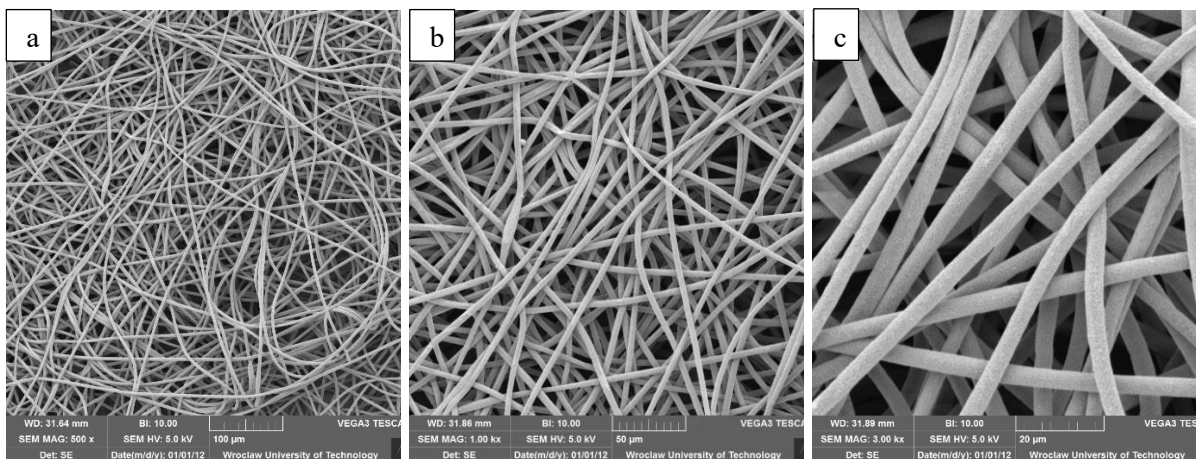


Rysunek 86. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu PBE 003 z dodatkiem 10% DMSO w podniesionej temperaturze, przyłożone napięcie: 14 kV, Prędkość przepływu roztworu: 3 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 24 cm, Temperatura: 31oC, Wilgotność: 39%, %, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm
Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x

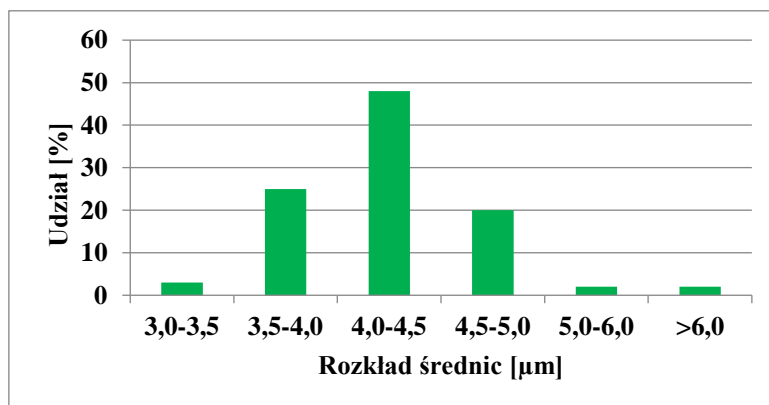


Rysunek 87. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 86, zakres zmierzonych średnic: 3,5 – 4,8 µm, wartość średnia: 4,2 µm

Dalsza intensyfikacja działania pola elektrycznego nie przyniosła oczekiwanego rezultatu. Zwiększenie przyłożonego potencjału elektrycznego nie spowodowało dalszego pocienienia włókien, a jedynie wzrost niejednorodności struktur (rysunek 88). Nadal jednak w układzie najczęściej występowały włókna w zakresie od 3,5 do 4,5 µm, których całkowity udział wynosił 93% (3,5 µm – 25%, 4,0 µm – 48% i 4,5 µm – 20%) (rysunek 89). Pozostałe 7% stanowiły średnice o wielkości 3,0; 5,0 oraz 6,0 µm. Zwiększenie rozkładu średnic świadczy o zbyt wysokich oddziaływaniach pola elektrycznego na formujące się włókno oraz przewyższeniu sił lepkościowych, które nie są w stanie go równoważyć. Efektem tego zjawiska było zwiększenie średniej średnicy z wartości 4,23 do 4,26 µm.



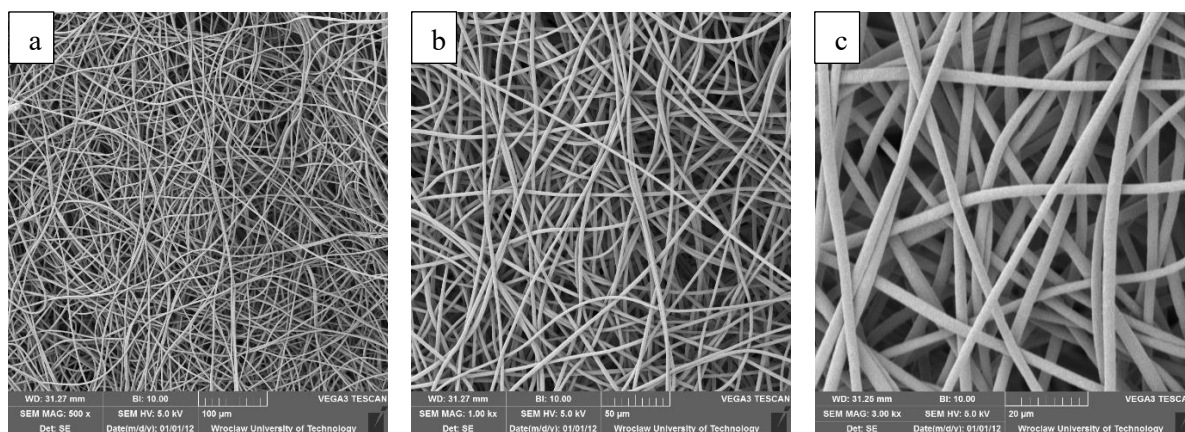
Rysunek 88. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu PBE 003 z dodatkiem 10% DMSO w podniesionej temperaturze, Przyłożone napięcie: 15 kV, Prędkość przepływu roztworu: 3 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 24 cm, Temperatura: 30oC, Wilgotność: 40%, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm
Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x



Rysunek 89. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 88, zakres zmierzonych średnic: 3,1 – 6,4 µm, wartość średnia: 4,3 µm

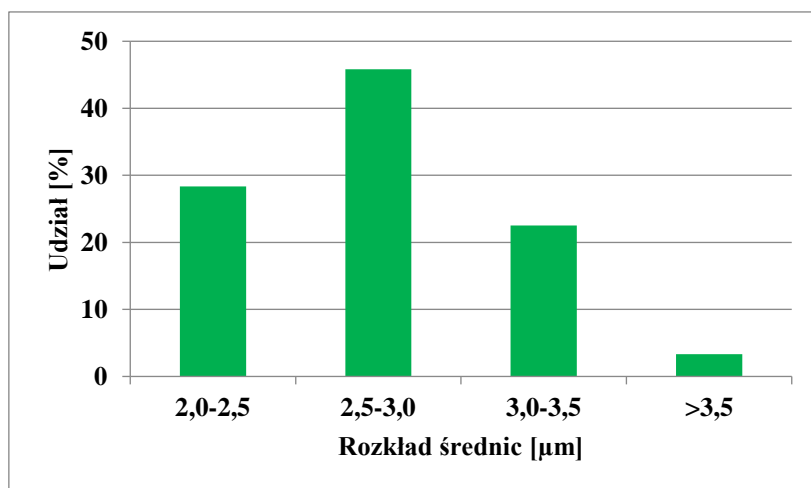
Dalsze próby modyfikacji parametrów procesowych pozwoliły na ich odpowiednie dostosowanie i optymalizację w celu wytworzenia struktur włóknistych o oczekiwanej morfologii. Efekt ten uzyskano poprzez dostosowanie potencjału elektrycznego, prędkości przepływu oraz zmianę igły na taką o wyższej średnicy wewnętrznej. Zjawisko to jest bardzo ciekawe, ponieważ wszystkie te zabiegi powinny powodować zwiększenie wartości średniej średnicy włókien, ale w przypadku badanego roztworu działanie to przyniosło efekt odwrotny (rysunek 90). Zwiększenie przyłożonego potencjału do wartości 18 kV oraz prędkości przepływu do 4,0 ml/h pozwoliły na znaczące zmniejszenie średnic włókien. Dodatkowo zastosowano igłę o większej średnicy wewnętrznej niż w przypadku poprzednich próbek. Według źródeł literaturowych zmniejszenie średnicy wewnętrznej igły powinno skutkować

obniżaniem wielkości wytwarzanych struktur. W tym przypadku postępowanie odwrotne pozwoliło na uzyskanie struktur o morfologii włóknistej bez deformacji o średnicach w zakresie od 2 do 3,5 μm (rysunek 91). Porównanie wartości średniej średnicy włókien wykazuje, że jest ona najniższa ze wszystkich prezentowanych do tej pory i wynosi 2,74 μm .



Rysunek 90. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu PBE 003 z dodatkiem 10% DMSO w podniesionej temperaturze, przyłożone napięcie: 18 kV, Prędkość przepływu roztworu: 4,0 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 24 cm, Temperatura: 30°C, Wilgotność: 37%, Średnica wewnętrzna igły: 1,19 mm

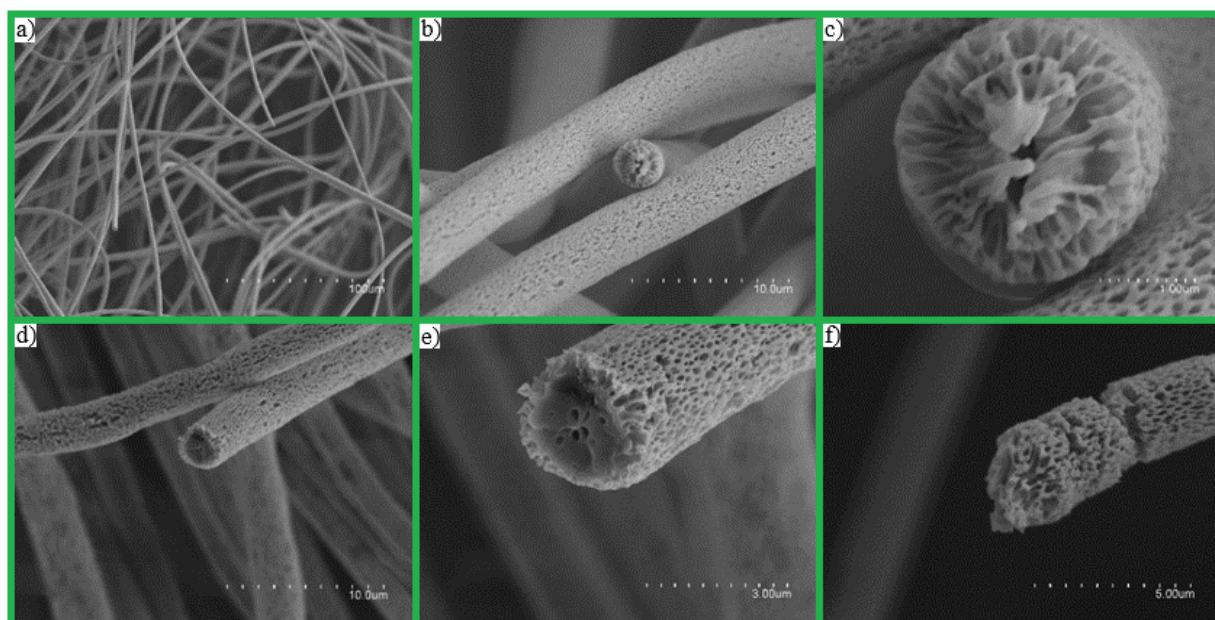
Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x



Rysunek 91. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 90, zakres zmierzonych średnic: 2,0 – 3,9 μm , wartość średnia: 2,7 μm

dodatkowo w celu określenia czy porowatość otrzymanych włókien wstępuje tylko na ich powierzchni czy również wewnątrz, wykonano ich przełomy z wykorzystaniem ciekłego azotu (rysunek 92a–f). Zastosowanie w procesie układu grzewczego pozwoliło z jednej strony na usunięcie przeszkody jaką było żelowanie, ale z drugiej podniesienie

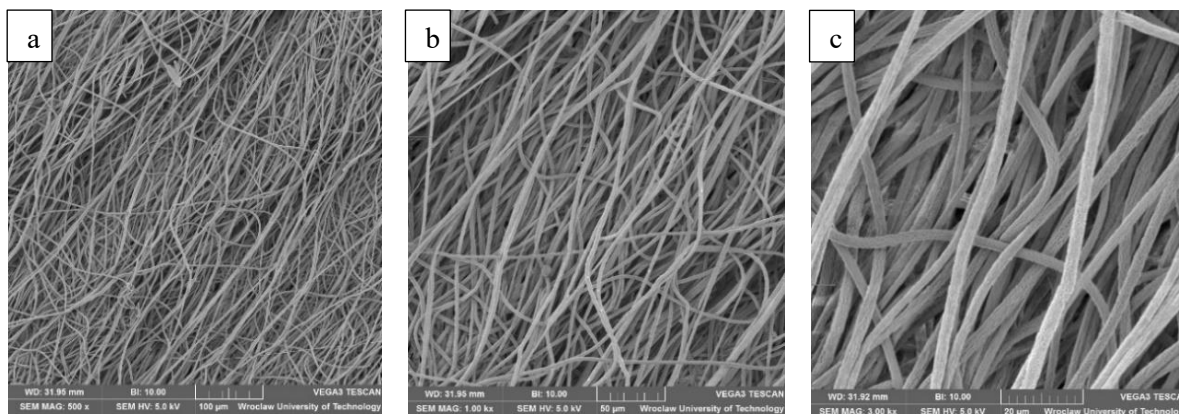
temperatury roztworu wpłynęło na prężność par rozpuszczalników organicznych wykorzystanych do ich przygotowania. W systemach opartych o kilka rozpuszczalników największe znaczenie dla procesu porowania ma ten o najniższej temperaturze wrzenia ze względu jego najszybsze odparowanie. Dodatkowe podniesienie temperatury może powodować intensyfikację tego procesu poprzez zwiększenie prężności par skutkującej powstawaniem porów wewnątrz włókna, które są efektem przejścia z fazy ciekłej do gazowej. Analiza SEM pozwoliła na potwierdzenie występowania porowatości wewnętrznej, ale również nierównomiernego występowania rozpuszczalnika wewnątrz włókien. Można to zauważyć porównując wygląd przełomów przedstawionych na rysunku 92c oraz 92e. Może to świadczyć o niestąlej zawartości rozpuszczalnika w formującym się włóknie polimerowym, która jest większa w obszarach o wyższej porowatości.



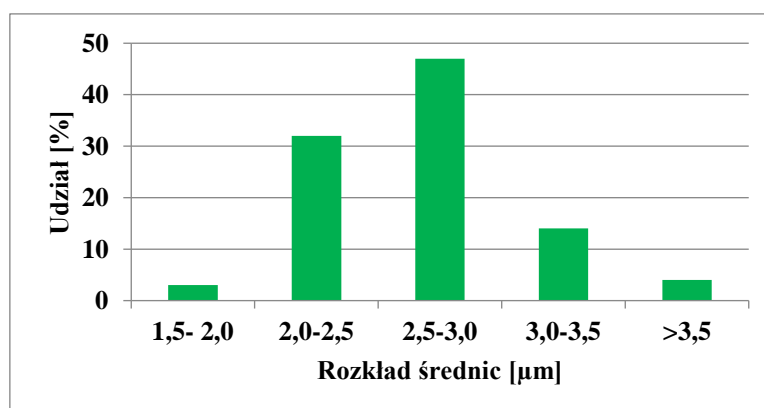
Rysunek 92. Przekrój poprzeczny włókien wykonanych procesie elektroprzędzenia w podwyższonych temperaturach

Ostatnim granulatem użytym do wytworzenia struktur elektroprzędzonych z dodatkiem dimetylosulfotlenku jest BioPBS FD 92 widoczny na rysunku 93. Zastosowanie w roztworze DMSO pozwoliło na znaczną poprawę morfologii wytwarzanych włókien bez konieczności zastosowania układu grzewczego. Pierwszą różnicą, którą można zauważyć analizując zdjęcia SEM, jest wystąpienie morfologii porowatej, która nie występowała w przypadku dimetyloformamidu. Podejrzewa się, że różnica ta jest spowodowana nieznaczną różnicą temperatur wrzenia obu rozpuszczalników, która jest wyższa w przypadku DMSO i wynosi

189°C w porównaniu do 153°C dla DMFu. Kolejną różnicą jest wartość średniej średnicy włókien wynosząca 2,7 μm (rysunek 94). Jest to najniższa wartość w porównaniu do wszystkich wcześniej omawianych struktur włóknistych niezależnie od systemu rozpuszczalnikowego. Wpływ na uzyskane wyniki mogły mieć dwa parametry procesowe. Pierwszym z nich jest odległość między kolektorem a igłą, co pozwalało na wydłużenie czasu elongacji włókna a drugim wilgotność względna. Wilgotność panująca podczas procesu mogła mieć pozytywny wpływ na formowanie włókien poprzez zmniejszanie intensywności parowania rozpuszczalnika, ale również na pole elektryczne działające podczas procesu. Wysoka wilgotność może powodować zwiększanie intensywności z jaką pole elektryczne działa na strugę polimerową poprzez zwiększenie jego gęstości oraz jednorodności.



Rysunek 93. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu BioPBS FD 92 z dodatkiem 10% DMSO w podniesionej temperaturze, przyłożone napięcie: 10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 4,0 ml/h, odległość końca iniektora od kolektora: 21 cm, Temperatura: 28°C, Wilgotność: 33%, Średnica wewnętrzna igły: 1,19 mm



Rysunek 94. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 93, zakres zmierzonych średnic: 1,8 – 3,9 μm , wartość średnia: 2,7 μm

7.3. Elektroprzędzenie struktur kompozytowych

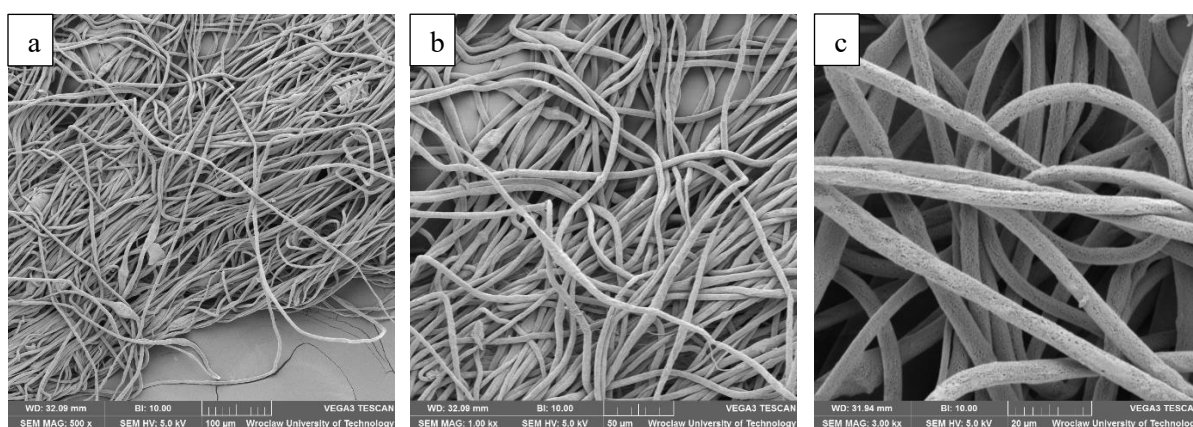
Użycie w badaniach roztworów dwuskładnikowych pozwoliło na uzyskanie struktur włóknistych, ale również promowało powstawanie porowatości wewnętrznej oraz zewnętrznej. Zwiększona dynamika parowania oraz prężność par rozpuszczalnika spowodowana podwyższoną temperaturą roztworu pozwoliła na wytworzenie porów w całej objętości włókien. W omawianej pracy wykorzystano również dwie inne metody uzyskiwania porowatości. Jedną z nich jest dodatek węgla aktywnego ze względu na jego wysoko rozwiniętą powierzchnię i możliwość szerokiego wykorzystania jako sorbentu do usuwania zanieczyszczeń chemicznych. Drugą metodą jest wytworzenie struktur włóknistych z dodatkiem politlenku etylenu (PEO). Został on wykorzystany w formie porogenu, ze względu na rozpuszczalność tego polimeru w wodzie. Struktury te po procesie przędzenia były poddawane wymywaniu w celu usunięcia PEO ze struktur. W tym celu materiały były umieszczane w myjce ultradźwiękowej na 30 minut i suszone w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Roztwory zawierające węgiel aktywny zostały przygotowane w oparciu o BioPBS FZ 71 ze względu na lepsze powinowactwo do niego oraz system rozpuszczalnikowy oparty na chloroformie oraz dimetylosulfotlenku (DMSO). Układ ten charakteryzował się niższą wartością lepkości dynamicznej co jest korzystne dla procesu elektroprzędzenia. Badania właściwości zostały przeprowadzone w sposób analogiczny do roztworów opartych na PBE 003. Zmierzona wartość lepkości dynamicznej ($771,63 \pm 2,79$) wzrosła znacząco w porównaniu do roztworu o tym samym stężeniu bez węgla aktywnego (414,0). Dodatek węgla aktywnego w ilości 3% spowodował wzrost lepkości o ok. 47%.

Tendencja wzrostowa została również zauważona w przypadku napięcia powierzchniowego, ale jej charakter nie był aż tak znaczący. Dodatek spowodował wzrost napięcia powierzchniowego o 2% do wartości $31,1 \pm 0,14$ w porównaniu do 30,58 zmierzonego dla roztworu opartego tylko na tworzywie i rozpuszczalniku.

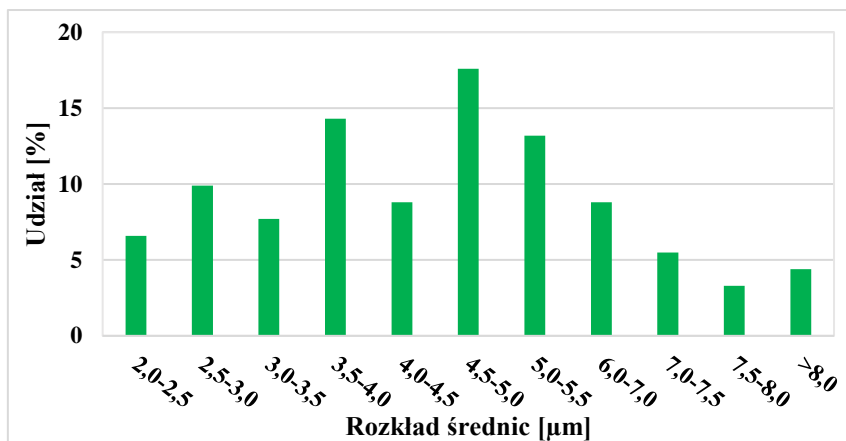
Dodatek węgla aktywnego spowodował również niemal czterokrotny wzrost przewodnictwa elektrycznego do wartości $0,27 \mu\text{S}$ w porównaniu do $0,07 \mu\text{S}$, co jest zjawiskiem korzystnym z punktu procesu i działającego na roztwór pola elektrycznego.

Mimo korzystnego wpływu na przewodnictwo roztworu, węgiel aktywny posiada jedną istotną wadę. Wykazuje on tendencję do tworzenia aglomeratów w roztworze, co może przyczyniać się do braku dyspersji w całej objętości włókna czego efektem jest tworzenie się wrzecion, co można zaobserwować na rysunku 95. Metodą zapobiegania ich występowaniu w roztworze było wykorzystanie homogenizatora ultradźwiękowego. W trakcie homogenizacji zaobserwowano, że temperatura wrzenia chloroformu jest niewystarczająca. Homogenizacja

nie była możliwa w interwałach dłuższych niż 15 minut. Mimo umieszczenia naczynia z roztworem w tacy wypełnionej wodą oraz lodem drgania końcówki homogenizującej powodowały wzrost temperatury wewnątrz naczynia do temperatury wrzenia. Z tego względu homogenizację przeprowadzono w trzech powtórzeniach, każde po 10 minut w celu niedopuszczenia do nadmiernego podgrzania roztworu a co za tym idzie utraty chloroformu. Na wstępie należy nadmienić, że wszystkie struktury zawierające węgiel aktywny przedstawione w tym podrozdziale zostały wytworzone przy użyciu układu grzewczego. Pierwszy materiał wykazywał szeroki rozkład średnic zawierających się w przedziale od 2 do 8 μm (rysunek 96). Efekt ten jest spowodowany brakiem optymalizacji parametrów procesowych. Z tego powodu na całym badanym obszarze próbki nie można jednoznacznie określić dominującego zakresu średnic. Porównanie rozkładów średnic tej oraz pozostałych próbek można jednak zauważyć, że główny zakres przypada na obszar od 3,5 do 5,5 μm . W tym przedziale znajduje się ponad 62% wszystkich wyników. Średnia wartość średnicy dla tego układu parametrów wynosiła 4,17 μm

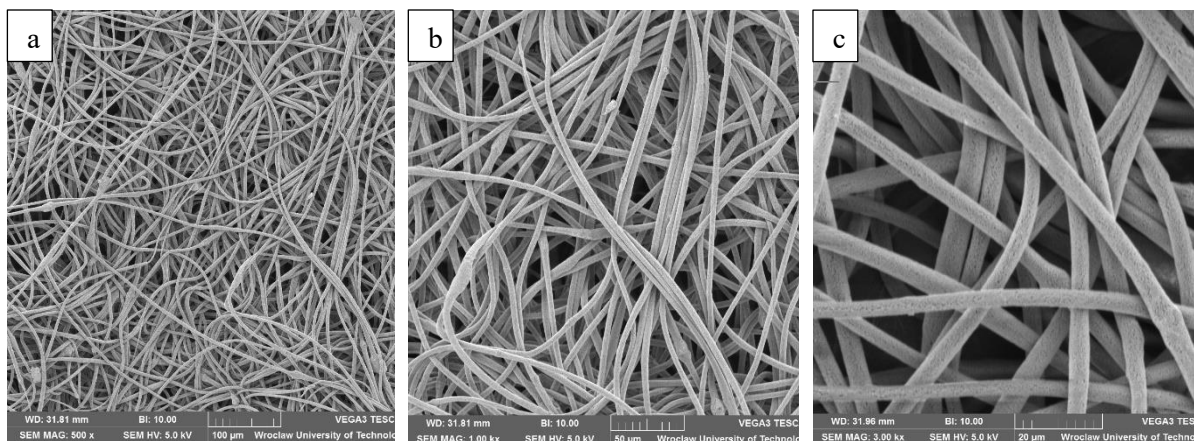


Rysunek 95. Przyłożone napięcie: 9 kV, Prędkość przepływu roztworu: 2 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 23 cm, Temperatura: 31°C, Wilgotność: 27%, Średnica wewnętrzna igły: 0,33 mm, Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x

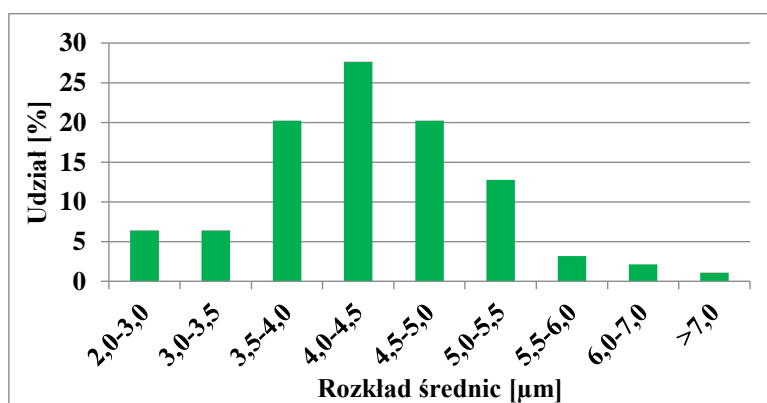


Rysunek 96. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 95, zakres zmierzonych średnic: 2,1 – 8,3 µm, wartość średnia: 4,2 µm

Zwiększenie przyłożonego napięcia oraz odległości między igłą a kolektorem pozwoliło na częściowe usunięcie niejednorodności średnic oraz znacznej ilości wrzecion z włókien (rysunek 97). Kluczowe wydaje się być w tym przypadku wydłużanie drogi, na której włókno miało dłuższy czas na rozciągnięcie wrzecion. Zwiększenie potencjału mogło również wpłynąć na ten proces, należy jednak pamiętać, że wraz ze wzrostem odległości maleje intensywność z jaką pole elektryczne oddziałuje na formujące się włókno. Zwiększenie napięcia o 1 kV pozwoliło na utrzymanie intensywności oddziaływań na podobnym poziomie co w przypadku powyższego materiału. Zmianę morfologii można również odnotować analizując histogramy. Modyfikacja parametrów procesowych pozwoliła na zagęszczanie rozkładu średnic oraz ograniczenie występowania włókien o skrajnych wartościach. W zakresie od 3,5 do 5 µm zawiera się ponad 80% populacji badanych włókien (rysunek 98). Co ciekawe mimo znacznie większego zagęszczenia i homogeniczności wyników wartość średniej średnicy wzrosła do 4,4 µm, co nie jest znaczącym wzrostem, ale wartym odnotowania. Należy również zauważyć, że dla żadnego z wytworzonych materiałów zawierającego węgiel aktywny, nie udało zmniejszyć się wartości średniej średnicy włókna tak aby nie przekroczyła bariery 4,0 µm.



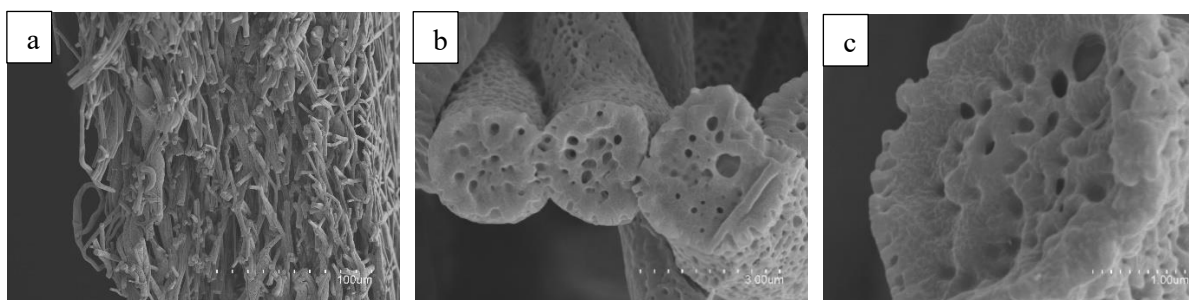
Rysunek 97. Przyłożone napięcie: 10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 2 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 25 cm, Temperatura: 22°C, Wilgotność: 39%, Średnica wewnętrzna igły: 0,33 mm, Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x



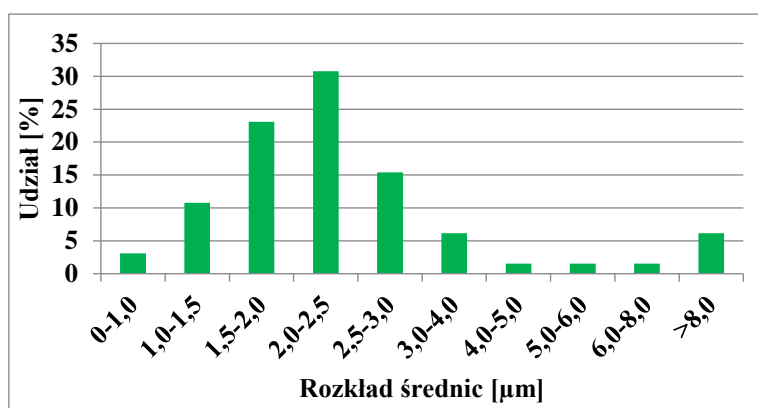
Rysunek 98. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 97, zakres zmierzonych średnic: 2,1 – 7,7 μm, wartość średnia: 4,4 μm

Drugą metodą uzyskiwania porowatości było użycie porogenu pod postacią politlenku etylenu (PEO). Polimer ten wybrany został do tego zastosowania, ze względu na posiadane właściwości. Charakteryzuje się on rozpuszczalnością zarówno w chloroformie jak i wodzie, dzięki czemu może zostać bezproblemowo usunięty poprzez wypłukanie z włókna pozostawiając po sobie pory. Rozkład średnic zawierał się głównie w zakresie od 1 do 3 μm i odpowiadał niemal za 90% wszystkich wyników (rysunek 100). W przypadku tego materiału mimo bardzo dużego rozrzutu średnic udało się uzyskać średnią wielkość włókna o wartości 2,74 μm oraz otrzymać struktury poniżej 1 μm. Dodatkowo należy zauważyć, że morfologia uzyskanej struktury różni się znacząco w porównaniu do wcześniej już prezentowanych (rysunek 99). Z jednej strony nadal posiada charakter włóknisty, ale jednocześnie występuje

w nim znacznie większe zagęszczenie struktury w porównaniu do typowych struktur wykonanych z polibursztynianu butylenu.



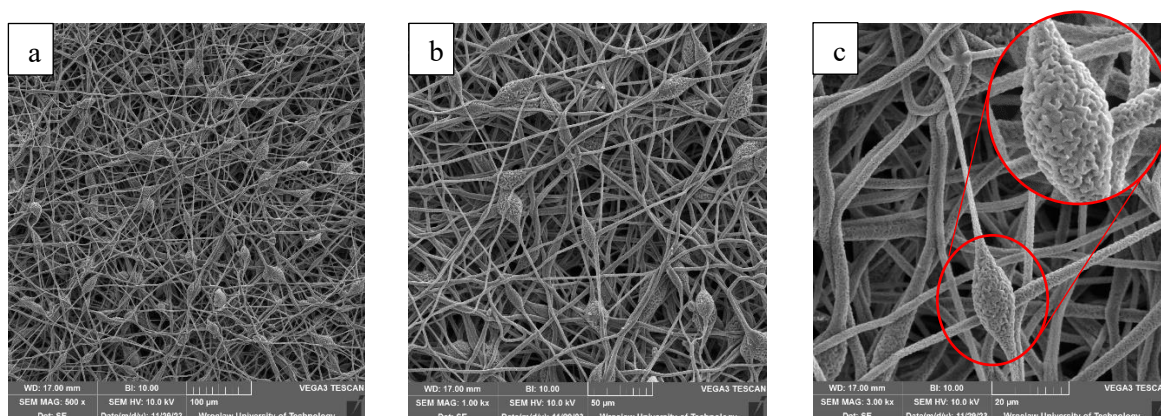
Rysunek 99. Przyłożone napięcie: 13 kV, Prędkość przepływu roztworu: 3 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 25 cm, Temperatura: 20°C, Wilgotność: 41%, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm, Powiększenie: a) 500x, b) 5000x, c) 7000x



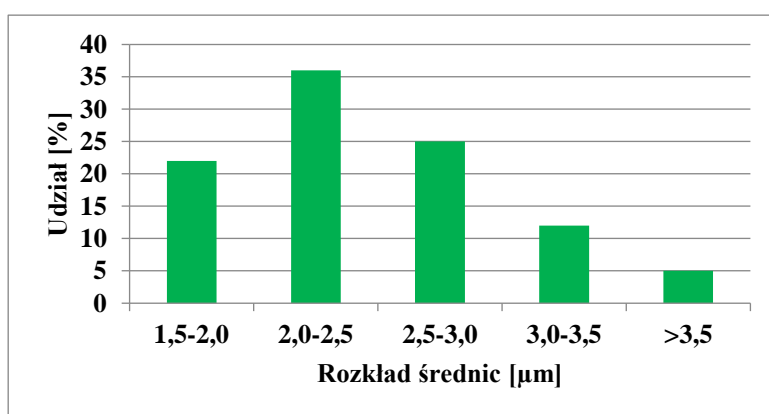
Rysunek 100. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 99, zakres zmierzonych średnic: 0,9 – 8,4 µm, wartość średnia: 2,7 µm

Zwiększenie zawartości PEO spowodowało zmianę morfologii włókien i pojawienie się wrzecion o nietypowej powierzchni. Nie prezentowały one klasycznej porowatej topografii, ale strukturę przypominającą „skorupę orzecha włoskiego” (rysunek 101). W przypadku włókien znajdujących się między nimi nie zaobserwowano tego typu morfologii. Możliwe jest, że różnice te są spowodowane ilością oraz sposobem w jaki politlenku etylenu układał się w zwiększonej objętości polibursztynianu butylenu znajdującej się we wrzecionach. Histogram opisujący rozkład wielkości średnic odnosi się tylko do włókien znajdującymi między wrzecionami ze względu na dysproporcje w ich wielkości (rysunek 102). Rozmiary włókien zawierały się w przedziale od 1,5 do 3,5 µm. W przypadku wrzecion zmierzone wartości oscylowały w zakresie od 8 do 20 µm. Ze względu na dysproporcje w wielkości średnic włókien oraz wrzecion nie zestawiano ich na jednym histogramie. Jeśli wziąć pod

uwagę tylko włókna występujące w próbce ich średnia średnica wynosi $2,7 \mu\text{m}$, w momencie, gdy uwzględnione zostaną wrzeciona wartość ta ulega znacznemu wzrostowi i wynosi $4,87 \mu\text{m}$

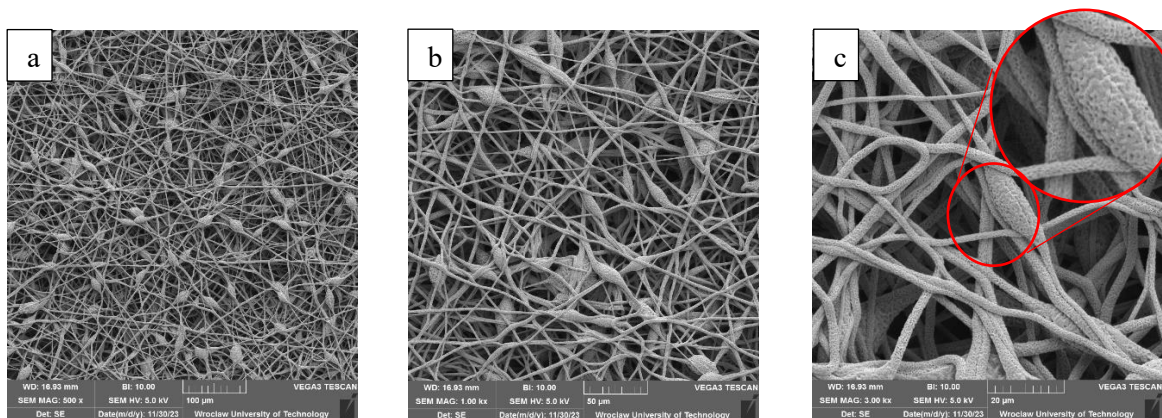


Rysunek 101. Przyłożone napięcie: 10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 2 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 23 cm, Temperatura: 22°C , Wilgotność: 39%, Średnica wewnętrzna igły: $0,33 \text{ mm}$, Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x

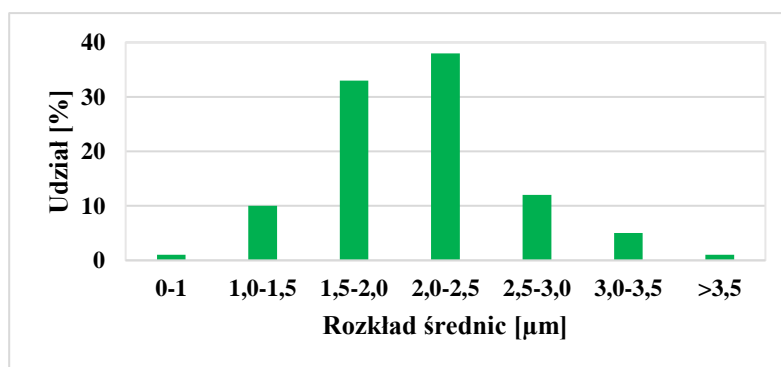


Rysunek 102. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 101, zakres zmierzonych średnic: $1,6 - 3,6 \mu\text{m}$, wartość średnia: $2,7 \mu\text{m}$

Przeprowadzona analiza SEM po wymyciu PEO ze struktury wykazała, że usunięcie politlenku etylenu spowodowało zmiany w morfologii powierzchniowej oraz w rozkładzie wielkości średnic. Na powierzchni wrzecion nadal była widoczna struktura „skorupy orzecha włoskiego”, ale o większej ilości porów (rysunek 103). Podobna sytuacja występowała na powierzchni włókien, na których to pory stały się znacznie lepiej wyeksponowane. Porównanie wielkości średnic przed oraz po wymywaniu pozwala zauważyć, że zabieg ten pozwolił na zmniejszenie średnic uzyskanych struktur. Widoczne jest przesunięcie dominującego zakresu średnic o wartość ok. $1 \mu\text{m}$ po usunięciu PEO ze struktur elektroprzędzonych (rysunek 104)



Rysunek 103. Przyłożone napięcie: 10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 2 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 23 cm, Temperatura: 20°C, Wilgotność: 42%, Średnica wewnętrzna igły: 0,33 mm
Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x



Rysunek 104. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 103, zakres zmierzonych średnic: 0,9 – 3,5 μm, wartość średnia: 1,9 μm

7.4. Określanie zmiany krystaliczności struktur – DSC

W celu określenia zmiany krystaliczności otrzymanych materiałów poddano je badaniu skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) dla porównania przebadano również granulaty pierwotny tworzyw wykorzystywanych do przygotowania roztworów do procesu elektroprzędzenia. Wyniki uzyskane z testów przedstawiono w tabeli 9. Jak można zauważyć w każdym z rozpatrywanych przypadków nastąpiła zmiana temperatury krystalizacji po procesie elektroprzędzenia. Jedynie dla pomiaru przeprowadzonego dla granulatu BioPBS FD 92 nie udało się wyznaczyć wartości temperatury ze względu na wypłaszczenie piku, co nie pozwalało na jej dokładne określenie. Pozostałe dwa tworzywa charakteryzowały się spadkiem: 15% dla PBE 003 oraz 10% w przypadku BioPBS FZ 71. Na podstawie otrzymanych na wykresie pików określono krystaliczność każdego z używanych w pracy polibursztynianów (PBS). W każdym przypadku materiał pochodzący ze struktur

elektroprzędzonych charakteryzował się niższą krystalicznością w odniesieniu do granulatu pierwotnego. Największy spadek zaobserwowano w przypadku PBE 003 gdzie krystaliczność początkowa granulatu wynosiła 58,93% a po procesie elektroprzędzenia spadła do poziomu 44,87%. Znacznie mniejsze różnice odnotowano dla BioPBS FZ 71. Zmniejszenie krystaliczności było mniejsze i wynosiło ok. 5% (granulat – 53,10%, elektroprzędzony materiał – 50,52%). BioPBS FD 92 charakteryzował się najniższym stopniem krystaliczności z całej trójki i wynosiła ona 31,62% dla granulatu oraz 26,78% dla struktur elektroprzędzonych.

Tab. 9 Zestawianie wyników otrzymanych z badań DSC struktur elektroprzędzonych i granulatów pierwotnych.

Material	T_k	T_m
	[°C]	[°C]
PBE 003 – elektroprzędzony	85,96	113,21
FZ 71 – elektroprzędzony	81,99	114,07
FD 92 – elektroprzędzony	39,50	88,17
PBE 003 – granulat	74,06	114,52
FZ 71 – granulat	73,80	115,42
FD 92 – granulat	-	88,02

Wiąże się to z czasem formowania włókien ze strugi roztworu polimerowego oraz warunkami prowadzenia procesu. Ze względu na bardzo krótki czas formowania włókien, który w źródłach literaturowych jest szacowany na ok. 50 ms i lokalnym spadkiem temperatury spowodowanym odparowaniem rozpuszczalnika, rozciągnięte łańcuchy polimerowe nie mają odpowiednio długiego przedziału czasowego na sformowanie struktury krystalicznej, co w efekcie obniża całkowitą krystaliczność wytwarzanych włókien [189]. Tendencję tę można odwrócić poprzez zastosowanie odpowiednich zmian w parametrach procesowych. Potwierdzają to badania przeprowadzone na roztworach PVDF które wykazały, że prowadzenie procesu w podwyższonych temperaturach może skutkować zwiększeniem stopnia krystaliczności z 38,5% (15°C) do 52,9% (25°C) [190].

7.5. Kąt zwilżania

Po wytworzeniu struktur włóknistych ze wszystkich używanych w pracy materiałów zostały one przebadane pod kątem ich właściwości hydrofobowych. W celu lepszego zobrazowania

wpływu procesu elektroprzędzenia oraz morfologii struktury wytworów na kąt zwilżania wykonano również, dla porównania, folie z tych samych roztworów co włókniny, a wyniki pomiarów zestawiono w poniższej tabeli 10.

Tab. 10 Zestawienie wartości kątów zwilżania struktur elektroprzędzonych i folii z PBS

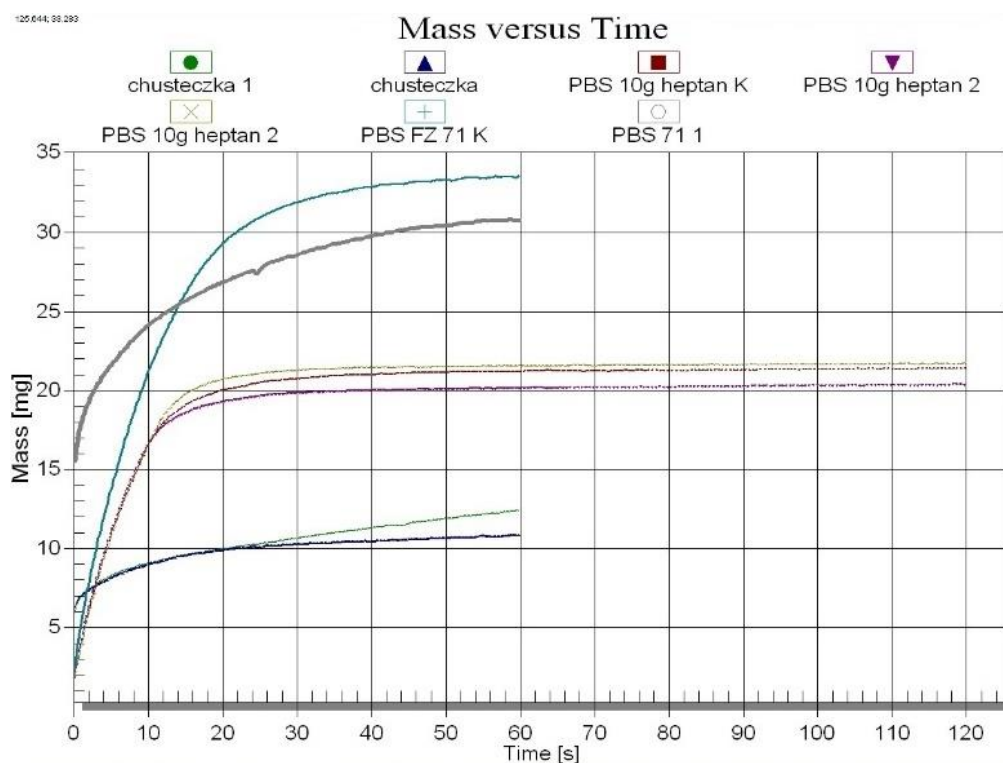
PBE 003 (EP)	PBE 003 (Folia)	BioPBS FZ 71 (EP)	BioPBS FZ 71 (Folia)	BioPBS FD 92 (EP)	BioPBS FD 92 (Folia)
100,17°	78,20°	114,08°	62,36°	117,78°	78,86°

Analiza wyników pozwala na stwierdzenie, że proces elektroprzędzenia wpłynął znacząco na kąt zwilżania tworzywa w porównaniu do folii. Polibursztynian butylenu podobnie jak inne tworzywa biodegradowalne ma charakter hydrofilowy, co można zaobserwować w przypadku wyników uzyskanych dla folii. O hydrofobowości materiału mówi się, gdy zmierzony kąt jest większy niż 90°. Żadna z odlanych foli nie przekroczyła tej granicy, w przeciwieństwie do struktur włóknistych. Materiały po procesie elektroprzędzenia nabyły właściwości hydrofobowe, ale należy zauważyć, że wzrost nie był stały dla wszystkich materiałów. Największy wzrost kąta zwilżania nastąpił dla BioPBS FZ 71 gdzie różnica między folią a strukturą włóknistą wynosiła około 46%. Kolejnym tworzywem, w przypadku którego nastąpił znaczny wzrost hydrofobowości był FD 92. W tym przypadku różnica wynosiła ok. 34% w stosunku do folii. Najmniejszy przyrost o wartości 22% stwierdzono dla PBE 003. Na zmianę charakteru materiału może mieć wiele czynników, ale w tym przypadku najbardziej prawdopodobną przyczyną jest zmiana morfologii oraz energii powierzchniowej. Powierzchnia badanych struktur składa się z porowatych włókien o średnicach kilku mikrometrów oraz wolnych przestrzeni między nimi które tworzą kapilary co może powodować powstawanie poduszek powietrznych niepozwalających na zwiększone oddziaływania między fazą stałą a cieczą. Należy również zauważyć, że w przypadku materiałów elektroprzędzonych wpływ na kąt zwilżania może mieć również szczątkowy ładunek elektrostatyczny działający na kropkę wody.

7.6. Badanie wzniesienia kapilarnego

Wytworzone materiały zostały poddane badaniom wzniesienia kapilarnego, w celu określenia wpływu modyfikacji struktury na ich zdolności sorpcyjne. Uprzednio przygotowane próbki w formie pasków zanurzano w naczynku zawierającym ciecz i mierzono przyrost masy

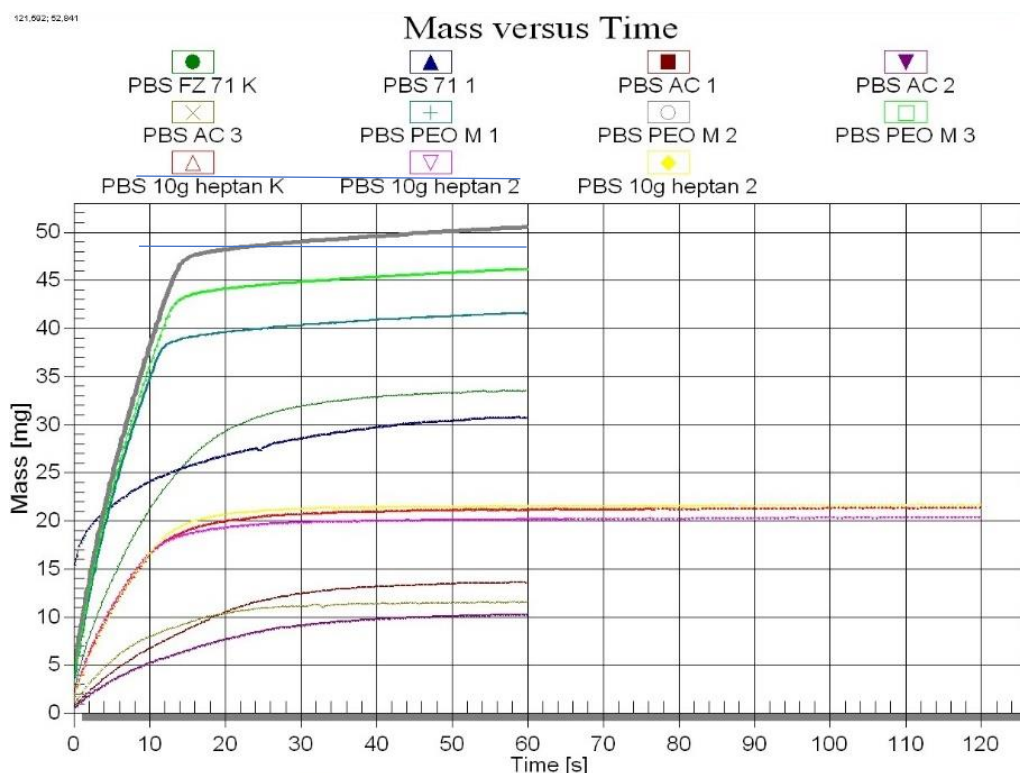
w funkcji czasu. Początkowo zakładano użycie wody destylowanej jako cieczy zwilżającej, ale ze względu na hydrofobowy charakter włóknin oraz niejednorodność uzyskanych pomiarów postanowiono użyć n-heptanu. Rozpuszczalnik ten posiada znacznie niższą wartość napięcia powierzchniowego w stosunku do wody (19 mN/m i 70 mN/m), co pozwoliło na zwilżenie próbki w całej objętości. Pomiary dla struktur elektroprzędzonych wykonanych w warunkach otoczenia oraz w podwyższonej temperaturze wykazują wyższe masy zaadsorbowanej cieczy w porównaniu do struktury referencyjnej wykonanej z celulozy. Zróżnicowanie uzyskanych wyników jest spowodowane przez różnice w morfologii oraz geometrii kapilar badanych materiałów, co zostało przedstawione na rysunku 71. Im większe kapilary posiada materiał tym efektywniej będzie adsorbował ciecz.



Rysunek 105. Masa cieczy zaadsorbowanej na powierzchni materiałów mikro włóknistych

Różnice te są doskonale widoczne dla materiałów poddanych modyfikacji. Włóknina referencyjna wytworzona w warunkach otoczenia posiada zdolność adsorpcji ok. 20 mg cieczy, a materiał o wyższej porowatości wytworzony przy użyciu układu grzewczego ponad 30 mg. Modyfikacja ta pozwoliła na zwiększenie zdolności sorpcyjnej tego materiału o około 50%. Jeszcze wyższe wartości wzniesienia kapilarnego udało się uzyskać w przypadku struktur przygotowanych z dodatkiem PEO. Wolne przestrzenie pozostałe po jego wypłukaniu

z włókien polibursztynianu znacząco podniosły objętość kapilar w których znalazł się n-heptan. Pomiar wykazały zauważalne różnice w zmierzonych wartościach oscylujące w zakresie od 41,5 do 51 mg, co oznacza, że pojemność tego układu jest dwukrotnie większa w porównaniu do struktur bez dodatków elektroprzędzonych w warunkach otoczenia. Dużym zaskoczeniem oraz swoistą anomalią jest wynik uzyskany dla struktur zawierających dodatek 3% węgla aktywnego. Uzyskane wartości są niemal dwukrotnie niższe w porównaniu do materiału referencyjnego. Oznaczałoby to, że objętość kapilar w próbce jest znacznie mniejsza w porównaniu do próbek niemodyfikowanych, czemu przeczy zmierzona porowatość materiałów (podpunkt 7.7). Istnieje możliwość, że wielkość porów w materiale zawierającym węgiel aktywny osiągnęła wartość graniczną, przy której materiał nie jest w stanie penetrować w głąb kapilary ze względu na to, że cząsteczka rozpuszczalnika jest zbyt duża.

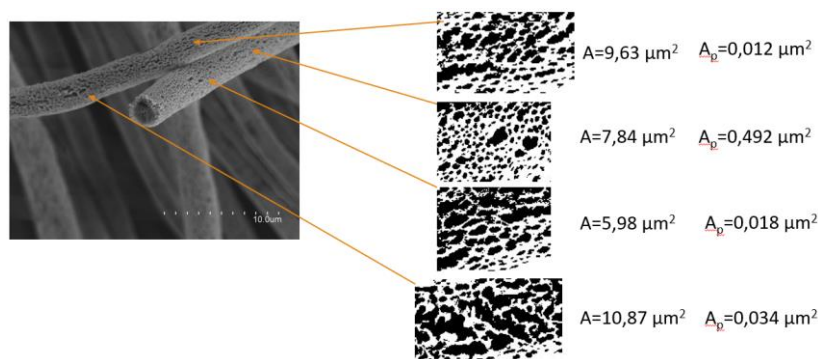


Rysunek 106. Różnice w adsorpcji dla materiałów poddanych modyfikacjom

7.7. Określenie porowatości struktur

Struktury wytworzone w procesie elektroprzędzenia zostały przebadane pod kątem określenia ich porowatości. Jednym z priorytetów pracy była maksymalizacja powierzchni właściwej struktury, co można uzyskać poprzez zmniejszenie średnicy włókien lub modyfikacje procesu pod kątem uzyskania struktury porowatej. W tym celu zdjęcia SEM zostały poddane analizie

w programie ImageJ, który był używany do wyznaczenia wartości średnich średnic włókien. Program ten posiada funkcję pomiaru ilości oraz średnicy cząstek, którą można wykorzystać do zmierzenia porowatości poprzez różnicę kontrastu pomiędzy powierzchnią litą materiału a porem (rysunek 107).



Rysunek 107. Analiza porowatości na podstawie różnicy kontrastu

Po wykonaniu pierwszej serii pomiarów zauważono, że uzyskane wyniki nie mają pokrycia w rzeczywistości. Kolejną wadą tej metody jest niemożność zmierzenia porowatości wewnątrz materiału. Z tego względu, aby uzyskać informację o całkowitej porowatości oraz rozkładzie wielkości porów postanowiono użyć porozymetru rtęciowego. Niestety i w tym przypadku nie udało się uzyskać pomiaru, ponieważ urządzenie nie było w stanie wykonać pomiaru ze względu na zbyt mały wymiar porów.

Biorąc pod uwagę powyższe wyniki i obserwacje, obliczono całkowitą objętość wolnych przestrzeni w objętości materiału. W tym celu przygotowano próbki o średnicy 13 mm (w trzech powtórzeniach dla każdego materiału), których grubość zmierzono za pomocą śruby mikrometrycznej w pięciu powtórzeniach. Wartość średnia tego pomiaru posłużyła do wyznaczenia objętości walca dla każdej próbki. Następnie wszystkie próbki zostały zważone przy pomocy wagi analitycznej. Porowatość została wyznaczona jako różnica mas między próbkami, które zostały zważone, a zakładanymi wartościami dla próbek litych, których zmierzona objętość oraz gęstości z kart charakterystyki pozwoliły na ustalenie wartości referencyjnych. Obliczone wartości przedstawiono w poniższej tabeli 11.

Tab. 11 Obliczona całkowita porowatość materiałów

Material	Porowatość [%]
PBE 003 15%/DMSO	$63,93 \pm 1,78$

FD92/TFE	43,01 ± 4,84
PBE 003/TFE	50,62 ± 6,64
PBE 003 15%/DMSO (SG*)	71,88 ± 2,88
FZ 71 15% + 3% WA	61,82 ± 1,00
FD 92 15% + 0,2 g PEO	73,22 ± 2,93
FD 92 15% + 0,3 g PEO	59,97 ± 1,74

*SG – system grzewczy

Jak można zauważyć najniższą wartością porowatości charakteryzowały się struktury wytworzone z roztworów BioPBS FD 92 oraz PBE 003 w których rozpuszczalnikiem był TFE (43,01 ± 4,84 oraz 50,62 ± 6,64%). Fakt ten nie jest zaskoczeniem ze względu na całkowity brak porowatości, którym charakteryzowały się wszystkie próbki wytworzone przy użyciu tego rozpuszczalnika. Kolejnym materiałem, którego porowatość wynosiła 59,97 ± 1,74% jest BioPBS FD 92 z dodatkiem 0,3 g PEO. Jest to dużym zaskoczeniem ze względu na wynik uzyskany dla mniejszej zawartości dodatku, którego wartość wynosiła 73,22 ± 2,93%. Możliwym jest, że różnica w porowatości jest spowodowana odmienną morfologią struktury oraz ilością wrzecion występujących w przypadku próbki o zawartości 0,3g PEO. Dodatkowo w przypadku materiału o mniejszej zawartości tego dodatku stwierdzono występowanie porowatości wewnątrz włókien, co końcowo mogło przełożyć się na różnicę w udziale wolnych przestrzeni w materiale.

Zbieżne zakresy porowatości odnotowano również w przypadku struktur włóknistych opartych na systemach dwurozpuszczalnikowych. Obliczony udział wolnych przestrzeni w próbkach wytworzonych z 15% roztworu PBE 003 z dodatkiem DMSO wynosił 63,93 ± 1,78% co oznacza wzrost o ok. 21% w stosunku do włókien litych. Należy jednak pamiętać o stosunkowo dużym błędzie statystycznym w przypadku włókien wytworzonych z roztworu opartego na TFE, przez co różnica może być znacząco niższa. Zastosowanie układu grzewczego dla 15% roztworu PBE 003 pozwoliło na zauważalny wzrost porowatości struktur. Obliczenia wykazały, że próbki charakteryzowały się porowatością na poziomie 71,88 ± 2,88% co oznacza, że znajdują się w podobnym zakresie co materiały z dodatkiem 0,2 g PEO. Wzrost porowatości można bezpośrednio powiązać ze wzrostem temperatury roztworu oraz prężnością par rozpuszczalników. Jest to szczególnie istotne dla rozpuszczalników o niskich temperaturach wrzenia takich jak chloroform, którego intensywność parowania będzie rosła

wraz z temperaturą panującą podczas procesu elektroprzędzenia. Zjawisko to będzie miało wpływ na intensywność z jaką zachodzi przemiana fazy z ciekłej do gazowej, co może przekładać się na ogólną porowatość wytwarzanych struktur.

W toku badań zaobserwowano, że na porowatość polibursztynianu butylenu, w głównej mierze ma wpływ doboru rozpuszczalników oraz dodatków, a także temperatura w jakiej prowadzony jest proces.

8. Podsumowanie

Niniejsza praca koncentruje się na badaniu i opracowaniu porowatych materiałów polimerowych wytwarzanych z komercyjnie dostępnych surowców biodegradowalnych – polibursztynian butylenu (PBS). W pracy zastosowano technikę elektroprzędzenia z roztworu granulatów PBS.

Na podstawie badań przeprowadzonych w niniejszej pracy wykazano, że dobór systemu rozpuszczalnikowego oraz dodatków ma znaczący wpływ na morfologię oraz porowatość struktur wykonanych metodą elektroprzędzenia z roztworu. Roztwory oparte na jednym rozpuszczalniku nie pozwoliły na wytworzenie struktury włóknistej a jedynie na sferoidalną lub/i wrzecionowatą niezależnie od zastosowanych parametrów procesowych i wykorzystywanego stężenia. Zastosowanie systemów dwurozpuszczalnikowych opartych na jednym rozpuszczalniku o niskiej temperaturze wrzenia i drugim o znacznie wyższej, pozwoliło na wytworzenie porów na powierzchni włókien polimerowych. Efekt ten został zintensyfikowany poprzez implementację układu grzewczego który z jednej strony zapobiegał procesowi żelowania tych roztworów, a z drugiej powodował zwiększenie dynamiki procesów parowania czego skutkiem było powstawanie porowatości w całej objętości włókien. Dotychczas proces żelowania nie został dokładnie opisany w literaturze, a wzmianki o nim można napotkać w wielu publikacjach naukowych w których zespoły badawcze wykorzystywały mieszaniny dwóch rozpuszczalników. Drugą z testowanych metod intensyfikacji procesów porowania było zastosowanie węgla aktywnego oraz politlenku etylenu. Działały one jak porofor (węgiel aktywny) i porogen (politlenek etylenu) zwiększając powierzchnię właściwą wytwarzanych struktur włóknistych. Dodatkowo wykazano, że wykorzystanie trifluoroetanolu (TFE) jako rozpuszczalnika pozwala wytwarzanie struktur włóknistych o gładkiej powierzchni w bardzo szerokim oknie procesowym.

9. Wnioski

1. Wykorzystanie chloroformu jako samodzielnego rozpuszczalnika nie pozwala na uzyskanie struktur włóknistych z polibursztynianu butylenu. Promowane było głównie powstawanie morfologii sferoidalnej i wrzecionowatej, niezależnie od dobranych parametrów procesowych.
2. Zastosowanie TFE jako rozpuszczalnika pozwoliło na wytworzenie włókien w skali mikrometrycznej bez defektów o gładkiej powierzchni ze wszystkich wykorzystywanych w pracy granulatów PBS. Dodatkowo roztwory te charakteryzowały się bardzo szerokim oknem procesowym.
3. Proces żelowania roztworów polimerowych wykorzystywanych w pracy jest spowodowany różnicą polarności rozpuszczalników i oddziaływaniami pomiędzy ich grupami metylowymi (DMF i DMSO) a wolnymi elektronami tlenu znajdującymi się w łańcuchu polimeru prowadząc do obniżenia jego rozpuszczalności.
4. Implementacja układu grzewczego i podniesienie temperatury przetwarzanego roztworu polimerowego do ok. 30°C pozwala na eliminację procesu żelowania z jednoczesnym zwiększeniem całkowitej porowatości struktury poprzez zmianę dynamiki parowania i prężności par rozpuszczalników.
5. Zastosowanie PEO w formie porogenu pozwoliło na zauważalny wzrost porowatości wytworzonych układów. Dodatek 2% PEO pozwolił na uzyskanie całkowitej porowatości na poziomie $73,22\% \pm 2,93$, co było wartością niemal identyczną w porównaniu do próbek wykonanych z użyciem systemu grzewczego $71,88\% \pm 2,88$.

Perspektywy

Bazując na wynikach uzyskanych w trakcie prowadzenia prac nad rozprawą doktorską, wykazano, że technika elektroprzędzenia jest metodą pozwalającą na uzyskanie materiałów o wysoce rozwiniętej powierzchni właściwej. Dalsze prace obejmować będą dopracowywanie, rozwijanie i optymalizacje procesu pod kątem wytworzenia materiałów pod konkretne, założone zastosowania. W kolejnym kroku zakłada się również wykonanie testów pozwalających na zdefiniowanie miejsca aplikacyjności materiałów do konkretnych procesów w dziedzinie inżynierii i ochrony środowiska (filtracja wody i/lub powietrza, ochrona gleb, identyfikacja zanieczyszczeń i nośniki substancji aktywnych).

10. Podsumowanie działalności z okresu doktoratu

Artykuły znajdujące się w bazie Journal Citation Reports (JCR)

- **M. Borowczak**, K. Sobczyk, K. Leluk, Electrospun openwork structures for application in environmental engineering, *Polimery*, 69, nr 6, 10.14314/polimery.2024.6.2 (w druku)

Rozdział w monografii

- **M. Borowczak**, K. Sobczyk, K. Leluk, „Niewłókniste struktury elektroprzędzone”. W: *Chemia - procesy, materiały i polimery* / [red. Jędrzej Nyckowiak, Jacek Leśny]. Poznań: Młodzi Naukowcy, 2021. s. 17-22. (Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce - monografie; 2021)
- K. Sobczyk, **M. Borowczak**, K. Leluk, „Biotworzywa w procesie elektroprzędzenia”. W: *Chemia - procesy, materiały i polimery* / [red. Jędrzej Nyckowiak, Jacek Leśny]. Poznań: Młodzi Naukowcy, 2021. s. 77-84. (Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce - monografie; 2021)
- K. Sobczyk, **M. Borowczak**, K. Leluk, J. Ludwiczak, „Materiały ażurowe o zwiększonej powierzchni właściwej”. W: *Chemia - procesy, materiały i polimery* / [red. Jędrzej Nyckowiak, Jacek Leśny]. Poznań: Młodzi Naukowcy, 2021. s. 85-91. (Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce - monografie; 2021)

Współautorstwo publikacji naukowych

- **M. Borowczak**, S. Frackowiak; Microporous structures in natural polymer. 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)
- **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. 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)
- 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)

Udział w konferencjach naukowych

- 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: „Niewłókniste struktury elektroprzędzone”.
- XI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2019 (Lublin 23-24 marca 2019), wystąpienie ustne, temat: „Podatność polimerowych struktur ażurowych na wytworzenie powłoki biofilmu”.
- International Conference on Advances in Energy Systems and Environmental Engineering (ASEE19) (Wrocław 9-12 czerwca 2019), wystąpienie ustne, temat: “PLA - based electrospun structures”.
- 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”.
- I Ogólnopolska Doktorancka Konferencja Interdyscyplinarna, (online 19 maja 2020), poster, temat: „Elektroprzędzenie jako możliwa technika wytwarzania scaffoldów”.
- XII Ogólnokrajowa Konferencja Młodzi Naukowcy w Polsce - Badania i Rozwój., (online 16 listopada 2020), wystąpienie ustne, temat: „Biotworzywa w procesie elektroprzędzenia”.
- 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”.

Zagraniczne praktyki i wyjazdy naukowe

- Institute of Agrochemistry and Food Technology (IATA) – Spanish Council for Scientific Research (CSIC), 01.11.2021 - 31.03.2022, Program praktyk międzynarodowych dla doktorantów Erasmus+
- University of Aveiro (Blended Intensive Programme – BIP Sustainable Plastics), 06.06.2022 - 12.09.2022 (okres mobilności: 20.07.2022-26.07.2022), „Zrównoważone tworzywa sztuczne – Od surowców do projektów produktów”, Program praktyk międzynarodowych Erasmus+

Działania związane z popularyzacją nauki

- Organizacja warsztatów „Długie życie butelki” oraz ich współprowadzenie podczas Dolnośląskiego Festiwalu Nauki 2020 (23 września 2019)
- Organizacja warsztatów „Pogromcy plastików - Plastbusters” oraz ich współprowadzenie podczas Dolnośląskiego Festiwalu Nauki 2020 (17-23 września 2020)
- Organizacja warsztatów „PETerminator” oraz ich współprowadzenie podczas Dolnośląskiego Festiwalu Nauki 2021 (22 września 2021)
- Organizacja warsztatów „Pogromcy plastików - Plastbusters” oraz ich współprowadzenie podczas Dolnośląskiego Festiwalu Nauki 2022 (20-21 września 2022)
- Organizacja warsztatów „O obrotach butelek niebieskich (i nie tylko)” oraz ich współprowadzenie podczas Dolnośląskiego Festiwalu Nauki 2023 (16-20 września 2023)
- 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)
- 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)
- Udział w audycji „Ona i On” w Radio Ziemi Wieluńskiej (13 grudnia 2022)
- Udział w audycji „Ona i On” w Radio Ziemi Wieluńskiej (21 marca 2023)

Współpraca z otoczeniem społeczno-gospodarczym

- Kombinat Konopny, Prace rozwojowe nad materiałem kompozytowym napełnianym włóknem celulozowym

Przygotowanie wniosków oraz uczestnictwo w projektach naukowych i badawczych

- 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.

- 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 XII edycji programu Lider (NCBiR), numer wniosku o dofinansowanie: 0204/L-12/2020, Data złożenia wniosku: 2021-03-18. Tytuł projektu: Innowacyjne wykorzystanie potencjału wód deszczowych w racjonalnej gospodarce wodnej Polski z zastosowaniem polimerowych membran biodegradowalnych.
- Złożenie wniosku o dofinansowanie projektu w ramach XII edycji programu Lider (NCBiR) Numer wniosku o dofinansowanie: 0204/L-12/2020, Data złożenia wniosku: 2021-03-18. Tytuł projektu: Innowacyjne wykorzystanie potencjału wód deszczowych w racjonalnej gospodarce wodnej Polski z zastosowaniem polimerowych membran biodegradowalnych.
- Złożenie wniosku o dofinansowanie projektu w ramach XIII edycji programu Lider (NCBiR), numer wniosku o dofinansowanie: 0079/L-13/2022, Data złożenia wniosku: 2022-06-29. Tytuł projektu: Synergia odpadów budowlanych z rozbiórki i odpadów tworzyw sztucznych. Do wykonywania chodników i ścieżek rowerowych w 100% z recyklingu.
- 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.
- Wykonawca w projekcie studenckiego Koła Naukowego Environmental Team (Sekcja Biotechnologii Środowiska), numer wniosku: 2/W7/2022, Tytuł projektu: „Biostatyczne maty z polimerów biodegradowalnych”.
- Przygotowanie 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. Wnioskodawca 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”.
- *Uzyskanie dofinansowania projektu pt. Synergia odpadów tworzyw sztucznych, odpadów budowlanych z rozbiórki oraz innych odpadów przemysłowych*

do wykonywania chodników i ścieżek rowerowych w 100% z recyklingu (SORCERER)
Nr 0084/L-14/2023, Lider XIV, Narodowe Centrum Badań i Rozwoju Funkcja:
Wykonawca, Kierownik projektu: dr inż. Sławomir Czarnecki
Czas trwania: 2024-2027, kwota dofinansowania: 1 578 195 PLN

Doświadczenie zawodowe w firmach/przedsiębiorstwach oraz gremiach

- Współwłaściciel i współzałożyciel BDC Technology Sp. z o.o. (14 listopada 2018 - obecnie)
- Pracownik naukowo-dydaktyczny, asystent profesora na Politechnice Wrocławskiej (1 maja 2020 – 30 czerwca 2020)
- Lider Sekcji Biotechnologia Środowiska Koła Naukowego Environmental Team (1 października 2018 – 01.02.2024)
- Wiceprezes ds. finansowo-promocyjnych, 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)
- Członek Rady Doktorantów Politechniki Wrocławskiej XVI kadencji (19 listopada 2020 – 8 listopada 2021)

Złożone wnioski patentowe:

- K. Leluk, K. Sobczyk, M. Borowczak, „Składy biokompozytów na osnowie biopolimeru napelnianego odpadem zbożowym”, data zgłoszenia: 12 października 2020, numer zgłoszenia patentowego 12/PK/2020

Najważniejsze wyróżnienia:

- Wyróżnienie JM Rektora Politechniki Wrocławskiej za działalność na rzecz środowiska doktoranckiego (2021)
- Nagroda Santander Universidades (2022)

Spis rysunków

Rysunek 1. Przykłady nanomateriałów budujących ludzki organizm [2]	14
Rysunek 2. Rodzaje struktur nanomateriałów ze względu na ich układ przestrzenny [18]	16
Rysunek 3. Stosunek średnicy włókien do ich powierzchni właściwej [3]	17
Rysunek 4. Schemat procesu bezpośredniego rysowania: a) za pomocą sondy AFM, b) krawędzi płytki c) igły krzemowo-żelazowej [24, 26]	19
Rysunek 5. Wytłaczanie nanowłókien: a) nanowłókna wyciągane z filamentu, b) przekrój poprzeczny struktury wyspy w morzu, c) schemat wytwarzania włókna typu wyspy w morzu [29, 30]	20
Rysunek 6. Proces pneumatyczny: a) nanoszenie włókniny na kolektor obrotowy; b) schemat procesu [32,33]	21
Rysunek 7. Schemat przygotowania rusztowania tkankowego za pomocą separacji fazy [35]	22
Rysunek 8. Schemat procesu powstawania nanowłókien w metodzie odwzorowania [32]	22
Rysunek 9. Schemat układu do procesu rysowania elektro-hydrodynamicznego (EHDDW) [41]	23
Rysunek 10. Schemat działania układu do procesu elektroprzędzenia [50]	25
Rysunek 11. Optymalny kształt stożka Taylora [59]	27
Rysunek 12. Etapy formowania włókien w polu elektrycznym [63]	28
Rysunek 13. Parametry w procesie elektroprzędzenia	29
Rysunek 14. Wpływ stężenia na uzyskiwane struktury: a) sfery, b) wrzeciona na włóknie, c) włókna [67]	30
Rysunek 15. Wpływ masy cząsteczkowej na morfologię elektroprzędzonych włókien: a) 89,000-98,000 kDa, b) ~125,000 kDa, c) 146,000-186,000 kDa [71]	32
Rysunek 16. Wpływ lepkości na morfologię uzyskiwanych struktur [42]	33
Rysunek 17. Etapy formowania się stożka Taylora [42]	36
Rysunek 18. Bilans sił w elektroprzędzeniu DC (a) i AC (b)[82]	38
Rysunek 19. Wpływ temperatury i wilgotności na strukturę polietermidu (PEI) [85]	40
Rysunek 20. Zakresy ciśnień oraz usuwane zanieczyszczenia w procesach membranowych [93]	42
Rysunek 21. Metody modyfikacji elektroprzędzonych membran z nanowłókien: (a) Modyfikacja nanowłókien; (b) Modyfikacja powierzchni nanowłókien, (c) Cienkowarstwowe membrany kompozytowe z nanowłókien [89]	43
Rysunek 22. a) mechanizm wychwytywania zanieczyszczeń na włóknistych mediach filtracyjnych, b) Wykres efektywności wychwytywania danej mechaniki, c) zakresy wielkości ziarna, na które działa poszczególna mechanika [104]	47
Rysunek 23. Sposób przepływu powietrza wokół włókien gładkich i porowatych [109]	49
Rysunek 24. Budowa membran filtracyjnych: a) wielowarstwowe, b) drążone [111, 112]	50
Rysunek 25. Schemat wytwarzania elektroprzędzonych nanosieci [114]	51

Rysunek 26. Najczęściej spotykane metody wytwarzania rusztowań tkankowych	55
Rysunek 27. Różnice w sposobie wzrostu komórek na rusztowaniach: mikroporowatych, mikrowłóknistych oraz nanowłóknistych [142]	55
Rysunek 28. Schemat przygotowania i modyfikacji rusztowania tkankowego [145]	57
Rysunek 29. Schemat budowy ogniwa DSSC opartego o nanowłókna TiO ₂ [163]	61
Rysunek 30. Schemat budowy nanowłókien typu rdzeń-osnowa zawierających mocznik [173]	64
Rysunek 31. Zestawienie wszystkich roztworów polimerowych użytych w ramach pracy wraz z badaniami ich właściwości	66
Rysunek 32. Wiskozymetr Rotavisc	69
Rysunek 33. Tensometr Sigma 701	70
Rysunek 34. Hanna HI 98192	70
Rysunek 35. Mikroskop sił elektronowych Vega Tescan 3	71
Rysunek 36. Napyłarka Cressington 108	71
Rysunek 37. Goniometr Theta Lite TL101	72
Rysunek 38. Próbką materiału w układzie do pomiaru wzniesienia kapilarnego metodą Washburna. .	73
Rysunek 39. Konsola pomiarowa programu ImagineJ podczas analiz otrzymanych struktur	75
Rysunek 40. Bionicia Fluidnatek LE-10	76
Rysunek 41. Bionicia Fluidnatek LE-500	76
Rysunek 42. Bionicia SpinBox ELECTROSPINNING	77
Rysunek 43. Struktura sferoidalna otrzymana dla roztworów BioPBS FD 92 w chloroformie, przyłożone napięcie: 8 kV, Prędkość przepływu roztworu: 1,5 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 21 cm, Temperatura: 23°C, Wilgotność: 59%, Średnica wewnętrzna igły: 0,3 mm	78
Rysunek 44. Udział średnic struktur sferoidalnych z roztworu BioPBS FD 92 w chloroformie, zakres zmierzonych średnic: 25,7 – 35,6 μm, wartość średnia: 29,6 μm	78
Rysunek 45. Struktura sferoidalna i wrzecionowata uzyskana z roztworu BioPBS FD 92 w chloroformie, przyłożone napięcie: 10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 3 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 27 cm, Temperatura: 21°C, Wilgotność: 60%,	79
Rysunek 46. Udział średnic włókien z roztworu BioPBS FD 92 w CHF, zakres zmierzonych średnic: 0,3 – 1,0 μm, wartość średnia: 0,6 μm	79
Rysunek 47. Udział średnic wrzecion z roztworu BioPBS FD 92 w CHF, zakres zmierzonych średnic: 12,5 – 31,2 μm, wartość średnia: 23,7 μm	79
Rysunek 48. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu BioPBS FD 92 w TFE, przyłożone napięcie: 10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 3 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 24 cm, Temperatura: 21°C, Wilgotność: 45%, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm	80
Rysunek 49. Udział średnic w badanej próbce z roztworu BioPBS FD 92 w TFE, zakres zmierzonych średnic: 1,9 – 5,9 μm, wartość średnia: 3,4 μm	81

Rysunek 50. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu BioPBS FZ 71 w TFE, przyłożone napięcie:10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 3 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 24 cm, Temperatura: 20°C, Wilgotność: 45%, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm	81
Rysunek 51. Udział średnic w badanej próbce z roztworu BioPBS FZ 71 w TFE, zakres zmierzonych średnic: 3,8 – 5,2 μm, wartość średnia: 4,3 μm.....	81
Rysunek 52. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu PBE 003 w TFE, przyłożone napięcie:10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 3 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 24 cm, Temperatura: 21°C, Wilgotność: 47%, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm	82
Rysunek 53. Udział średnic w badanej próbce z roztworu PBE 003 w TFE, zakres zmierzonych średnic: 2,3 – 4,2 μm, wartość średnia: 3,5 μm.....	82
Rysunek 54. a) zjawisko formowania aglomeratów z dimetyloformamidu, b) efekt żelowania roztworów.....	83
Rysunek 55. Efekt rosnącej zawartości DMSO na intensywność procesu żelowania [64]	84
Rysunek 56. Budowa cząsteczki: a) dimetylosulfotlenku (DMSO), b) dimetyloformamid (DMF), c) chloroformu (CHF), d) poliburszynian butylenu (PBS) wraz oznaczeniem grup nukleofilowych i elektrofilowych.....	87
Rysunek 57. Pomiary lepkości dynamicznej BioPBS FZ 71 z dodatkiem DMF	87
Rysunek 58. Pomiary lepkości dynamicznej PBE 003 z dodatkiem DMF	87
Rysunek 59. Pomiary napięcia powierzchniowego roztworów BioPBS FZ 71 z dodatkiem DMF	88
Rysunek 60. Pomiary napięcia powierzchniowego roztworów PBE 003 z dodatkiem DMF	88
Rysunek 61. Lepkość dynamiczna BioPBS FD 92 z dodatkiem 10% DMF	90
Rysunek 62. Napięcie powierzchniowe BioPBS FD 92 z dodatkiem 10% DMF	90
Rysunek 63. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu PBE 003 z dodatkiem 10% DMF, przyłożone napięcie:12 kV, Prędkość przepływu roztworu: 5 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 25 cm, Temperatura: 21°C, Wilgotność: 37%, Średnica wewnętrzna igły: 1,19 mm	91
Rysunek 64. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 63, zakres zmierzonych średnic: 2,6 – 6,5 μm, wartość średnia: 3,3 μm.....	91
Rysunek 65. Układ do prowadzenia procesu elektroprzędzenia w podwyższonej temperaturze.....	92
Rysunek 66. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu PBE 003 z dodatkiem 10% DMF w podniesionej temperaturze, przyłożone napięcie:10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 3 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 24 cm, Temperatura: 28°C, Wilgotność: 37%, Średnica wewnętrzna igły: 0,33 mm Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x.....	93
Rysunek 67. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 66, zakres zmierzonych średnic: 3,0 – 6,9 μm, wartość średnia: 4,0 μm.....	93
Rysunek 68. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu PBE 003 z dodatkiem 10% DMF w podniesionej temperaturze, przyłożone napięcie:11 kV, Prędkość przepływu roztworu: 3 ml/h,	

Odległość końca iniektora od kolektora: 24 cm, Temperatura: 28°C, Wilgotność: 42%, Średnica wewnętrzna igły: 0,33 mm Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x.....	94
Rysunek 69. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 68, zakres zmierzonych średnic: 2,7 – 4,7 μm, wartość średnia: 3,9 μm.....	94
Rysunek 70. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu PBE 003 z dodatkiem 10% DMF w podniesionej temperaturze, przyłożone napięcie: 23 kV, Prędkość przepływu roztworu: 6 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 25 cm, Temperatura: 32°C, Wilgotność: 24%, dysza (bez igły) 2,9 mm Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x	95
Rysunek 71. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 70, zakres zmierzonych średnic: 3,1 – 7,9 μm, wartość średnia: 5,0 μm.....	96
Rysunek 72. Struktura typu cross-linked otrzymana dla roztworu BioPBS FD92 z dodatkiem 10% DMF, przyłożone napięcie: 10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 2,5 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 25 cm, Temperatura: 20°C, Wilgotność: 67%, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x	97
Rysunek 73. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 72, zakres zmierzonych średnic: 5,2 – 11,5 μm, wartość średnia: 7,0 μm.....	97
Rysunek 74. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu BioPBS FD 92 z dodatkiem 10% DMF, przyłożone napięcie: 9,5 kV, Prędkość przepływu roztworu: 2,5 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 25 cm, Temperatura: 20°C, Wilgotność: 53 %, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x	98
Rysunek 75. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 74, zakres zmierzonych średnic: 5,8 – 8,2 μm, wartość średnia: 7,0 μm.....	98
Rysunek 76. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu BioPBS FD 92 z dodatkiem 10% DMF, przyłożone napięcie: 8 kV, Prędkość przepływu roztworu: 2.5 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 27.5 cm, Temperatura: 20°C, Wilgotność: 49 %, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x	99
Rysunek 77. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 76, zakres zmierzonych średnic: 4,4 – 6,7 μm, wartość średnia: 5,8 μm.....	99
Rysunek 78. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 58, zakres zmierzonych średnic: 4,45 – 6,74 μm, wartość średnia: 5,81 μm.....	100
Rysunek 79. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 58, zakres zmierzonych średnic: 4,45 – 6,74 μm, wartość średnia: 5,81 μm.....	100
Rysunek 80. Wartości napięcia powierzchniowego dla różnych stężeń roztworów BioPBS FZ 71 z dodatkiem 10% DMSO	101
Rysunek 81. Wartości napięcia powierzchniowego dla różnych stężeń roztworów PBE 003 z dodatkiem 10% DMSO	101

Rysunek 82. Wartości lepkości dynamicznej dla różnych stężeń roztworów BioPBS FD 92 z dodatkiem 10% DMSO	102
Rysunek 83. Wartości napięcia powierzchniowego dla różnych stężeń roztworów BioPBS FD 92 z dodatkiem 10% DMSO	102
Rysunek 84. Struktura włóknista z wrzecionami otrzymana dla roztworu PBE 003 z dodatkiem 10% DMSO, przyłożone napięcie: 14 kV, Prędkość przepływu roztworu: 4 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 24 cm, Temperatura: 22oC, Wilgotność: 39%, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x	103
Rysunek 85. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 84, zakres zmierzonych średnic: 1,6 – 17,8 μm, wartość średnia: 5,8 μm.....	103
Rysunek 86. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu PBE 003 z dodatkiem 10% DMSO w podniesionej temperaturze, przyłożone napięcie:14 kV, Prędkość przepływu roztworu: 3 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 24 cm, Temperatura: 31oC, Wilgotność: 39%, %, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x.....	104
Rysunek 87. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 86, zakres zmierzonych średnic: 3,5 – 4,8 μm, wartość średnia: 4,2 μm.....	104
Rysunek 88. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu PBE 003 z dodatkiem 10% DMSO w podniesionej temperaturze, Przyłożone napięcie:15 kV, Prędkość przepływu roztworu: 3 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 24 cm, Temperatura: 30oC, Wilgotność: 40%, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x.....	105
Rysunek 89. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 88, zakres zmierzonych średnic: 3,1 – 6,4 μm, wartość średnia: 4,3 μm.....	105
Rysunek 90. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu PBE 003 z dodatkiem 10% DMSO w podniesionej temperaturze, przyłożone napięcie:18 kV, Prędkość przepływu roztworu: 4,0 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 24 cm, Temperatura: 30°C, Wilgotność: 37%, Średnica wewnętrzna igły: 1,19 mm Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x.....	106
Rysunek 91. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 90, zakres zmierzonych średnic: 2,0 – 3,9 μm, wartość średnia: 2,7 μm.....	106
Rysunek 92. Przekrój poprzeczny włókien wykonanych procesie elektroprzędzenia w podwyższonych temperaturach	107
Rysunek 93. Struktura włóknista otrzymana dla roztworu BioPBS FD 92 z dodatkiem 10% DMSO w podniesionej temperaturze, przyłożone napięcie:10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 4,0 ml/h, odległość końca iniektora od kolektora: 21 cm, Temperatura: 28°C, Wilgotność: 33%, Średnica wewnętrzna igły: 1,19 mm Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x.....	108
Rysunek 94. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 93, zakres zmierzonych średnic: 1,8 – 3,9 μm, wartość średnia: 2,7 μm.....	108

Rysunek 95. Przyłożone napięcie: 9 kV, Prędkość przepływu roztworu: 2 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 23 cm, Temperatura: 31°C, Wilgotność: 27%, Średnica wewnętrzna igły: 0,33 mm, Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x	110
Rysunek 96. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 95, zakres zmierzonych średnic: 2,1 – 8,3 μm , wartość średnia: 4,2 μm	111
Rysunek 97. Przyłożone napięcie: 10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 2 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 25 cm, Temperatura: 22°C, Wilgotność: 39%, Średnica wewnętrzna igły: 0,33 mm,.....	112
Rysunek 98. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 97, zakres zmierzonych średnic: 2,1 – 7,7 μm , wartość średnia: 4,4 μm	112
Rysunek 99. Przyłożone napięcie: 13 kV, Prędkość przepływu roztworu: 3 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 25 cm, Temperatura: 20°C, Wilgotność: 41%, Średnica wewnętrzna igły: 0,60 mm, Powiększenie: a) 500x, b) 5000x, c) 7000x	113
Rysunek 100. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 99, zakres zmierzonych średnic: 0,9 – 8,4 μm , wartość średnia: 2,7 μm	113
Rysunek 101. Przyłożone napięcie: 10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 2 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 23 cm, Temperatura: 22°C, Wilgotność: 39%, Średnica wewnętrzna igły: 0,33 mm, Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x	114
Rysunek 102. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 101, zakres zmierzonych średnic: 1,6 – 3,6 μm , wartość średnia: 2,7 μm	114
Rysunek 103. Przyłożone napięcie: 10 kV, Prędkość przepływu roztworu: 2 ml/h, Odległość końca iniektora od kolektora: 23 cm, Temperatura: 20°C, Wilgotność: 42%, Średnica wewnętrzna igły: 0,33 mm Powiększenie: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x	115
Rysunek 104. Udział średnic w badanej próbce przedstawionej na rysunku 103, zakres zmierzonych średnic: 0,9 – 3,5 μm , wartość średnia: 1,9 μm	115
Rysunek 105. Masa cieczy zaadsorbowanej na powierzchni materiałów mikrowłóknistych	118
Rysunek 106. Różnice w adsorpcji dla materiałów poddanych modyfikacjom	119
Rysunek 107. Analiza porowatości na podstawie różnicy kontrastu.....	120

Spis tabel

- Tab. 1 Wybrane przykłady membran wykonanych z roztworów dwóch polimerów
- Tab. 2 Przykłady elektroprzędzonych materiałów filtracyjnych wraz z ich parametrami
- Tab. 3 Przykłady elektroprzędzonych rusztowań tkankowych
- Tab. 4 Wartości wykładnika n_D w zależności od typu morfologii struktury uwalniającej [161]
- Tab. 5 Zestawienie właściwości wykorzystywanych do badań granulatów PBS
- Tab. 6 Polarność rozpuszczalników używanych w badaniach
- Tab. 7 Przewodnictwo elektryczne roztworów BioPBS FZ 71 oraz PBE 003 z CHF oraz dodatkiem 10% DMF
- Tab. 8 Zestawienie wartości przewodnictwa elektrycznego dla roztworów BioPBS FG 92 z dodatkiem DMF
- Tab. 9 Zestawianie wyników otrzymanych z badań DSC struktur elektroprzędzonych i granulatów pierwotnych.
- Tab. 10 Zestawienie wartości kątów zwilżania struktur elektroprzędzonych i folii z PBS
- Tab. 11 Obliczona całkowita porowatość materiałów

10. Bibliografia

1. 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>
2. 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>
3. T. Lin, J. Fang, *Fundamentals of Electrospinning & Electrospun Nanofibers*, DEStech Publications, Inc., ISBN No. 978-1-60595-160-7, 2017
4. A. Huczko, Template-based synthesis of nanomaterials, *Appl. Phys. A* 70, 365–376 (2000) / (DOI) 10.1007/s003390000440
5. R. J. Varghese, E. h. Mamour Sakho, S. Parani, S. Thomas, O. S. Oluwafemi, J. Wu, *Nanomaterials for Solar Cell Applications 2019*, Pages 75-95, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813337-8.00003-5>
6. L. Jeong, W. H. Park, Preparation and Characterization of Gelatin Nanofibers Containing Silver Nanoparticles, *Int. J. Mol. Sci.* 2014, 15, 6857-6879; doi:10.3390/ijms15046857
7. T. Bhuyan, K. Mishra, M. Khanuja, R. Prasad & A. Varma, Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles from *Azadirachta indica* for antibacterial and photocatalytic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing* 32, 55–61 (2015).
8. A. C. Janaki, E. Sailatha & S. Gunasekaran, Synthesis, characteristics and antimicrobial activity of ZnO nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 144, 17–22 (2015).
9. Azizi-Lalabadi, M., Ehsani, A., Divband, B. et al. Antimicrobial activity of Titanium dioxide and Zinc oxide nanoparticles supported in 4A zeolite and evaluation the morphological characteristic. *Sci Rep* 9, 17439 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54025-0>
10. Thangadurai, T.D., Manjubaashini, N., Thomas, S., Maria, H.J. (2020). *Nanomaterials, Properties and Applications*. In: *Nanostructured Materials. Engineering Materials*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-26145-0_2

11. Feynman, R.P. There's plenty of room at the bottom. *Reson* 16, 890–905 (2011). <https://doi.org/10.1007/s12045-011-0109-x>
12. E. F. Mohamed, *Nanotechnology: Future of Environmental Air Pollution Control, Environmental Management and Sustainable Development*, 2017, Vol. 6, No. 2, doi:10.5296/emsd.v6i2.12047
13. Rahman, B.M.A., Viphavakit, C., Chitaree, R., Ghosh, S., Pathak, A.K., Verma, S., Sakda, N., *Optical Fiber, Nanomaterial, and THz-Metasurface-Mediated Nano-Biosensors: A Review. Biosensors* 2022, 12, 42., <https://doi.org/10.3390/bios12010042>
14. Lalitha A. Kolahalam, I.V. Kasi Viswanath, Bhagavathula S. Diwakar, B. Govindh, Venu 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>
15. Gleiter, H. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure. *Acta Mater.* 2000, 48, 1–29. [https://doi.org/10.1016/s1359-6454\(99\)00285-2](https://doi.org/10.1016/s1359-6454(99)00285-2)
16. Pokropivny, V.; Skorokhod, V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Mater. Sci. Eng. C* 2007, 27, 990–993. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.09.023>.
17. Wang, S., Bai, J., Li, C., Zhang, J., 2012. Functionalization of electrospun β -cyclodextrin/polyacrylonitrile (PAN) with silver nanoparticles: broad-spectrum antibacterial property. *Appl. Surf. Sci.* 261 (0), 499–503.
18. Poh, T.Y.; Ali, N.A.B.M.; Mac Aogáin, M.; Kathawala, M.H.; Setyawati, M.I.; Ng, K.W.; Chotirmall, S.H. Inhaled nanomaterials and the respiratory microbiome: Clinical, immunological and toxicological perspectives. *Part. Fibre Toxicol.* 2018, 15, 1–16. <https://doi.org/10.1186/s12989-018-0282-0>.
19. T. A. Saleh, *Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities, Environmental Technology & Innovation* 20 (2020) 101067
20. D. K. Das, P. K. Swain, S. Sahoo, *Graphene in turbine blades, Modern Physics Letters B*, Vol. 30, No. 20, 1650262 (2016), <https://doi.org/10.1142/S0217984916502626>
21. Y. Xie, X. Wang, *Thermal conductivity of carbon-based nanomaterials: Deep understanding of the structural effects, Green Carbon* 1 (2023) 47–57, <https://doi.org/10.1016/j.greenca.2023.08.004>
22. [Thermal Conductivity of Metals and Alloys | Neutrium](#) – Data dostępu 20.05.2020

23. D. Vollath, *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications*, 2nd ed. 2019.
24. Steven A. Harfenist, Scott D. Cambron, Eric W. Nelson, Scott M. Berry, Alex W. Isham, Mark M. Crain, Kevin M. Walsh, Robert S. Keynton, Robert W. Cohn, Direct Drawing of Suspended Filamentary Micro- and Nanostructures from Liquid Polymers, *Nano Lett.*, Vol. 4, No. 10, 2004
25. I. Alghoraibi, S. Alomari, Different Methods for Nanofiber Design and Fabrication, *Handbook of Nanofibers*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-42789-8_11-2
26. X. Xing, Y. Wang, B. Li, Nanofiber drawing and nanodevice assembly in poly(trimethylene terephthalate), 7 July 2008 / Vol. 16, No. 14 / *OPTICS EXPRESS* 10816, <https://doi.org/10.1364/OE.16.010815>
27. A. A. Almetwally, M. El-Sakhawy, M. H. Elshakankery, M. H. Kasem, *Technology of Nano-Fibers: Production Techniques and Properties - Critical Review*
28. Fitzgerald, W. E. and Knudsen, J. P. Mixed-stream spinning of bicomponent fibers, *Textile Research Journal*, 37 (6), 447-453, (1967).
29. Hills Nano-Technology (technical document), Hills Inc.
30. B. Zhao, "Production of polypropylene melt blown nonwoven fabrics: Part II — Effect of process parameters," *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, vol. 37, pp. 326–330, 2012
31. J. Schmidt, S. Shenvi Usgaonkar, S. Kumar, K. Lozano, C. J. Ellison, *Advances in Melt Blowing Process Simulations*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, 61, 65–85, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03444>
32. Sun, F.; Li, T.-T.; Ren, H.; Jiang, Q.; Peng, H.-K.; Lin, Q.; Lou, C.-W.; Lin, J.-H. PP/TiO₂ Melt-Blown Membranes for Oil/Water Separation and Photocatalysis: Manufacturing Techniques and Property Evaluations. *Polymers* 2019, 11, 775. <https://doi.org/10.3390/polym11050775>
33. [Melt blowing - Wikipedia](#), dostęp 06.07.2021
34. J. F. Kim, Ji H. Kim, Y. M. Lee, Thermally Induced Phase Separation and Electrospinning Methods for Emerging Membrane Applications: A Review, *AIChE journal* Volume 62, Issue 2, DOI 10.1002/aic.15076
35. D. Zong, X. Zhang, X. Yin, F. Wang, J. Yu, S. Zhang, B. Ding, *Electrospun Fibrous Sponges: Principle, Fabrication, and Applications*,
36. A. A. Babar, N. Iqbal, X. Wang, J. Yu, B. Ding, *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*, Chapter 1 - Introduction and Historical Overview, 2019, Pages 3-20

37. J.-T. Chen, C.-S. Hsu, Conjugated polymer nanostructures for organic solar cell applications, *Polym. Chem.*, 2011, 2, 2707, DOI: 10.1039/c1py00275a
38. Z. Zhang, H. Hec, W. Fua, D. Jia, Seeram Ramakrishna, Electro-Hydrodynamic Direct-Writing Technology toward Patterned Ultra-Thin Fibers: Advances, Materials and Applications, *Nano Today* 35 (2020) 100942, <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.100942>
39. B. Zhang, J. He, X. Li, F. Xu, D. Li, *Nanoscale* 8 (2016) 15376–15388
40. J. Chen, T. Wu, L. Zhang, X. Feng, P. Li, F. Huang, C. Zuo, Z. Mao, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30 (2019) 17863–17871.
41. Y. Huang, N. Bu, Y. Duan, Y. Pan, H. Liu, Z. Yin, Y. Xiong, *Nanoscale* 5 (2013)12007–12017.
42. 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>
43. X. Wang, T. Yue, T.-ching Lee, Development of Pleurocidin-poly(vinyl alcohol) electrospun antimicrobial nanofibers to retain antimicrobial activity in food system application, *Food Control* 54 (2015) 150-157, <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.02.001>
44. J. Anu Bhushani, C. Anandharamakrishnan, Electrospinning and electrospraying techniques: Potential food based applications, *Trends in Food Science & Technology* 38 (2014) 21-33, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2014.03.004>
45. S. Wu, T. Dong, Y. Li, M. Sun, Y. Qi, J. Liu, M. A. Kuss, S. Chen, B. Duan, State-of-the-art review of advanced electrospun nanofiber yarn-based textiles for biomedical applications, *Applied Materials Today* 27 (2022) 101473, <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101473>
46. 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>
47. A. Macagnano, E. Zampetti, E. Kny, Electrospinning for High Performance Sensors, *NanoScience and Technology*, DOI 10.1007/978-3-319-14406-1
48. Q. Wei, *Functional Nanofibers and their Applications*, Woodhead Publishing Series in Textiles, 2021, ISBN 978-0-85709-069-0
49. Formhals, A., 1934. Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads. US Patent, 1975504.

50. Formhals, A., 1937. Production of Artificial Fibers. Google Patents.
51. G. I. Taylor, Disintegration of water drops in an electric field, Proceedings of the Royal Society A , vol.280 n^o 1.3821964, s. 383–397, <https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0151>
52. 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
53. G. William, de Magnet (Trans. By P. E. Mottelay), 1600
54. J. Ko, N. K. Mohtaram, P. C Lee, S. M Willerth, M. B G Jun, Mathematical model for predicting topographical properties of poly (ϵ -caprolactone) melt electrospun scaffolds including the effects of temperature and linear transitional speed, J. Micromech. Microeng. 25 (2015) 045018 (11pp), doi:10.1088/0960-1317/25/4/045018
55. A. Baji, Y. W. Mai, S. C. Wong, M. Abtahi, and P. Chen, Compos. Sci. Technol., 70, 703 (2010).
56. W. Liu, S. Thomopoulos, Y. Xia, Electrospun Nanofibers for Regenerative Medicine, Adv. Healthcare Mater. 2012, 1, 10–25, DOI: 10.1002/adhm.201100021
57. B. Sun, Y.Z. Long, H.D. Zhang, M.M. Li, J.L. Duvail, X.Y. Jiang, H.L. Yin, Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning, Progress in Polymer Science 39 (2014) 862–890, <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.06.002>
58. F. Topuz, A. Celebioglu, Z. Aytac, T. Uyar, Influence of salt addition on polymer-free electrospinning of cyclodextrin nanofibers, Nano Express 1 (2020) 020041, <https://doi.org/10.1088/2632-959X/abb6c5>
59. 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
60. 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
61. Thompson C, Chase G, Yarin A, Reneker D (2007) Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. Polymer 48(23):6913–6922. doi:10.1016/j.polymer.2007.09.017

62. Han T, Reneker DH, Yarin AL (2007) Buckling of jets in electrospinning. *Polymer* 48(20):6064–6076. doi:10.1016/j.polymer.2007.08.002
63. Reneker DH, Yarin AL (2008) Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer* 49 (10):2387–2425. doi:10.1016/j.polymer.2008.02.002
64. M. G. McKee, G. L. Wilkes, R. H. Colby, and T. E. Long, *Macromolecules*, 37, 1760 (2004).
65. P. Gupta, C. Elkins, T. E. Long, and G. L. Wilkes, *Polymer*, 46, 4799 (2005).
66. Y. Liu, M. Hao, Z. Chen, L. Liu, Y. Liu, W. Yang, S. Ramakrishna, A review on recent advances in application of electrospun nanofiber materials as biosensors
67. C. J. Cooper, A. K. Mohanty, M. Misra, Electrospinning Process and Structure Relationship of Biobased Poly(butylene succinate) for Nanoporous Fibers, *ACS Omega* 2018, 3, 5547–5557, DOI: 10.1021/acsomega.8b00332
68. M. El Fraya, H.D. Wagner, Influence of PEG molecular masses on electrospinning of new multiblock terpoly(ester-ether-ester)s, *Designed Monomers and Polymers*, Vol. 15, No. 6, November 2012, 547–559
69. R. Khajavi, M. Abbasipour, 5 - Controlling nanofiber morphology by the electrospinning process, Editor(s): Mehdi Afshari, In *Woodhead Publishing Series in Textiles, Electrospun Nanofibers*, Woodhead Publishing, 2017, Pages 109-123, ISBN 9780081009079, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100907-9.00005-2>.
70. Lei Du, Huaizhong Xu, Ying Zhang, Fengyuan 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
71. Ç. Akduman, E. P. Akçakoca Kumabaslar, A. Çay, Effect of molecular weight on the morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers, XIIIth International Izmir Textile and Apparel Symposium April 2-5, 2014
72. 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* 55 (2014) 4728e4737, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.032>

73. Jia, L., Qin, Xh. The effect of different surfactants on the electrospinning poly(vinyl alcohol) (PVA) nanofibers. *J Therm Anal Calorim* 112, 595–605 (2013). <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2607-9>
74. X.-X. Wanga, G.-F. Yua, 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>
75. 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>
76. 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
77. 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
78. L. Kalluri, M. Satpathy, Y. Duan, Effect of Electrospinning Parameters on the Fiber Diameter and Morphology of PLGA Nanofibers, *DENTAL ORAL BIOLOGY AND CRANIOFACIAL RESEARCH* | ISSN 2613-4950
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. C. Meechaisue, R. Dubin, P. Supaphol, V. P. Hoven, and J. Kohn, “Electrospun mat of tyrosine-derived polycarbonate fibers for potential use as tissue scaffolding material,” *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, vol. 17, no. 9, pp. 1039–1056, 2006.
81. M. Sivan, D. Madheswaran, S. Hauzerova, V. Novotny, V. Hedvicakova, V. Jencova, E.K. Kostakova, M. Schindler, D. Lukas, AC electrospinning: impact of high voltage and solvent on the electrospinnability and productivity of polycaprolactone electrospun nanofibrous scaffolds, *Materials Today Chemistry* 26 (2022) 101025, <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101025>

82. S. Sarkar, S. Deevi, G. Tepper, Biased AC Electrospinning of Aligned Polymer Nanofibers, *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1034–1039, DOI: 10.1002/marc.200700053
83. C. Wang, H.-S. Chien, C.-H. Hsu, Y.-C. Wang, C.-T. Wang, H.-A. Lu, Electrospinning of Polyacrylonitrile Solutions at Elevated Temperatures, *Macromolecules* 2007, 40, 7973-7983
84. G.-Z. Yang, H.-P. Li, J.-H. Yang, J. Wan, D.-G. Yu, Influence of Working Temperature on The Formation of Electrospun Polymer Nanofibers, Yang et al. *Nanoscale Research Letters* (2017), DOI 10.1186/s11671-016-1824-8
85. Icoglu, H.I., Ogulata, R.T., 2013. Effect of ambient parameters on morphology of electrospun polyetherimide (PEI) fibers. *Tekstil ve Konfekslyon* 23, 313.
86. X. Cao, W. Chen, P. Zhao, Y. Yang, Deng-Guang Yu, Electrospun Porous Nanofibers: Pore Forming Mechanisms and Applications for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Wastewater, *Polymers* 2022, 14, 3990. <https://doi.org/10.3390/polym14193990>
87. 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
88. Liao Y., Loh C.H., Tian M., Wang R., Fane A. G., Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: Fabrication, modification and applications, *Progress in Polymer Science* 77 (2018) 69–94, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.10.003>
89. 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>
90. 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
91. 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>
92. 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>

93. Aussawasathien D, Teerawattananon C, Vongachariya A. Separation of micron to sub-micron particles from water: electrospun nylon-6nanofibrous membranes as pre-filters. *J Membr Sci* 2008;315:11–9.

94. Ajayan PM, Stephan O, Colliex C, Trauth D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin—nanotube composite. *Science*1994;265:1212–4.

95. F. A. Sheikh, N. A. M. Bar, M. A. Kanjwal, A. A. Chaudhari, I.-H. Jung, J. Hwa Lee, H. Y. Kim, *Macromolecular Research, Electrospun Antimicrobial Polyurethane Nanofibers Containing Silver Nanoparticles for Biotechnological Applications*, Vol. 17, No. 9, pp 688-696 (2009)

96. M.R.S. Kebria, A. Rahimpour, S.K. Salestan, S.F. Seyedpour, A. Jafari, F. Banisheykholeslami, N. Tavajohi Hassan Kiadeh, Hyper-branched dendritic structure modified PVDF electrospun membranes for air gap membrane distillation, *Desalination* 479 (2020), 114307, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114307>.

97. K. Yoon, K. Kim, X. Wang, D. Fang, B.S. Hsiao, B. Chu, High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating, *Polymer* 47 (2006) 2434–2441

98. T. Uyar, R. Havelund, Y. Nur, J. Hacaloglu, F. Besenbacher, P. Kingshott, Molecular filters based on cyclodextrin functionalized electrospun fibers, *J.Membr. Sci.* 332 (2009) 120–137

99. K. Yoon, B. Hsiao, B. Chu, High flux nanofiltration membranes based on interfacially polymerized polyamide barrier layer on polyacrylonitrile scaffolds, *J. Membr. Sci.* 326 (2) (2009) 484–492.

100. X. Wang, K. Zhang, Y. Yang, L. Wang, Z. Zhou, M. Zhu, B.S. Hsiao, B. Chu, Development of hydrophilic barrier layer on nanofibrous substrate as composite membrane in a facile route, *J. Membr. Sci.* 356 (2010) 110–116.

101. Yoon, Y., Hsiao, B.S., Chu, B., 2009b. High flux ultrafiltration nanofibrous membranes based on polyacrylonitrile electrospun scaffolds and crosslinked polyvinyl alcohol coating. *J. Membr. Sci.* 338, 145–152.

102. 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
103. B. Robert, G. Nallathambi, A concise review on electrospun nanofibres/nanonets for filtration of gaseous and solid constituents (PM_{2.5}) from polluted air, *Colloid and Interface Science Communications* 37 (2020) 100275, <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100275>
104. S. Zhang, N. Ali Rind, N. Tang, H. Liu, X. Yin, J. Yu, B. Ding, Chapter 12 - Electrospun Nanofibers for Air Filtration, *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*,
105. Y. Li, X. Yin, J. 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>
106. Qin, X.H., Wang, S.Y., 2006. Filtration properties of electrospinning nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science* 102, 1285e1290
107. S. Han, J. Kim, 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>
108. 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>
109. Wang, N., Si, Y., Wang, N., Sun, G., El-Newehy, M., Al-Deyab, S.S., Ding, B., 2014a. Multilevel structured polyacrylonitrile/silica nanofibrous membranes for high-performance air filtration. *Separation and Purification Technology* 126, 44e51.
110. P. Lu, B. Ding, Applications of electrospun fibers, *Recent Pat. Nanotech.* 2 (2008) 169–182 <https://doi.org/10.2174/187221008786369688>.
111. H. Cui, Y. Li, X. Zhao, X. Yin, J. Yu, B. Ding, Multilevel porous structured polyvinylidene fluoride/polyurethane fibrous membranes for ultrahigh waterproof and breathable application, *Compos. Commun.* 6 (2017) 63–67 <https://doi.org/10.1016/j.coco.2017.10.002>.
112. H. Gao, Y. Yang, O. Akampumuza, J. Hou, H. Zhang, X. Qin, A low filtration resistance three-dimensional composite membrane fabricated via free surface electrospinning for effective PM_{2.5} capture, *Environ Sci-Nano* 4 (2017) 864–875, <https://doi.org/10.1039/C6EN00696E>

113. S. Zhang, N. Tang, L. Cao, X. Yin, J. Yu, B. Ding, Highly integrated polysulfone/polyacrylonitrile/polyamide-6 air filter for multilevel physical sieving airborne particles, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 29062–29072, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10094>
114. Zhang, S., Liu, H., Yu, J., Luo, W., Ding, B., 2016b. Microwave structured polyamide-6 nanofiber/net membrane with embedded poly(m-phenylene isophthalamide) staple fibers for effective ultrafine particle filtration. *Journal of Materials Chemistry* 4.
115. Ding B, Wang M, Wang X, Yu J, Sun G (2010) Electrospun nanomaterials for ultrasensitive sensors. *Mater Today* 13(11):16–27. doi:10.1016/s1369-7021(10)70200-5
116. Wang X, Ding B, Sun G, Wang M, Yu J (2013) Electro-spinning/netting: a fascinating strategy or the fabrication of three-dimensional polymer nano-fiber/nets. *Prog Mater Sci* 58(8):1173–1243. doi:10.1016/j.pmatsci.2013.05.001
117. Wang X, Ding B, Yu J, Yang J (2011) Large-scale fabrication of two-dimensional spiderweb-like gelatin nano-nets via electro-netting. *Colloids Surf B Biointerfaces* 86(2):345–352. doi:10.1016/j.colsurfb.2011.04.018
118. Peng, Z.; Yang, Y.; Luo, J.; Nie, C.; Ma, L.; Cheng, C.; Zhao, C., Nanofibrous Polymeric Beads from Aramid Fibers for Efficient Bilirubin Removal. *Biomater. Sci.* 2016, 4 (9), 1392–1401.
119. Kim, H.-J.; Park, S. J.; Park, C. S.; Le, T.-H.; Hun Lee, S.; Ha, T. H.; Kim, H.-I.; Kim, J.; Lee, C.-S.; Yoon, H.; Kwon, O. S. Surface-Modified Polymer Nanofiber Membrane for High-Efficiency Microdust Capturing. *Chem. Eng. J.* 2018, 339, 204–213.
120. Meng, A.; Wu, S.; Cheng, B.; Yu, J.; Xu, J. Hierarchical TiO₂/Ni(OH)₂ Composite Fibers with Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction Performance. *J. Mater. Chem. A* 2018, 6 (11), 4729–4736.
121. Wang, C.; Fan, J.; Xu, R.; Zhang, L.; Zhong, S.; Wang, W.; Yu, D. Quaternary Ammonium Chitosan/Polyvinyl Alcohol Composites Prepared by Electrospinning with High Antibacterial Properties and Filtration Efficiency. *J. Mater. Sci.* 2019, 54 (19), 12522–12532
122. Yang, X.; Pu, Y.; Li, S.; Liu, X.; Wang, Z.; Yuan, D.; Ning, X. Electrospun Polymer Composite Membrane with Superior Thermal Stability and Excellent Chemical Resistance for High-Efficiency PM_{2.5} Capture. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11 (46), 43188–43199.

123. Cheng, Q.; Huang, C.; Tomsia, A. P. Freeze Casting for Assembling Bioinspired Structural Materials. *Adv. Mater.* 2017, 29 (45), 1703155.
124. Yang, S.; Wang, X.; Ding, B.; Yu, J.; Qian, J.; Sun, G. Controllable Fabrication of Soap-Bubble-Like Structured Polyacrylic Acid Nano-nets via Electro-netting. *Nanoscale* 2011, 3 (2), 564–568.
125. X. Li, S. Zhang, K. Li, Z. Yang, X. Hu, J. Zhang, D. Zhang, C. Zhang, Y. Liu, Electrospun Micro/Nanofiber-Based Biomechanical Sensors, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2023, 5, 9, 6720–6746
126. Y. Wang, T. Yokota, T. Someya, Electrospun nanofiber-based soft electronics, *NPG Asia Materials* (2021)
127. S. Kailasa, M. S. Bhargava Reddy, M. R. Maurya, B. G. Rani, K. Venkateswara Rao, K. Kumar Sadasivuni, Electrospun Nanofibers: Materials, Synthesis Parameters, and Their Role in Sensing Applications, *Macromol. Mater. Eng.* 2021, 306, 2100410
128. Du, Y.; Yu, D.-G.; Yi, T. Electrospun Nanofibers as Chemosensors for Detecting Environmental Pollutants: A Review. *Chemosensors* 2023, 11, 208. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11040208>
129. 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>
130. 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
131. S. Kang , K. Zhao, D.-G. Yu, X. Zheng, C. Huang, Advances in Biosensing and Environmental Monitoring Based on Electrospun Nanofibers, *Advanced Fiber Materials* (2022) 4:404–435, <https://doi.org/10.1007/s42765-021-00129-0>
132. Y. Li, M. A. Abedalwafa, L. Tang, D. Li, L. Wang, Chapter 18 - Electrospun Nanofibers for Sensors, *Electrospinning: Nanofabrication and Applications Micro and Nano Technologies* 2019, Pages 571-601, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51270-1.00018-2>
133. L. Xia, Z. Wei, M. Wan, Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors, *Journal of Colloid and Interface Science* 341 (2010) 1–11

134. Q. Guo, T. Wu, L. Liu, Y. He, D. Liu, T. You, Hierarchically porous NiCo₂S₄ nanowires anchored on flexible electrospun graphitic nanofiber for high-performance glucose biosensing, *Journal of Alloys and Compounds* Volume 819, 5 April 2020, 153376
135. G. Fadillah, E. N. Inayatssholeha, N. A. Mukarom, B. S. Rattyananda, W. Prio Wicaksono, I. Fatimah, T. A. Saleh, Ion imprinted-carbon paste electrode as electrochemical sensor for ultra-trace recognizing speciation of mercury, *Results in Chemistry* Volume 4, January 2022, 100489
136. H. Zhao, What do we learn from enzyme behaviors in organic solvents? – Structural functionalization of ionic liquids for enzyme activation and stabilization, *Biotechnology Advances*, Volume 45, December 2020, 107638
137. X. Wang, Y. Si, X. Mao, Y. Li, J. Yu, H. Wang, B. Ding, Colorimetric sensor strips for formaldehyde assay utilizing fluoral-p decorated polyacrylonitrile nanofibrous membranes, *Analyst*, 2013, 138, 5129
138. S. Raj, D. Ravi Shankaran, Curcumin based biocompatible nanofibers for lead ion detection, *Sensors and Actuators B* 226 (2016) 318–325, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.006>
139. 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>
140. Z. Mai, J. Chen, T. He, Y. Hu, X. Dong, H. Zhang, W. Huang, F. Ko, W. Zhou, Electrospay biodegradable microcapsules loaded with curcumin for drug delivery systems with high bioactivity, *RSC Adv.*, 2017, 7, 1724
141. R. Vasita, D.S. Katti, Nanofibers and their applications in tissue engineering, *Int. J. Nanomed.* 1 (2006) 15
142. M. M. Stevens, J. H. George, Exploring and Engineering the Cell Surface Interface, *Science* Vol 310, Issue 5751, DOI: 10.1126/science.110658
143. 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

144. S. Wu, T. Dong, Y. Li, M. Sun, Y. Qi, J. Liu, M. A. Kuss, S. Chen, B. Duan, State-of-the art review of advanced electrospun nanofiber yarn-based textiles for biomedical applications, *Applied Materials Today* 27 (2022) 101473
145. K. Ye, D. Liu, H. Kuang, J. Cai, W. Chen, B. Sun, L. Xia, B. Fang, Y. Morsi, X. Mo, Three-dimensional electrospun nanofibrous scaffolds displaying bone morphogenetic protein-2-derived peptides for the promotion of osteogenic differentiation of stem cells and bone regeneration, *Journal of Colloid and Interface Science* 534 (2019) 625–636
146. Pham, Q.P., Sharma, U., Mikos, A.G., 2006. Electrospun poly(ε-caprolactone) microfiber and multilayer nanofiber/microfiber scaffolds: characterization of scaffolds and measurement of cellular infiltration. *Biomacromolecules* 7 (10), 2796–2805.
147. Zhang, Y.Z., Venugopal, J., Huang, Z.M., Lim, C.T., Ramakrishna, S., 2005. Characterization of the surface biocompatibility of the electrospun PCL-collagen nanofibers using fibroblasts. *Biomacromolecules* 6 (5), 2583–2589.
148. Kenawy, E.-R., Layman, J.M., Watkins, J.R., Bowlin, G.L., Matthews, J.A., Simpson, D.G., Wnek, G.E., 2003. Electrospinning of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) fibers. *Biomaterials* 24 (6), 907–913.
149. Song, J.-H., Kim, H.-E., Kim, H.-W., 2008. Production of electrospun gelatin nanofiber by water-based co-solvent approach. *J. Mater. Sci. – Mater. Med.* 19 (1), 95–102
150. McManus, M.C., Boland, E.D., Simpson, D.G., Barnes, C.P., Bowlin, G.L., 2007. Electrospun fibrinogen: feasibility as a tissue engineering scaffold in a rat cell culture model. *J. Biomed. Mater. Res., Part A* 81A (2), 299–309
151. Z. Álvarez, O. Castaño, A. A. Castells, M. A. Mateos-Timoneda, J. A. Planell, E. Engel, S. Alcántara, Neurogenesis and vascularization of the damaged brain using a lactate-releasing biomimetic scaffold, Volume 35, Issue 17, June 2014, Pages 4769-4781, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.02.051>
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

153. E. J. Torres-Martínez, J. M. Cornejo Bravo, A. Serrano Medina, G. Lizeth Pérez González, L. J. Villarreal Gómez, A Summary of Electrospun Nanofibers as Drug Delivery System: Drugs Loaded and Biopolymers Used as Matrices, *Curr Drug Deliv.* 2018 Dec; 15(10): 1360–1374.
154. 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, ISBN 9780128140291
155. 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
156. X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B. S. Hsiao, and B. Chu, “Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes,” *Polymer*, vol. 43, no. 16, pp. 4403–4412, 2002.
157. S. Kajdič, O. Planinšek, M. Gašperlin, P. Kocbek, Electrospun nanofibers for customized drug-delivery systems, *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 51 (2019) 672–681
158. J. Siepmann, F. Siepmann, Mathematical modeling of drug delivery, *International Journal of Pharmaceutics* 364 (2008) 328–343
159. P. L. Ritger, N. A. Peppas, A simple equation for description of solute release II. fickian and anomalous release from swellable devices, *Journal of Controlled Release*, 5 (1987) 37-42
160. 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>
161. 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
162. 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,

163. Joshi P, Zhang LF, Davoux D, Zhu ZT, Galipeau D, Fong H, Qiao QQ (2010) Composite of TiO₂ nanofibers and nanoparticles for dye-sensitized solar cells with significantly improved efficiency. *Energy Environ Sci* 3(10):1507–1510

164. S.S. Srinivasan, R. Ratnadurai, M.U. Niemann, A.R. Phani, D.Y. Goswami, E.K. Stefanakos, Reversible hydrogen storage in electrospun polyaniline fibers, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 225–2

165. G. Ren, Z. Qu, X. Wang, G. Zhang, Y. Wang, Electrospun fabrication and experimental characterization of highly porous microporous layers for PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 55 (2024) 455–463

166. R. Sood, S. Cavaliere, D. J. Jones, J. Rozière, Electrospun nanofibre composite polymer electrolyte fuel cell and electrolysis membranes, *Nano Energy*, Volume 26, 2016, Pages 729-745

167. K. Waldrop, R. Wycisk, P. N. Pintauro, Application of electrospinning for the fabrication of proton-exchange membrane fuel cell electrodes, *Current Opinion in Electrochemistry* 2020, 21:257–264

168. Kim YS, Nam SH, Shim HS, Ahn HJ, Anand M, Kim WB (2008) Electrospun bimetallic nanowires of PtRh and PtRu with compositional variation for methanol electrooxidation. *Electrochem Commun* 10:1016–1019

169. D. C. Rosea, R. Wheeler, M. Winter, M. Lobley, C.-A. Chivers, Agriculture 4.0: Making it work for people, production, and the planet, *Land Use Policy* 100 (2021),104933 <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2020.104933>

170. M. Noruzi, Electrospun nanofibres in agriculture and the food industry: a review, *J Sci Food Agric* (2016), (wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/jsfa.7737

171. S. Meraz-Dávila, C. E. Pérez-García, A. A. Feregrino-Perez, Challenges and advantages of electrospun nanofibers in agriculture: a review, *Mater. Res. Express* 8 (2021) 042001, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abee55>

172. Patent: DE102004026745B4

173. Javazmi, L., Low, T., Ash, G., Young, A., 2020. Investigation of slow release of urea from biodegradable single- and double-layered hollow nanofibre yarns. *Sci. Rep.* 10, 19619 <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76395-6>
174. 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
175. N. D. 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
176. T. Dang-Vu, J. Hupka, *Physicochem. Probl. Mi.*, **39**, 47 (2005).
177. A. Siebold, M. Nardin, J. Schultza, A. Walliser, M. Oppliger, *Colloids Surf. A*, **161**, 81 (2000)
178. Phiriyawirut, M., Sarapat, K., Sirima, S. and Prasertchol, A. (2019) Porous Electrospun Nanofiber from Biomass-Based Polyester Blends of Polylactic Acid and Polybutylene Succinate. *Open Journal of Polymer Chemistry* , 9, 1-15. <https://doi.org/10.4236/ojchem.2019.91001>
179. Miceli, G.C.; Palumbo, F.S.; Bonomo, F.P.; Zingales, M.; Licciardi, M. Polybutylene Succinate Processing and Evaluation as a Micro Fibrous Graft for Tissue Engineering Applications. *Polymers* 2022, 14, 4486. <https://doi.org/10.3390/polym14214486>
180. E. Llorens, H. Ibañez, L.J. del Valle, J. Puiggali, Biocompatibility and drug release behavior of scaffolds prepared by coaxial electrospinning of poly(butylene succinate) and polyethylene glycol, *Materials Science and Engineering C* 49 (2015) 472–484, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.039>
181. V. Gavande, D. Im, Y. Jin, K. T. Lim, W.-K. Lee (2020) 3D bio polybutylene succinate electrospun nanofiber scaffolds for biomimetic structure, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 706:1, 55-61, DOI: 10.1080/15421406.2020.1743438
182. C.-shen Ye, C. Lin, X.-l. Fang, Experimental measurements and correlations of vapor–liquid equilibrium data for the binary system of chloroform+N,N-dimethylformamide at 101.3kPa, *Fluid Phase Equilibria*, 2009, 278 (1-2), 85-89

183. Hsu CM, Shivkumar S, N,N-Dimethylformamide additions to the solution for the electrospinning of poly (ϵ -caprolactone) nanofibers, *Macromol Mater Eng*, 289, 334-340, 2004
184. 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
185. C. L. Yaws, P. K. Narasimhan, Chapter 19 - Dipole moment—Organic compounds, Editor(s): C. L. Yaws, *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*, William Andrew Publishing, 2009, Pages 672-682, ISBN 9780815515968
186. M. Śmiechowski, The influence of intermolecular correlations on the infrared spectrum of liquid dimethyl sulfoxide, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 260 (2021) 119869
187. N. Basma, P. L. Cullen, A. J. Clancy, M. S. P. Shaffer, N. T. Skipper, T. F. Headen & C. A. Howard (2019) The liquid structure of the solvents dimethylformamide (DMF) and dimethylacetamide (DMA), *Molecular Physics*, 117:22, 3353-3363, DOI: 10.1080/00268976.2019.1649494
188. D. L. Gurina, V. A. Golubev, Self-diffusion and molecular association in the binary systems dimethyl sulfoxide – chloroform and acetone – chloroform, *Results in Chemistry* 4 (2022) 100673
189. 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
190. F. Huang, Q. Wei, J. Wang, Y. Cai, Y. Huang, Effect of temperature on structure, morphology and crystallinity of PVDF nanofibers via electrospinning, *e-Polymers* 2008, no. 152, <http://www.e-polymers.org> ISSN 1618-7229