

Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej



Patryk Łukasz Fryń

Nr albumu: 1065846

**Wybrane właściwości materiałów hybrydowych
na bazie polimerów biodegradowalnych,
ciekłego kryształu i nanorurek węglowych**

Praca doktorska na kierunku Fizyka

Promotorzy:

Prof. dr hab. Monika Marzec

Prof. dr. hab. Agnieszka Iwan

Kraków 2022

Oświadczenie

Ja niżej podpisany Patryk Łukasz Fryń (nr indeksu: 1065846) doktorant Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego oświadczam, że przedłożona przeze mnie rozprawa doktorska pt. „Wybrane właściwości materiałów hybrydowych na bazie polimerów biodegradowalnych, ciekłego kryształu i nanorurek węglowych” jest oryginalna i przedstawia wyniki badań wykonanych przeze mnie osobiście, pod kierunkiem Prof. dr hab. Moniki Marzec oraz Prof. dr. hab. Agnieszki Iwan. Pracę napisałem samodzielnie.

Oświadczam, że moja rozprawa doktorska została opracowana zgodnie z Ustawą o prawie autorskim i prawach pokrewnych z dnia 4 lutego 1994 r. (Dziennik Ustaw 1994 nr 24 poz. 83 wraz z późniejszymi zmianami).

Jestem świadom, że niezgodność niniejszego oświadczenia z prawdą ujawniona w dowolnym czasie, niezależnie od skutków prawnych wynikających z ww. ustawy, może spowodować unieważnienie stopnia nabytego na podstawie tej rozprawy.

.....
miejsowość, data

.....
podpis doktoranta

Podziękowania

Serdeczne podziękowania kieruję w kierunku pani prof. dr hab. Moniki Marzec, która od pierwszego naszego spotkania zainteresowała mnie tematyką ciekłych kryształów. Zapoczątkowało to owocną współpracę na gruncie naukowym, pielęgnowaną poświęconą mi uwagą oraz wolnością w realizacji własnych pomysłów, i co najważniejsze wspieraniu ich.

Pani prof. dr hab. Agnieszce Iwan dziękuję za wsparcie od strony chemicznej powstałej pracy oraz za nadawanie tępa każdemu wspólnemu przedsięwzięciu.

Mgr. Sebastianowi Lalikowi za niezliczone godziny wspólnych dyskusji i pomoc w pracy laboratoryjnej.

Inż. Bartoszowi Biegunowi za dyskusje naukowe z perspektywy chemika.

Podziękowania kieruję również w stronę tych, których pomoc w przygotowaniu części wyników i w ich interpretacji znacząco poprawiły jakość tej pracy: dr Krzysztof Artur Bogdanowicz (termowizja, badania mechaniczne, UV-Vis), mgr Beata Jewłoszewicz (termowizja, UV-Vis), mgr Wojciech Przybył (termowizja), dr Piotr Krysiak (badania mechaniczne), prof. dr hab. Jakub Rysz (UV-Vis), dr Agnieszka Gonciarz (UV-Vis), dr Robert Pich (UV-Vis), dr Natalia Górka (FT-IR).

Dziękuję również dr inż. Mateuszowi Marcowi za zapoznanie mnie z profilometrią.

Dr Annie Kurek za podtrzymywanie mnie na duchu i hektolitry wypitej herbatki z intencją mojego powodzenia.

Cioci Renii za wszystkie niedzielne obiady.

Rodzicom za wspieranie mnie w całym okresie mojej edukacji.

Spis treści

WYKAZ UŻYTYCH SKRÓTÓW.....	11
WYKAZ UŻYTYCH OZNACZEŃ ŁACIŃSKICH	12
WYKAZ UŻYTYCH OZNACZEŃ GRECKICH	13
STRESZCZENIE	14
ABSTRACT	14
WPROWADZENIE	15
DOROBIEK NAUKOWY	17
1 WSTĘP	21
2 CEL I TEZA PRACY	23
3 WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW – SKŁADOWYCH KOMPOZYTÓW.....	25
3.1 POLIMER L,D-PLA.....	25
3.2 POLIMER PCL.....	27
3.3 POLIMER PBAT	28
3.4 JEDNOŚCIENNE NANORURKI WĘGLOWE (SWCN).....	29
3.5 CIEKŁY KRYSZTAŁ 5CB	31
4 OPIS METOD BADAWCZYCH	33
4.1 RÓŻNICOWA KALORYMETRIA SKANINGOWA.....	33
4.2 MIKROSKOPIA POLARYZACYJNA.....	34
4.3 MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH.....	35
4.4 SPEKTROSKOPIA OPTYCZNA.....	36
4.5 SPEKTROSKOPIA W PODCZERWIENI	37
4.6 BADANIA PRZEWODNICTWA ELEKTRYCZNEGO.....	41
4.7 TERMOGRAFIA	42
4.8 SPEKTROSKOPIA DIELEKTRYCZNA	43
4.9 BADANIA MECHANICZNE	45
4.10 PROFILOMETRIA	46
5 PROCEDURA WYTWARZANIA WARSTW	47
5.1 WARSTWY NA BAZIE POLIMERU PCL	47
5.2 WARSTWY NA BAZIE POLIMERU L,D-PLA	48
5.3 WARSTWY NA BAZIE POLIMERU PBAT.....	48
6 ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNYCH WYTWORZONYCH WARSTW HYBRYDOWYCH METODĄ DSC	51
6.1 WARSTWY NA BAZIE POLIMERU L,D-PLA	51
6.1.1 Domieszka SWCN.....	52
6.1.2 Domieszka 5CB	53
6.1.3 Domieszka 5CB oraz SWCN.....	55
6.2 WARSTWY NA BAZIE POLIMERU PCL	57
6.3 WARSTWY NA BAZIE POLIMERU PBAT.....	58

7	OBRAZOWANIE METODĄ AFM.....	61
7.1	WARSTWY NA BAZIE POLIMERU L,D-PLA	63
7.2	WARSTWY NA BAZIE POLIMERU PCL	63
7.3	WARSTWY NA BAZIE POLIMERU PBAT.....	63
8	SPEKTROSKOPIA DIELEKTRYCZNA W DOMENIE CZĘSTOTLIWOŚCI.....	65
8.1	WARSTWY NA BAZIE POLIMERU L,D-PLA	65
8.1.1	Warstwa L,D-PLA	65
8.1.2	Warstwa L,D-PLA z domieszką 5CB	67
8.1.3	Warstwa L,D-PLA z domieszką SWCN	71
8.2	WARSTWY NA BAZIE POLIMERU PCL	71
8.2.1	Warstwa PCL z domieszką 5CB.....	72
8.2.2	Warstwa PCL z domieszką SWCN	75
8.3	WARSTWY NA BAZIE POLIMERU PBAT.....	75
8.3.1	Warstwa polimeru PBAT.....	75
8.3.2	Warstwa polimeru PBAT z domieszką 5CB.....	78
8.3.3	Warstwa polimeru PBAT z domieszką SWCN	79
8.3.4	Warstwa polimeru PBAT z domieszką SWCN oraz 5CB	81
9	MIKROSKOPIA POLARYZACYJNA	83
9.1	WARSTWY NA BAZIE POLIMERU L,D-PLA	83
9.1.1	L,D-PLA z domieszką 5CB	86
9.2	WARSTWY NA BAZIE POLIMERU PCL	89
9.3	WARSTWY NA BAZIE POLIMERU PBAT.....	91
10	BADANIA METODĄ SPEKTROSKOPII UV-VIS	93
10.1	WARSTWY POLIMERÓW L,D-PLA, PCL, PBAT.....	93
10.1.1	Wpływ domieszki 5CB na właściwości absorpcyjne polimerów L,D-PLA, PCL i PBAT w zakresie UV-Vis.....	93
10.1.2	Wpływ domieszki SWCN oraz 5CB na właściwości absorpcyjne polimerów L,D-PLA, PCL i PBAT w zakresie UV-Vis.....	95
11	BADANIA MECHANICZNE	97
11.1	WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE WARSTW DWUSKŁADNIKOWYCH L,D-PLA:SWCN	97
11.2	WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE WARSTW DWUSKŁADNIKOWYCH L,D-PLA:5CB	98
11.3	WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE WARSTW TRÓJSKŁADNIKOWYCH L,D-PLA:5CB:SWCN	99
12	BADANIA PRZEWODNICTWA.....	101
12.1	WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE WARSTW DWUSKŁADNIKOWYCH L,D-PLA:SWCN.....	101
12.2	WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE WARSTW L,D-PLA:5CB:SWCN	103
13	POMIARY ATR FT-IR	107
13.1	MATERIAŁY HYBRYDOWE NA BAZIE POLIMERU L,D-PLA	107
13.1.1	Widma FT-IR dla polimeru L,D-PLA.....	107
13.1.2	Wpływ SWCN na właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni polimeru L,D-PLA.....	107
13.1.3	Wpływ ciekłego kryształu 5CB na właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni dla polimeru L,D-PLA	110
13.1.4	Jednoczesny wpływ SWCN i 5CB na właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni polimeru L,D-PLA	113
13.2	MATERIAŁY HYBRYDOWE NA BAZIE POLIMERU PBAT	117
13.2.1	Wpływ SWCN na właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni dla polimeru PBAT	117

13.2.2	<i>Wpływ 5CB na właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni dla polimeru PBAT</i>	118
13.2.3	<i>Wpływ domieszek SWCN i 5CB na właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni dla polimeru PBAT</i>	119
13.3	MATERIAŁY HYBRYDOWE NA BAZIE POLIMERU PCL	120
13.3.1	<i>Widma FT-IR dla polimeru PCL.....</i>	120
13.3.2	<i>Wpływ domieszki SWCN na właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni dla polimeru PCL</i>	121
13.3.3	<i>Wpływ domieszki 5CB na właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni dla polimeru PCL</i>	121
14	DEGRADACJA WARSTW W ŚRODOWISKU O RÓŻNYM PH	125
15	PODSUMOWANIE.....	139
	LITERATURA	143
	SPIS RYSUNKÓW	154
	SPIS TABEL	157

Wykaz użytych skrótów

5CB – 4-cyjano-4'-pentylbifenyl

AFM – z ang. Atomic Force Microscopy, mikroskopia sił atomowych

ATR - z ang. Attenuated Total Reflectance, osłabione całkowite odbicie, tryb pracy spektrometru FT-IR

CVD - z ang. chemical vapor deposition, chemiczne osadzanie z fazy gazowej

DSC – z ang. Differential Scanning Calorimetry, różnicowa kalorymetria skaningowa

ENDO – przemiana endotermiczna

FT-IR – z ang. Fourier Transform Infra-Red spectroscopy, spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera

HiPCO - z ang. high-pressure carbon monoxide disproportionation, wysokociśnieniowa dysproporcja tlenku węgla

Izo – faza izotropowa

Kr – faza krystaliczna

L,D-PLA – L,D-Polilaktyd

MWCN – z ang. Multi Walled Carbon Nanotubes, wielościenne nanorurki węglowe

N – faza nematyczna

PANI – Polianilina

PBAT – z ang. Polybutylene adipate terephthalate, Poli(adypinian-co-tereftalan butylenowy)

PCL – z ang. Polycaprolactone, Polikaprolakton

SWCN – z ang. Single Walled Carbon Nanotubes, jednościenne nanorurki węglowe

Wykaz użytych oznaczeń łacińskich

A - w zależności od kontekstu:

pole przekroju poprzecznego próbki
absorbancja

A_u – rzeczywiste pole przekroju podczas rozerwania

c – stężenie

C_0 - pojemność pustego kondensatora

C_p - pojemność kondensatora wypełnionego badaną próbką

d – grubość ośrodka lub próbki

E – energia

$\vec{E}$ - pole elektryczne

F_u – siła przyłożona do próbki w chwili zerwania

h – stała Plancka

i – jednostka urojona

I – w zależności od kontekstu:

natężenie wiązki światła
natężenie prądu

k – w zależności od kontekstu:

współczynnik absorpcji
szybkość zmiany temperatury

L - długość próbki

l_0 – długość początkowa foli

l_f – całkowita długość foli przy zerwaniu

m – masa próbki

n – w zależności od kontekstu:

współczynnik załamania światła
wolne elektrony

$\vec{P}$ – polaryzacja

R_u - naprężenie zrywające

S_a - średnie arytmetyczne odchylenie chropowatości

S_q - średnie kwadratowe odchylenie chropowatości powierzchni

t – czas,

T – w zależności od kontekstu:

temperatura
transmitancja

T_{end} – temperatura końca przemiany

T_g – temperatura odszklenia lub zeszklenia w zależności od kontekstu

T_{onset} – temperatura początku przemiany

T_p – temperatura maksimum piku

U – spadek napięcia

Wykaz użytych oznaczeń greckich

α – proces relaksacyjny

β – proces relaksacyjny

δ – w zależności od kontekstu:

drgania zginające

kąt strat dielektrycznych

ΔC_p - ciepło przemiany

ΔH – zmiana entalpi

ε – przenikalność elektryczna

ε^* – zespolona przenikalność elektryczna

ε' – dyspersja dielektryczna

ε'' – absorpcja dielektryczna

ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni

ε_f – odkształcenie (wydłużenie) względne przy zerwaniu

λ – długość fali

v – drgania rozciągające

v_{as} – drganie rozciągające asymetryczne

v_s – drganie rozciągające symetryczne

π – w zależności od kontekstu:

stała matematyczna

wiązanie chemiczne typu pi

Q – drgania zginające wahadłowe

σ – w zależności od kontekstu:

konduktywność, przewodność elektryczna właściwa

wiązanie chemiczne typu sigma

drgania zginające nożycowe

τ – drgania zginające skręcające

Φ – różnica ciepła dostarczonego pomiędzy badaną próbką a próbką odniesienia,

χ – podatność elektryczna.

ω – w zależności od kontekstu

drgania zginające wachlarzowe

częstość

Streszczenie

W ramach niniejszej dysertacji opracowano procedurę wytwarzania warstw hybrydowych dwu- i trójskładnikowych na bazie trzech polimerów biodegradowalnych i przeprowadzono analizę właściwości termicznych, optycznych, strukturalnych, elektrycznych i mechanicznych w aspekcie wpływu stężenia jednościennych nanorurek węglowych (SWCN) i ciekłego kryształu 5CB na ich modyfikację. Wśród elementów nowatorskich niniejszej pracy doktorskiej należy wyróżnić jednoczesne zastosowanie ciekłego kryształu 5CB i SWCN jako modyfikatorów biodegradowalnej matrycy polimerowej. Ponadto prezentowane badania mają charakter analizy porównawczej i uwidaczniają po raz pierwszy wpływ rodzaju polimeru na wybrane właściwości wytworzonych kompozycji hybrydowych. Z całej gamy wytworzonych warstw hybrydowych najbardziej perspektywicznym kompozytem dla zastosowań w opto-elektronice jako elastyczna, biodegradowalna i transparentna elektroda jest L,D-PLA:5CB:SWCN (10:1:0,5), który charakteryzuje się wysokim przewodnictwem elektrycznym, elastycznością oraz stabilnością w temperaturach poniżej 40°C.

Abstract

As part of this dissertation, a procedure for the production of two- and three-component hybrid layers based on three biodegradable polymers was developed and an analysis of thermal, optical, structural, electrical and mechanical properties was carried out in terms of the influence of the concentration of single-walled carbon nanotubes (SWCN) and the 5CB liquid crystal on their modification. The innovative elements of this dissertation include the simultaneous use of the 5CB liquid crystal and the SWCN as modifiers for the biodegradable polymer matrix. Moreover, the presented research is a comparative analysis and shows for the first time how the type of polymer influences on the selected properties of the created hybrid compositions. Of the entire range of hybrid layers produced, the L, D-PLA:5CB:SWCN (10: 1: 0.5) composite, characterized by high electrical conductivity, flexibility and stability at temperatures below 40 °C, is the most promising composite for opto-electronics applications as a flexible, biodegradable and transparent electrode.

Wprowadzenie

Zainteresowanie nowymi funkcjonalnymi materiałami kompozytowymi na bazie polimerów na przestrzeni ostatnich lat ciągle rośnie. Nerozerwalnie łączy się to z ich potencjalnym wykorzystaniem w układach elektronicznych, od których oczekuje się już nie tylko funkcjonalności ale i elastyczności oraz odporności na zewnętrzne czynniki atmosferyczne. Nie mniej znaczące są również kwestie recyklingu oraz biodegradowalności, które odgrywają coraz większą rolę już na poziomie projektowania nowych materiałów. Przykładem takiego zagadnienia badawczego, odpowiadającego na potrzeby funkcjonalności i łatwego recyklingu, jest skonstruowanie elastycznej elektrody poddającej się łatwemu procesowi recyklingu po spełnieniu swojego zadania. Tego typu badania można realizować wytwarzając kompozyt łączący zalety poszczególnych składników. Materiałami, które odpowiadają na wspomniane potrzeby są biodegradowalne polimery, charakteryzujące się łatwością degradacji w odpowiednich warunkach, nanorurki węglowe posiadające właściwości przewodnictwa prądu elektrycznego oraz ciekłe kryształy mające potencjał poprawiać elastyczność domieszkowanych materiałów. W ramach niniejszych pracy podjęto się wytworzenia materiału hybrydowego o właściwościach spełniających powyższe założenia.

Praca składa się z 15 rozdziałów. Rozdział pierwszy wprowadza w kontekst pracy na podstawie którego w rozdziale drugim sformułowano cel i tezę. W rozdziale trzecim przedstawiono materiały badane w pracy. Dla zastosowanych 3 polimerów biodegradowalnych: polilaktyd (PLA), polikaprolakton (PCL) i poli(adypinian-co-tereftalan butylenowy) (PBAT) przedstawiono w sposób uproszczony ich najbardziej znane metody syntezy, warunki degradacji, właściwości termiczne oraz obszary zastosowania. Dla jednościennych nanorurek węglowych podano podstawowe informacje o ich właściwościach, sposobie ich podziału oraz metodach produkcji. Dla ciekłego kryształu 5CB (4-cyjano-4'-pentylbifenyl) podano sekwencję fazową oraz krótką charakterystykę. Rozdział czwarty został poświęcony charakterystyce metod doświadczalnych zastosowanych w niniejszej pracy, do których należą różnicowa kalorymetria skaningowa, mikroskopia polaryzacyjna, mikroskopia sił atomowych, spektroskopia absorpcyjna w zakresie UV-Vis, spektroskopia w podczerwieni, metody badania przewodnictwa elektrycznego, termografia, spektroskopia dielektryczna, badania mechaniczne oraz profilometria. W rozdziale piątym przedstawiono opracowaną i zastosowaną procedurę wytwarzania warstw polimerowych i kompozytowych metodą odparowywania rozpuszczalnika.

Rozdziały od szóstego do trzynastego prezentują wyniki badań eksperymentalnych i ich analizę pod kątem wpływu domieszek ciekłego kryształu 5CB i/lub przewodzących jednościennych nanorurek węglowych na właściwości warstw biodegradowalnych polimerów L,D-PLA, PCL oraz PBAT.

W rozdziale czternastym zaprezentowano wyniki badań degradacji warstw polimeru L,D-PLA oraz jego kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN (10:1:0,5), poddanych wpływowi różnych środowisk (woda destylowana, roztwór wodny NaOH i HCl). W szczególności został udowodniony degradujący wpływ roztworu wodnego 0,1 mola NaOH na polimer L,D-PLA.

Ostatni piętnasty rozdział zawiera podsumowanie pracy i najważniejsze wynikające z niej wnioski. Bazując na powyższych badaniach zaobserwowano, że najbardziej obiecującą warstwą kompozytową jest L,D-PLA:5CB:SWCN (10:1:0,5). Wytworzona warstwa charakteryzuje się najlepszym przewodnictwem elektrycznym oraz zadowalającymi właściwościami mechanicznymi pod kątem potencjalnego zastosowania jako elastyczne i przewodzące podłoże.

Wyniki przeprowadzonych badań zostały opublikowane w 4 pracach naukowych w recenzowanych czasopismach z listy JCR, ponadto 1 praca jest w przygotowaniu oraz były prezentowane na 5 polskich i międzynarodowych konferencjach naukowych.

Dorobek naukowy

Publikacje będące podstawą pracy doktorskiej

1. **Patryk Fryń**, Sebastian Lalik, Natalia Górską, Agnieszka Iwan, Monika Marzec, *Comparison of the Dielectric Properties of Ecoflex® with L,D-Poly(Lactic Acid) or Polycaprolactone in the Presence of SWCN or 5CB*, **Materials** 2021, 14, 1719, <https://doi.org/10.3390/ma14071719>.
2. **Patryk Fryń**, Beata Jewłoszewicz, Krzysztof Artur Bogdanowicz, Wojciech Przybył, Agnieszka Gonciarz, Robert Pich, Monika Marzec, Agnieszka Iwan, *Research of Binary and Ternary Composites Based on Selected Aliphatic or Aliphatic-Aromatic Polymers, 5CB or SWCN Toward Biodegradable Electrodes*, **Materials** 2020, 13, 2480, <https://doi.org/10.3390/ma13112480>.
3. **Patryk Fryń**, Krzysztof Artur Bogdanowicz, Piotr Krysiak, Monika Marzec, Agnieszka Iwan, Adam Januszko, *Dielectric, Thermal and Mechanical Properties of L,D-Poly(Lactic Acid) Modified by 40-Pentyl-4-Biphenylcarbonitrile and Single-Walled Carbon Nanotube*, **Polymers** 2019, 11, 1867, <https://doi.org/10.3390/polym11111867>.
4. **Patryk Fryń**, Krzysztof A. Bogdanowicz, Natalia Górską, Jakub Rysz, Piotr Krysiak, Mateusz Marzec, Monika Marzec, Agnieszka Iwan, Adam Januszko, *Hybrid Materials Based on L,D-Poly(lactic acid) and Single-Walled Carbon Nanotubes as Flexible Substrate for Organic Devices*, **Polymers** 2018, 10, 1271, <https://doi.org/10.3390/polym10111271>.

Jeden artykuł w przygotowaniu:

5. Wpływ pH na degradację warstw polimerowej L,D-PLA oraz L,D-PLA:5CB:SWCN

Pozostałe publikacje

1. Jacek Nizioł, Robert Ekiert, Justyna Kuczkowska, **Patryk Fryń**, Monika Marzec, *Thermal degradation of biological DNA studied by dielectric spectroscopy*, **Polymer Testing** 2019, 80, 106158, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106158>.
2. Sebastian Lalik, Aleksandra Deptuch, Teresa Jaworska-Gołąb, **Patryk Fryń**, Dorota Dardas, Olaf Stefańczyk, Magdalena Urbańska, Monika Marzec, *Modification of AFLC Physical Properties by Doping with BaTiO₃ Particles*, **The Journal of Physical Chemistry B** 2020, 124, 6055–6073, <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.0c02401>.

3. Elżbieta Szostak, Dawid Pinkowicz, **Patryk Fryń**, Monika Marzec, *Investigation of correlation between phase transformations and changes in structural, dynamic, magnetic and dielectric properties of hexakis-DMSO cobalt (II) complex*, **Journal of Molecular Structure** 2019, 1194, 227-235.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.069>.
4. Aleksandra Deptuch, Monika Marzec, Teresa Jaworska-Gołąb, Magdalena Dziurka, James Hooper, Monika Srebro-Hooper, **Patryk Fryń**, Jakub Fitas, Magdalena Urbańska, Marzena Tykarska, *Influence of carbon chain length on physical properties of 3FmHPhF homologues*, **Liquid Crystal** 2019, 46(15), 2201-2212, <https://doi.org/10.1080/02678292.2019.1614685>.
5. Sebastian Lalik, Aleksandra Deptuch, **Patryk Fryń**, Teresa Jaworska-Gołąb, Dorota Dardas, Damian Pocięcha, Magdalena Urbańska, Marzena Tykarska, Monika Marzec, *Systematic study of the chiral smectic phases of a fluorinated compound*, **Liquid Crystal** 2019, 46(15), 2256-2268, <https://doi.org/10.1080/02678292.2019.1622044>.
6. Sebastian Lalik, Aleksandra Deptuch, Patryk Fryń, Teresa Jaworska-Gołąb, Dorota Węglowska, Monika Marzec, *Physical Properties of New Binary Ferroelectric Mixture*, **Journal of Molecular Liquids** 2019, 274, 540-549, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.010>.
7. Anna Różycka, Agnieszka Iwan, Krzysztof Artur Bogdanowicz, Michał Filapek, Natalia Górka, Damian Pocięcha, Marek Malinowski, **Patryk Fryń**, Agnieszka Hreniak, Jakub Rysz, Paweł Dąbczyński, Monika Marzec, *Synthesis and Characterization of Two New TiO₂-Containing Benzothiazole-Based Imine Composites for Organic Device Applications*, **Beilstein Journal of Nanotechnology** 2018, 9, 721-739, <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.67>.
8. Anna Różycka, Patryk Fryń, Agnieszka Iwan, Krzysztof Artur Bogdanowicz, Michał Filapek, Natalia Górka, Paweł Dąbczyński, Jakub Rysz, Damian Pocięcha, Agnieszka Hreniak, Monika Marzec, *Thermal, Structural and Electrochemical Properties of New Aliphatic-Aromatic Imine with Piperazine Moieties Blended with Titanium Dioxide*, **Phase Transitions** 2018, 91 (2), 210-224, <https://doi.org/10.1080/01411594.2017.1403603>.
9. Jakub Fitas, Anna Dłubacz, **Patryk Fryń**, Monika Marzec, Teresa Jaworska-Gołąb, Aleksandra Deptuch, Katarzyna Kurp, Marzena Tykarska, Magdalena Żurowska, *New Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals Studied by Complementary Methods*, **Liquid Crystal** 2017, 44 (3), 566-576, <https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1225841>.

10. Monika Marzec, **Patryk Fryń**, Marzena Tykarska, *New Antiferroelectric Compound Studied by Complementary Methods*, **Phase Transitions** 2014, 87 (10–11), 1011–1017, <https://doi.org/10.1080/01411594.2014.953513>.

Konferencje:

1. Patryk Fryń, Krzysztof A. Bogdanowicz, Agnieszka Iwan, Monika Marzec; Komunikat ustny pt. "Influence of single-walled carbon nanotubes and liquid crystal 5CB admixtures on physical properties of L,D-PLA" na konferencji online: 47th German Liquid Crystal Conference 2021, Magdeburg 17.03-19.03.2021.
2. Patryk Fryń, Krzysztof A. Bogdanowicz, Agnieszka Iwan, Monika Marzec; Plakat pt. "HYBRID MATERIAL BASED ON POLYLACTIDE WITH LIQUID CRYSTAL 5CB AND SWCN" na konferencji online InterNanoPoland 2021, Katowice 14.04-15.04.2021.
3. Patryk Fryń, Krzysztof A. Bogdanowicz, Agnieszka Iwan, Monika Marzec; Plakat pt. "Dielectric and liquid crystalline properties of hybrid composition based on 5CB and biodegradable polymer L,D-poly(lactic acid)", 15th European Conference on Liquid Crystals, Wrocław 30.06-05.07.2019.
4. Patryk Fryń, Agnieszka Iwan, Monika Marzec; Plakat pt. „Właściwości fizyczne kompozycji hybrydowych na bazie biodegradowalnego polimeru L,D-PLA”, XV Katowicko – Krakowskie Seminarium „Fizyka Fazy Skondensowanej”, Kraków 16.05.2019.
5. Patryk Fryń, Agnieszka Iwan, Monika Marzec; Plakat pt. "Influence of 4-pentyl-4-biphenylcarbonitrile and single walled carbon nanotubes on properties of biodegradable polymers", XXII Conference on Liquid Crystals Chemistry, Physics and Applications, Jastrzębia Góra 17-21.09.2018.

1 Wstęp

Materiały hybrydowe (kompozytowe) na bazie polimerów są obecnie szeroko badane nie tylko teoretycznie ale i eksperymentalnie pod kątem zastosowań w elastycznych urządzeniach opto-elektrycznych [1-12]. Wyróżnić tu można grupę urządzeń elektrycznych takich jak diody elektroluminescencyjne, tranzystory czy ogniwa słoneczne dla których powstają nowe materiały kompozytowe w postaci cienkich folii lub włókien [13–21]. Dodatkowo, kwestie recyklingu oraz biodegradowalności odgrywają coraz większą rolę już na poziomie projektowania nowych funkcjonalnych materiałów, co powoduje uwzględnianie aspektu ekologicznego proponowanych rozwiązań materiałowych w kontekście cyklu ich życia – od produkcji po utylizację lub recykling. Stąd niemalejące wciąż zainteresowanie polimerami biodegradowalnymi, jak na przykład polilaktyd (PLA), polikaprolakton (PCL) czy kopolimer PBAT, stosowane jako biodegradowalna baza w nowych rozwiązaniach [22–29]. Wspomniane polimery PLA oraz PCL znalazły także zastosowanie w systemach powolnego dozowania leków w ciele pacjenta oraz w protezach chirurgicznych [30,31], co świadczy o ich coraz szerszym zastosowaniu i nie malejącej popularności. Celem poszerzenia możliwości ich zastosowań, projektuje się kompozyty na ich bazie. Zarówno odpowiedni dobór składników kompozytu, jak i ich wzajemnych stosunków pozwala na wytworzenie innowacyjnych materiałów o nowych właściwościach. Takimi przykładami są np. włókna hybrydowe przygotowane i przebadane przez Buyuktanir i in. [21] na bazie L,D-PLA i ciekłego kryształu 5CB otrzymane metodą elektroprzędzenia albo mieszanina polistyrenu z 5CB przebadana przez Hori i in. [32] metodą spektroskopii dielektrycznej pod kątem zachowania faz i jej dynamiki. Z kolei kompozyty na bazie PLA z domieszką nanorurek węglowych okazały się być materiałem przewodzącym [33–40]. Nanorurki węglowe, które można traktować jako nanomateriały jednowymiarowe, wciąż są przedmiotem dużego zainteresowania ze względu na ich wyjątkową kombinację właściwości mechanicznych, termicznych i elektrycznych. Bierze się je także pod uwagę jako kandydatów na następców powszechnie stosowanych transparentnych tlenków przewodzących (np. tlenek indowo cynowy – ITO lub tlenek cyny domieszkowany fluorem – FTO) w rozwijającej się dziedzinie elektroniki elastycznej, ze względu na ich właściwości i potencjał do przetwarzania metodą roll-to-roll [41–43]. Wspomniany potencjał nanorurek węglowych został wykorzystany jako anody w polimerowych ogniwach słonecznych, celem zastąpienia drogiego, sztywnego i kruchej podłoża ITO [44]. Wciąż prowadzone są intensywne badania mające na celu poprawę właściwości polimeru bazowego w kierunku pożądaných funkcjonalności, np. polilaktyd w połączeniu z cytrynianem acetylotributyłu [45,46], innymi polimerami [47–52], nanorurkami węglowymi różnego typu [33–39], grafenem i tlenkiem grafenu [53–55], polimerem ciekłokrystalicznym PBDPS celem zwiększenia elastyczności i rozproszenia nanorurek węglowych w matrycy polimerowej poprzez oddziaływania typu π - π [40],

magnezem jako dodatek do filamentów stosowanych w druku 3D [56], tlenkiem tytanu (TiO_2) w opakowaniach antybakteryjnych [57], tlenkiem cynku (ZnO) jako potencjalny antybakteryjny materiał do opakowywania żywności [58] oraz polietylenem i węglem przewodzącym [59].

Wspomniany biodegradowalny polimer PCL i jego kompozyty z nanocząstkami srebra i nanorurkami węglowymi również były badane pod kątem zastosowań w elektronice. Stwierdzono, że nanocząstki srebra ułatwiają przenoszenie elektronów w matrycy PCL w obecności SWCN [60].

Z kolei funkcjonalizowany kopolimer PBAT w połączeniu z nanorurkami węglowymi wykazuje interesujące właściwości antybakteryjne oraz mniejszą oporność właściwą w porównaniu do czystego polimeru PBAT [61].

Układ nanorurek węglowych z ciekłym kryształem 5CB również został bardzo dokładnie poznany z wielu perspektyw poprzez teoretyczne rozważania i symulacje oraz prace doświadczalne [62–70].

Wspomniane prace pokazują, że do tej pory układy dwuskładnikowe typu polimer z nanorurkami węglowymi, polimer z ciekłym kryształem lub nanorurki węglowe z ciekłymi kryształami były intensywnie badane, jednak układy trój- i więcej składnikowe wciąż stanowią szerokie i niezapełnione pole badawcze. Niestety wiąże się to również z większym skomplikowaniem opisu takich układów oraz trudnością w interpretacji wpływu poszczególnych składników na całokształt projektowanego rozwiązania materiałowego. W niniejszej pracy podjęto ambitną próbę wytworzenia i analizy fizyko-chemicznej układu trójskładnikowego typu polimer biodegradowalny – ciekły kryształ 5CB – przewodzące jednościenne nanorurki węglowe (SWCN) poprzez modyfikację zarówno rodzaju polimeru biodegradowalnego jak i składu wytworzonych kompozytów hybrydowych w kierunku potencjalnych zastosowań w elastycznej opto-elektronice.

2 Cel i teza pracy

Przedmiotem niniejszej pracy było wytworzenie w formie foli nowych kompozytów na bazie trzech polimerów biodegradowalnych (L,D-PLA, PCL, PBAT) z dodatkiem przewodzących jednościennych nanorurek węglowych i ciekłego kryształu 5CB oraz przeprowadzenie badań fizyko-chemicznych charakteryzujących badane materiały pod kątem ich użyteczności w zastosowaniach (opto)elektronicznych.

Za cel postawiono sobie wytworzenie modelowego materiału kompozytowego, będącego zarazem elastycznym oraz przewodzącym prąd elektryczny, a dodatkowo poddającego się łatwemu recyklingowi po spełnieniu swojego zadania. Tak postawiony cel w sposób naturalny sugeruje próbę połączenia związków o dobrze udokumentowanych właściwościach, celem osiągnięcia kompozytu funkcjonalnego łączącego zalety poszczególnych komponentów. Jako materiał bazowy wybrano znane polimery biodegradowalne, takie jak polilaktyd (L,D-PLA), polikaprolakton (PCL) oraz poli(adypinian-co-tereftalan butylenowy) (PBAT) mające zapewnić biodegradowalność, elastyczność i wytrzymałość mechaniczną nowych kompozytów. Jednościenne nanorurki węglowe (SWCN) wybrane zostały ze względu na ich wysoką konduktywność a dodatek ciekłego kryształu 4-cyjano-4'-pentylbifenyl (5CB) dodatkowo miał poprawić parametry mechaniczne i elektryczne wytworzonych kompozytów dwu- i trójskładnikowych.

Tak przedstawiony problem badawczy prowadzi do postawienia przeze mnie tezy o treści:

Poprzez optymalizację składu i stosunku wagowego kompozytów hybrydowych możliwe jest wytworzenie elastycznych i biodegradowalnych elektrod.

W celu udowodnienia postawionej tezy wybrano metody doświadczalne z pogranicza fizyki i chemii obejmujące:

1. Wytworzenie warstw hybrydowych o różnych stosunkach wagowych polimeru biodegradowalnego, ciekłego kryształu i nanorurek węglowych.
2. Analizę stabilności termicznej wytworzonych kompozytów i materiałów składowych poprzez badania metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej.
3. Analizę powierzchni wytworzonych kompozytów metodą mikroskopii sił atomowych.
4. Analizę właściwości dielektrycznych wytworzonych kompozytów metodą spektroskopii dielektrycznej w domenie częstotliwości.
5. Analizę tekstur wytworzonych cienkich warstw pod mikroskopem polaryzacyjnym.
6. Analizę właściwości absorpcyjnych w zakresie UV-Vis dla wytworzonych kompozytów.

7. Analizę właściwości absorpcyjnych w zakresie podczerwieni w aspekcie wpływu składu i stężenia składników kompozytów oraz środowiska degradującego.
8. Analizę właściwości wytrzymałościowych kompozytów.
9. Analizę przewodnictwa elektrycznego wytworzonych warstw przewodzących.

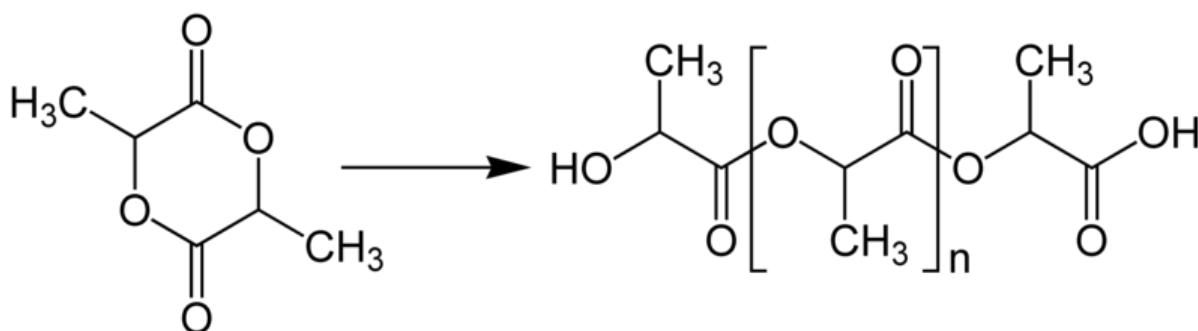
3 Właściwości materiałów – składowych kompozytów

3.1 Polimer L,D-PLA

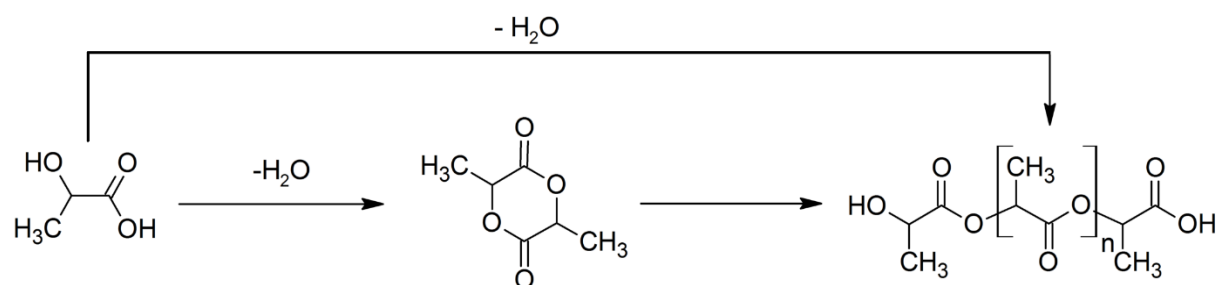
Poli(kwas mlekowy) (z ang. poly(lactic acid), w skrócie PLA) to liniowy alifatyczny termoplastyczny poliester [71] o prostym łańcuchu głównym bez rozgałęzień. Jest związkiem organicznym ale nie aromatycznym, w określonych warunkach termicznych i pod określonym ciśnieniem ma właściwości lepkiego płynu oraz zawiera wiązania estrowe w łańcuchu głównym [72]. PLA może powstać w wyniku polimeryzacji z otwarciem pierścienia laktydu (który powstaje wskutek polikondensacji kwasu mlekowego) (Rys. 1) lub bezpośrednio poprzez polikondensację kwasu mlekowego (Rys. 2) [73]. W tym przypadku polikondensacja polega na reakcji grup hydroksylowych i karboksylowych kwasu mlekowego tworząc PLA oraz wodę:



Usunięcie wody podczas tego procesu jest kluczowe do uzyskania wysokocząsteczkowego polilaktydu [3].



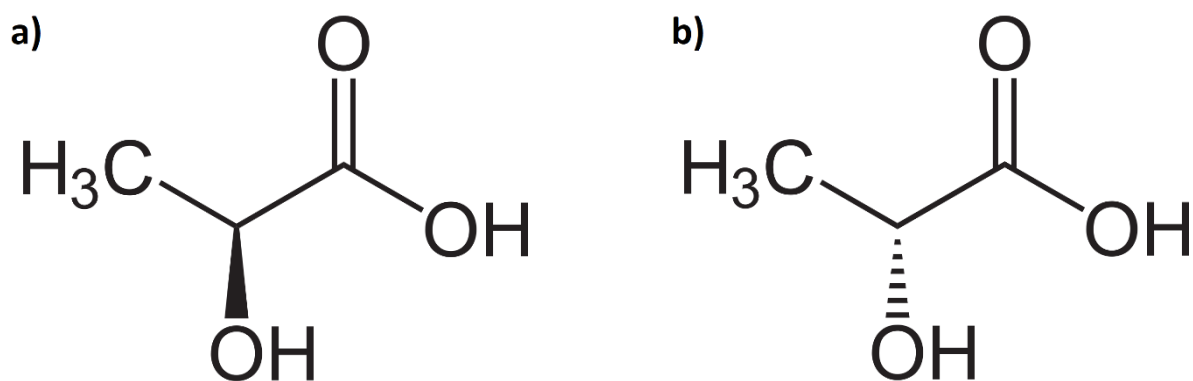
Rys. 1 Polimeryzacja z otwarciem pierścienia laktydu.



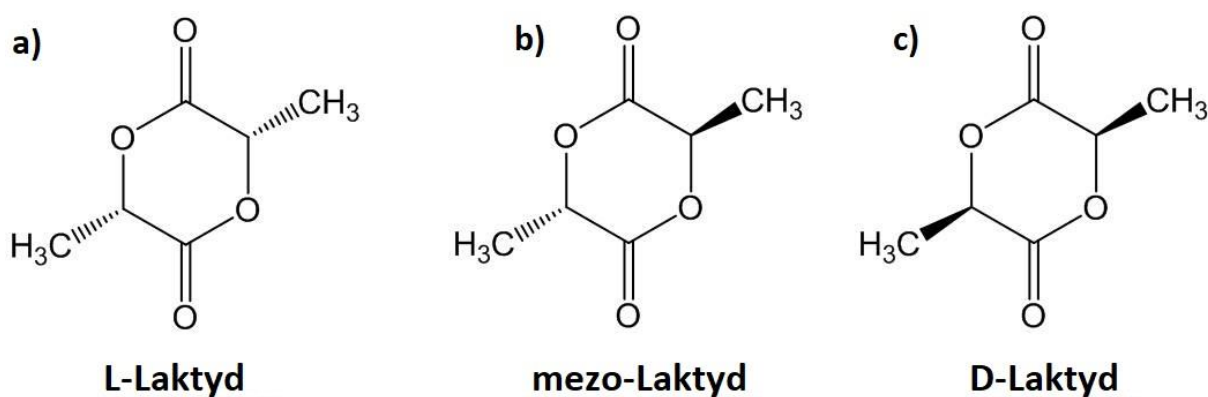
Rys. 2 Polikondensacja kwasu mlekowego do polilaktydu.

Kwas mlekowy może występować w dwóch możliwych enancjomerach: L(+) o konfiguracji absolutnej S (produkowany np. przez człowieka w mięśniach podczas wysiłku fizycznego) oraz D(-) o konfiguracji absolutnej R (produkowany przez bakterie) (Rys. 3), co rzutuje na możliwe struktury stereochemiczne laktydu (Rys. 4) jak i polilaktydu tj. poli-L-laktyd, poli-L,D-laktyd oraz poli-D-laktyd (Rys. 5) [71]. Poli-L,D-laktyd (w skrócie L,D-PLA) powstaje w skutek polimeryzacji mieszaniny racemicznej L- i D-laktydów. Wspomniane typy stereochemiczne polilaktydu różnią się między sobą właściwościami fizycznymi: poli-L-laktyd oraz

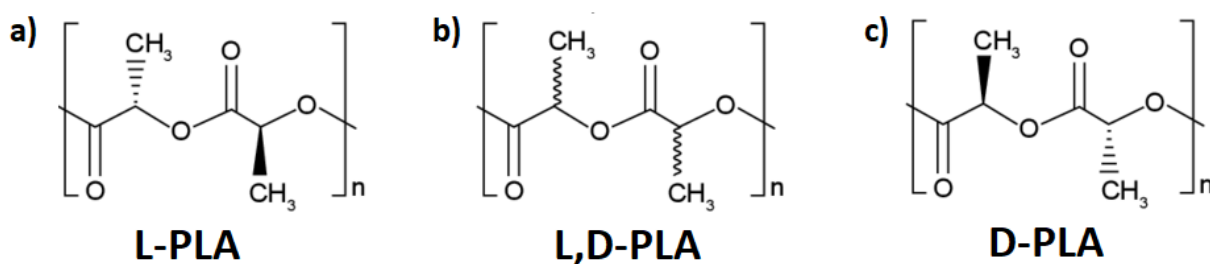
poli-D-laktyd są polimerami izotaktycznymi półkrystalicznymi natomiast poli-L,D-laktyd jest polimerem ataktycznym amorficznym [74].



Rys. 3 Enancjomery kwasu mlekowego: kwas L-mlekowy (a) oraz kwas D-mlekowy (b).



Rys. 4 Izomery dimeryczne laktydu: L-laktyd (a), mezo-laktyd (b), D-laktyd (c).



Rys. 5 Izomery polilaktydu: poli-L-laktyd (a), poli-L,D-laktyd (b) oraz poli-D-laktyd (c).

Kwas mlekowy potrzebny do produkcji polilaktydu pozyskuje się głównie w wyniku fermentacji bakteryjnej węglowodanów z surowców odnawialnych takich jak glukozy, maltozy i dekstrozy ze skrobi kukurydzianej lub ziemniaczanej, sacharozy z cukru trzcinowego lub buraczanego oraz laktozy z serwatki serowej [74]. Co ważne PLA ma pochodzenie całkowicie naturalne a parametry podobne do szeroko stosowanych polimerów o pochodzeniu z ropy naftowej.

Polilaktyd zastosowano w materiale do druku 3D [75] a w związku z jego biokompatybilnością jest szeroko używany w medycynie, począwszy od lat 60. ubiegłego stulecia. Zastosowania medyczne obejmują systemy kontrolowanego uwalniania leków, nici i szwy chirurgiczne, implanty oraz hodowle tkankowe [76].

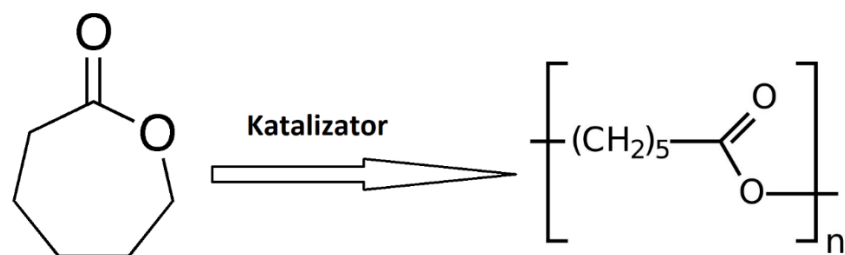
PLA znajduje zastosowanie również w produkcji worków kompostowych, jednorazowych sztućców, talerzy i kubków, opakowań na żywność [77]. W postaci włókien stosowany jest w produktach kobiecej higieny intymnej, pieluch oraz torebkach na herbatę [78].

Polilaktyd w zależności od typu izomeru i warunków środowiskowych ulega procesowi degradacji w środowisku od 6 miesięcy do 2 lat, co w porównaniu z konwencjonalnymi tworzywami sztucznymi o czasie degradacji 500 - 1000 lat jest wynikiem imponującym [74]. Degradacja PLA może zachodzić na następujące sposoby: hydrolizę, przez mikroorganizmy [79], fotochemicznie, podwyższoną temperaturę [80]. Degradacja hydrolityczna zachodzi gdy PLA jest wystawione na działanie wilgoci. Grupy estrowe łańcucha głównego rozczłonkowują się powodując skracanie łańcuchów. W utrzymującej się dłuższy czas temperaturze co najmniej 10°C powyżej temperatury mięknienia polimeru dochodzi do rozszczepień łańcucha głównego [74]. Obecność grupy karbonylowej w strukturze chemicznej PLA sprawia, że pochłaniane jest promieniowanie UV o długości fali około 280nm poprzez przejście elektronowe typu $n-\pi^*$ zwiększając w ten sposób podatność PLA na foto-degradację [80].

Ponadto PLA jest typowym dielektrykiem o konduktywności $10^{-13} \frac{S}{m}$ [81]. L,D-PLA w temperaturze pokojowej jest polimerem amorficznym o temperaturze zeszklenia zależnej od średniej masy cząsteczkowej i wynoszącej około 57°C dla L,D-PLA o dużej masie cząsteczkowej [82] i temperaturze mięknienia 157°C [83].

3.2 Polimer PCL

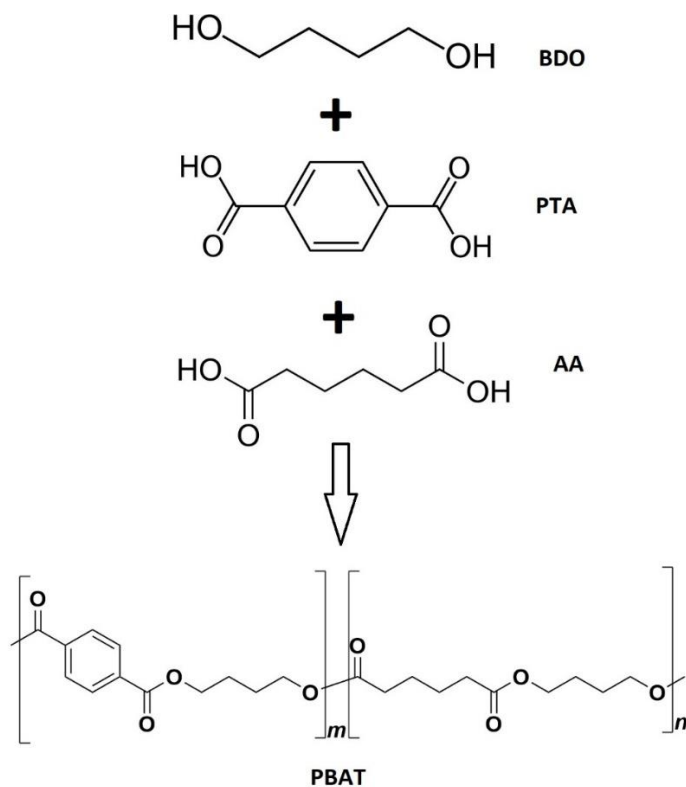
Poli(ϵ -kaprolakton) jest biodegradowalnym poliestrem alifatycznym otrzymywanym głównie w wyniku polimeryzacji z otwarciem pierścienia ϵ -kaprolaktonu z udziałem katalizatora np. $Sn(Oct)_2$ (Rys. 6) [84]. Jest on polimerem półkryształicznym o stopniu krystaliczności dochodzącym nawet do 69%. Jego właściwości fizyczne podyktowane są jego masą cząsteczkową i stopniem krystaliczności. Biodegradacja PCL zachodzi od kilku miesięcy do kilku lat w zależności od warunków środowiskowych i może przebiegać za pomocą szerokiego spektrum mikroorganizmów tlenowych i beztlenowych, oraz poprzez obecność enzymów (lipaz i esteraz) [79]. Przy czym należy podkreślić, iż obszary amorficzne PCL degradują szybciej aniżeli obszary krystaliczne PCL. PCL wykazuje względnie niską temperaturę topnienia, 56-65°C oraz zeszklenie w temperaturze około -62°C [84]. Podobnie jak PLA znalazł zastosowanie w inżynierii tkankowej, systemach stopniowego uwalniania leków, mikroelektronice oraz jako tworzywo do wytwarzania opakowań.



Rys. 6 Schemat reakcji otrzymywania PCL w wyniku polimeryzacji z otwarciem pierścienia ϵ -kaprolaktonu

3.3 Polimer PBAT

Poli(adypinian 1,4-butyleno-co-tereftalan 1,4-butyleno) o skróconej nazwie PBAT jest syntetycznym, ropopochodnym, statystycznym kopolimerem, w pełni biodegradowalnym [85]. Powstaje w wyniku polikondensacji pomiędzy butanodiolem (BDO), kwasem adypinowym (AA) oraz kwasem tereftalowym (PTA) z użyciem katalizatorów metaloorganicznych na bazie cynku, cyny i tytanu (Rys. 7) [86]. Wykorzystywany jest jako materiał do opakowań takich jak kompostowe worki na śmieci, pojemniki na żywność, patyczki i podkłady higieniczne. Podobnie jak dla PCL i PLA, degradacja PBAT może zachodzić za pomocą mikroorganizmów takich jak bakterie, grzyby i algi. W innych przypadkach do degradacji może dojść w skutek hydrolizy oraz podwyższonej temperatury [85]. PBAT wykazuje przejście szkliste w temperaturze -32°C a topnienie w 118°C [87].



Rys. 7 Schemat reakcji polikondensacji kopolimeru PBAT.

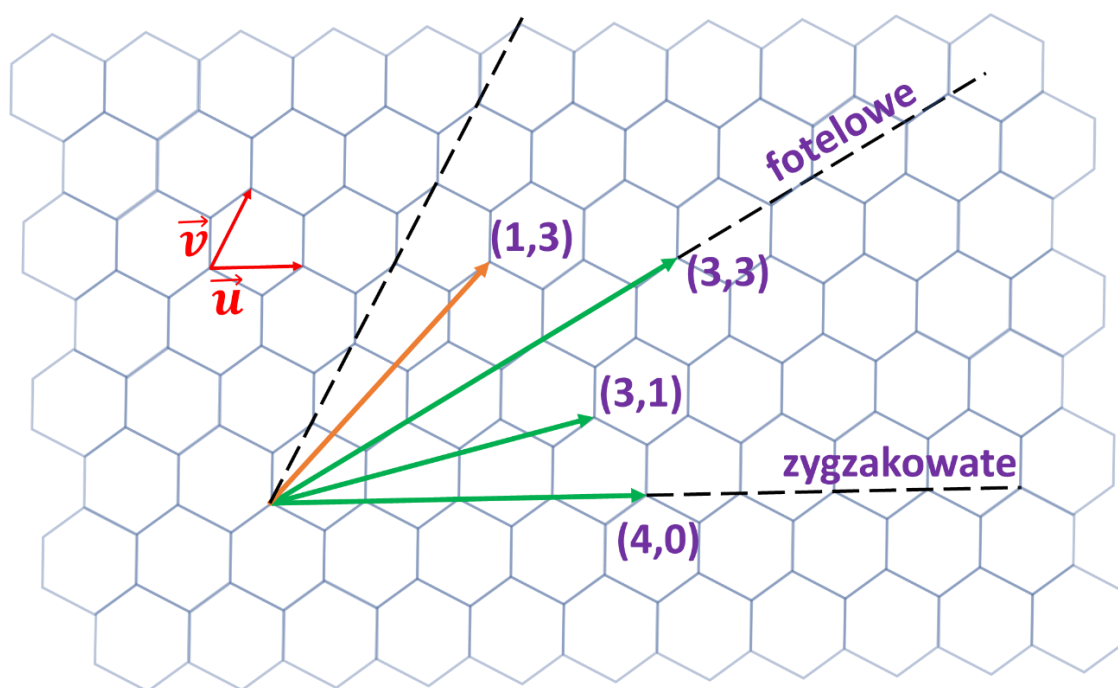
3.4 Jednościenne nanorurki węglowe (SWCN)

Nanorurki węglowe są strukturami powstałymi w wyniku zwinięcia warstwy grafenowej w rurkę, która jest pusta w środku. Ta pusta przestrzeń wraz z ich wyjątkowo dużą odpornością na rozciąganie (nawet 63 GPa) pozwala na ich swobodne, bez pęknięć wyginanie [88]. Ich średnica jest zazwyczaj rzędu nanometrów, a długość rzędu mikrometrów. W zależności od tego jak płaszczyzna grafenowa została zwinięta w rurkę rzutuje to na jej właściwości fizyczne. Zwinięcie nanorurki określa się notacją (n,m) , która wskazuje na wektor wypadkowy (rozpięty na wektorach bazowych przestrzeni grafenowej: $\mathbf{u}$ i $\mathbf{v}$) łączący ten sam atom węgla w płaszczyźnie grafenowej (Rys. 8). Linia wyznaczająca ten wektor odpowiada obwodowi cylindra, który tworzy rozważana nanorurka węglowa. Dla $(n,0)$ otrzymuje się nanorurki typu zygzakowatego (z ang. zigzag) a dla (n,n) typu fotelowego (z ang. armchair). Nanorurki węglowe spełniające relację $n-m = 3j$, gdzie j jest liczbą całkowitą mają charakter metaliczny, natomiast nanorurki spełniające relację $n-m = 3j+1$ lub $3j+2$ są półprzewodnikami [89]. Zatem wszystkie nanorurki typu fotelowego mają charakter metaliczny. Jednak efekty krzywizny w nanorurkach o małej średnicy mogą silnie wpływać na właściwości elektryczne, jak np. nanorurka $(5,0)$, typowo półprzewodnikowa, a wykazuje charakter metaliczny. Podobnie zygzakowate i inne chiralne nanorurki węglowe o małych średnicach, które powinny być metaliczne a mają w rzeczywistości przerwę energetyczną czyniącą je półprzewodnikami [90]. Nanorurki węglowe można wytworzyć szeregiem metod, takich jak wyładowanie łukowe (z ang. arc discharge), ablacja laserowa (z ang. laser ablation), chemiczne osadzanie z fazy gazowej CVD (z ang. chemical vapor deposition) oraz wysokociśnieniowa dysproporcja tlenku węgla HiPCO (z ang. high-pressure carbon monoxide disproportionation). Metoda wyładowania łukowego była pierwszą zastosowaną techniką, w wyniku której otrzymano nanorurki węglowe [91]. Polega ona na wywołaniu wyładowania łukowego pomiędzy dwoma elektrodami. W wyniku płonącego łuku elektrycznego dochodzi do parowania materiału anody grafitowej i jego część osadza się na katodzie oraz wewnętrznych ściankach układu w postaci nanorurek węglowych, fulerenów oraz sadzy. Kontrolując rodzaj gazu towarzyszącego wyładowaniu oraz jego ciśnienie decyduje się o powstawaniu konkretnych typów struktur węglowych. W metodzie ablacji laserowej wiązka lasera pada na tarczę grafitową umieszczoną w piecu nagrzanym do 1200°C formując na powierzchni tarczy m.in. nanorurki węglowe. Natomiast ciągły przepływ argonu powoduje przeniesienie nanorurek węglowych z tarczy na znajdujący się za tarczą miedziany kolektor chłodzony wodą [92]. W metodzie CVD wymagana jest obecność gazów będących źródłem węgla do wzrostu nanorurek (takich jak metan, acetylen, tlenek węgla, ciekłe węglowodory lub alkohole) oraz podłoża z katalizatorem, na którym będą wzrastać nanorurki [93]. Rola katalizatora polega na rozłożeniu gazów na cząsteczki wodoru i atomy węgla. Katalizatorem może być np. żelazo, nikiel lub kobalt. Zarówno dobór katalizatora jak i kontrola temperatury oraz ciśnienia

wpływa na jakość otrzymywanych nanorurek węglowych. Metoda HiPCO polega na poddaniu tlenku węgla warunkom wysokiego ciśnienia (30atm) oraz wysokiej temperatury (800-1200°C) w obecności katalizatora np. $\text{Fe}(\text{CO})_5$. W procesie tym nanorurki węglowe rosną na katalitycznych klastrach metali. Wspomniany katalizator jakim jest pentakarbonyl żelaza pod wpływem temperatury rozpada się na żelazo i tlenek węgla. W skutek tego rozkładu atomy żelaza tworzą klastry na bazie których dochodzi do zarodkowania i wzrostu jednościennych nanorurek węglowych [94].

Nanorurki węglowe dzieli się również ze względu na ilość warstw które je tworzą. Najprostsza nanorurka węglowa posiada jedną ścianę (z ang. Single Walled Carbon Nanotube - SWCN), ale mogą posiadać one również więcej ścian (z ang. Multi Walled Carbon Nanotube - MWCN).

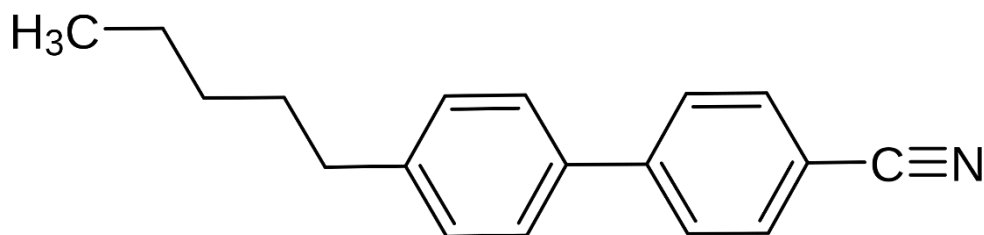
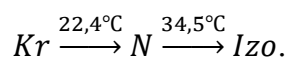
Używane w tej pracy nanorurki węglowe są jednościenne o charakterze metalicznym.



Rys. 8 Przykład notacji (n,m) dla nanorurek węglowych.

3.5 Ciekły kryształ 5CB

4-cyano-4'-pentylbifenyl o skróconej nazwie 5CB (Rys. 9) jest ciekłym kryształem charakteryzującym się występowaniem ciekłokrystalicznej fazy nematycznej (w skrócie - N) w temperaturze pokojowej, a jego sekwencja fazowa podczas ogrzewania jest następująca [95]:



Rys. 9 Wzór strukturalny ciekłego kryształu 5CB.

5CB jest jednym z najlepiej przebadanych związków ciekłokrystalicznych, zatem stanowi bardzo dobry punkt wyjścia w pracy nad bardziej złożonymi układami opartymi na ciekłych kryształach. W fazie nematycznej, występującej w omawianym związku pomiędzy porządkiem krystalicznym a cieczą izotropową, środki ciężkości molekuł są rozmieszczone chaotycznie a ich długie osie są średnio równoległe do siebie, wyznaczając wypadkowy kierunek uporządkowania. Takie uporządkowanie wpływa na szereg interesujących właściwości fizycznych łączących zarówno właściwości typowych cieczy jak i kryształów. 5CB w fazie N jest mętną, białą cieczą, która pod mikroskopem polaryzacyjnym ujawnia dwójłomność (anizotropię optyczną) w postaci barwnej tekstury. 5CB, tak jak i większość związków ciekłokrystalicznych, jest typowym dielektrykiem o wartości konduktywności rzędu 10^{-7} S/m w granicach niskich częstotliwości [96].

4 Opis metod badawczych

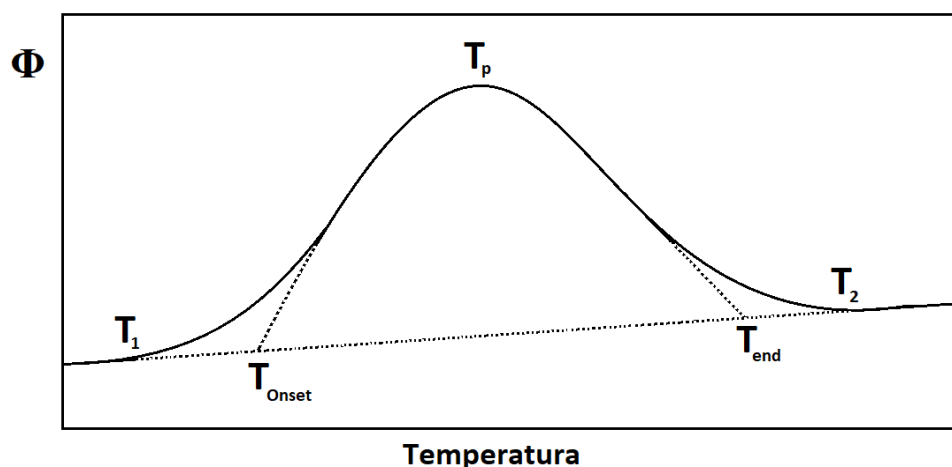
4.1 Różnicowa kalorymetria skaningowa

Różnicowa kalorymetria skaningowa (z ang. differential scanning calorimetry, w skrócie DSC) jest techniką termoanalityczną służącą do rejestracji różnicy ilości ciepła dostarczanego do badanej próbki i próbki odniesienia, przy zachowaniu zadanej szybkości zmiany temperatury i identycznej temperatury w każdym momencie pomiaru. W przypadku przemian fazowych pierwszego rodzaju istnieje tzw. ciepło utajone, które na krzywej DSC zostanie zarejestrowane w postaci anomalii. Pozwala to na bardzo dokładną detekcję przemian endo- i egzotermicznych. W przypadku przejścia szklistego obserwowany będzie uskók [97]. Wspomniany pomiar różnicy dostarczanego ciepła odbywa się poprzez rejestrację różnicy mocy grzałek układów zawierającego próbkę i próbkę odniesienia (zwykle odnośnikiem jest puste naczynie). Zaletą tej metody jest możliwość badania niewielkich ilości substancji o masach nawet od 1 mg, standardowo w przedziale 5 - 10mg.

Na rysunku 10 zaprezentowano przykładową anomalię zarejestrowaną na krzywej DSC wraz z zaznaczonymi temperaturami charakterystycznymi: T_1 i T_2 zakres całkowania, T_p – temperatura maksimum anomalii, T_{onset} – początek przemiany, T_{end} – koniec przemiany. Pole powierzchni pod anomalią (Rys. 10) jest równe wartości entalpii danego przejścia fazowego i wyznacza się go ze wzoru:

$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\Phi(t)dt}{m} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Phi(T)dT}{mk}, \quad (1)$$

gdzie: Φ – różnica ciepła dostarczonego do badanej próbki i odnośnika, m – masa próbki, k – szybkość zmiany temperatury, t – czas, T – temperatura



Rys. 10 Przykładowa anomalia na krzywej DSC z zaznaczonymi temperaturami charakterystycznymi.

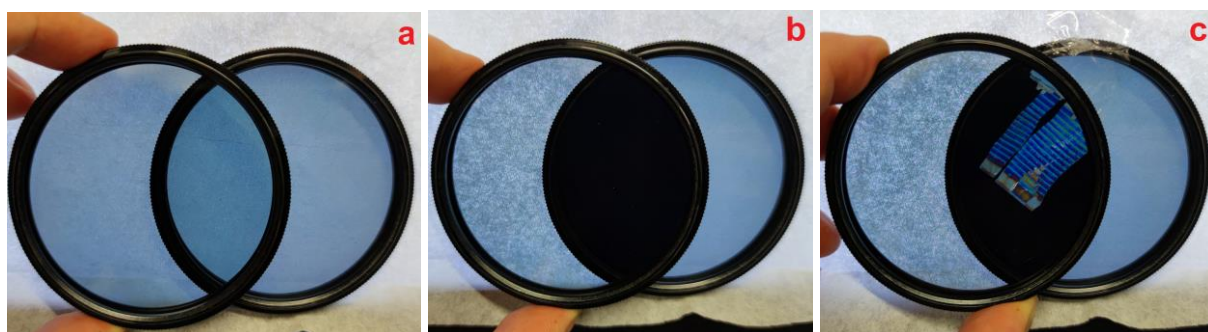
Badania metodą DSC w ramach niniejszej pracy prowadzone były przy pomocy kalorymetru skaningowego Perkin Elmer Diamond 8000. Masa badanych próbek wynosiła około 10 mg, a szybkość zmiany temperatury 10 °C/min lub 5 °C/min.

4.2 Mikroskopia polaryzacyjna

Mikroskopia polaryzacyjna pozwala nie tylko obserwować szczegóły badanej próbki, ale również uwidocznąć jej anizotropowe właściwości optyczne, dzięki zastosowaniu (dodatkowo w odniesieniu do optycznej mikroskopii) dwóch liniowych polaryzatorów o osiach optycznych skrzyżowanych pod kątem 90 stopni (Rys. 11) [98]. O anizotropii optycznej mówimy kiedy badany materiał wykazuje dwójłomność padającej wiązki światła. Gdy światło pada na materiał dwójłomny, rozdziela się na dwa promienie. Jeden promień załamuje się zgodnie z prawem Snella i nazywany jest promieniem zwyczajnym a drugi nazywany promieniem nadzwyczajnym nie spełnia tego prawa. Promień zwyczajny propaguje się przez ośrodek jak w ciele izotropowym a kierunek propagacji promienia nadzwyczajnego zależy od jego orientacji względem osi optycznej. Zjawisko to w przypadku cienkiej próbki umieszczonej w mikroskopie polaryzacyjnym prowadzi do interferencji tych promieni i w efekcie do powstania barwnego obrazu, tzw. tekstury (Rys. 11c). W przypadku braku substancji albo też obserwacji substancji nie wykazującej anizotropii optycznej obserwuje się czarny obraz odpowiadający fazie optycznie izotropowej (Rys. 11b). Intensywność światła przechodzącego przez układ dwóch polaryzatorów wyraża prawo Malusa:

$$I = I_0 \cos^2 \theta, \quad (2)$$

gdzie I_0 to intensywność światła padająca na polaryzator, I to intensywność światła przechodząca przez analizator a θ to kąt między płaszczyznami polaryzacji polaryzatora i analizatora. Zatem w przypadku równoległego ustawienia polaryzatorów liniowych światło nie ulega wygaszeniu (Rys. 11a) a w przypadku ustawienia ich osi polaryzacji pod kątem 90° następuje całkowite wygaszenie (Rys. 11b).

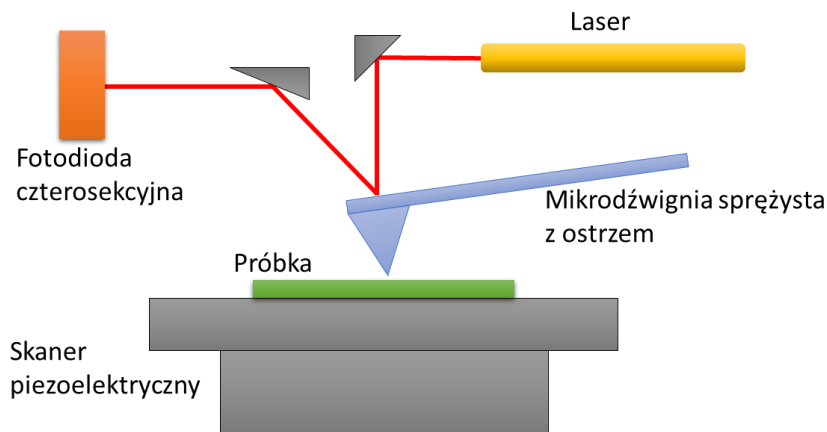


Rys. 11 Przykład działania polaryzatorów liniowych: ustawionych względem siebie równolegle osiami optycznymi (a) oraz pod kątem 90 stopni (b). Przykład materiału dwójłomnego umieszczonego pomiędzy skrzyżowanymi polaryzatorami (c).

Obserwacje metodą mikroskopii polaryzacyjnej były prowadzone na mikroskopie polaryzacyjnym Nikon Eclipse LV100 POL sprzężonym z układem grzewczo-chłodzącym Fine Instruments WTMS-14C. Zdjęcia z mikroskopu rejestrowane były przy pomocy aparatu cyfrowego Canon EOS 600D. Próbki obserwowanych foli o rozmiarze około 1cm² umieszczano między płytkami szklanymi.

4.3 Mikroskopia sił atomowych

Mikroskopia sił atomowych (z ang. Atomic Force Microscopy, w skrócie AFM) jest metodą polegającą na odwzorowaniu obrazu powierzchni poprzez rejestrację ugięcia drgającej belki z igłą skanującą linią po linii badany obszar. Mikroskop AFM może pracować w trybie kontaktowym, bezkontaktowym lub przerywanego kontaktu. Tryb kontaktowy sprowadza się do bezpośredniego kontaktu ostrza igły z badaną powierzchnią. Tryb przerywanego kontaktu i bezkontaktowy polega na wymuszeniu drgań belki z igłą (o określonej częstotliwości i amplitudzie), a następnie rekonstrukcji obrazu poprzez rejestrację zaburzeń tych drgań, pochodzących od oddziaływań dalekiego zasięgu ostrza igły z badaną powierzchnią. W przypadku trybu przerywanego kontaktu igła znajduje się na tyle blisko powierzchni, że cyklicznie dotyka ją. Dzięki temu obrazowane są zarówno oddziaływania bliskiego jak i dalekiego zasięgu.



Rys. 12 Schemat działania mikroskopu sił atomowych z optyczną detekcją ugięcia mikrodźwigni.

Na rysunku 12 zaprezentowano schemat działania mikroskopu sił atomowych. Przesuwanie próbki pod ostrzem jest zapewnione za pomocą skanera piezoelektrycznego. Efekt oddziaływania drgającej mikrodźwigni z próbką jest rejestrowany przez fotodiodę czterosekcyjną. Padająca plamka lasera na fotodiodę odzwierciedla drgania dźwigni.

Obrazy AFM uzyskane były przy pomocy mikroskopu Agilent 5500 pracującego w trybie bezkontaktowym. Zdjęcia topografii powierzchni były rejestrowane w kilku losowo wybranych miejscach na próbce aby potwierdzić ich powtarzalność. Finalnie obrazy były przetwarzane przy pomocy programu Gwyddion 2.58.

4.4 Spektroskopia optyczna

Spektroskopia optyczna jest metodą badającą oddziaływanie światła z materią. Zwykle stosuje się tzw. spektroskopię absorpcyjną w zakresie UV-Vis, która odnosi się do zakresu światła widzialnego łącznie z bliskim ultrafioletem, tj. w zakresie falowym od 200 do 780 nm. W metodzie tej bada się absorpcję promieniowania elektromagnetycznego. Natężenie padającej wiązki światła I_0 o ustalonej długości fali po przejściu przez jednorodny ośrodek absorbujący o grubości d i stężeniu c ulega osłabieniu zgodnie ze wzorem [99]:

$$I(k) = I_0 e^{-kdc}, \quad (3)$$

gdzie k jest współczynnikiem absorpcji badanej substancji. W przypadku gdy badaną substancją nie jest roztwór przyjmuje się $c = 1$.

Absorpcja promieniowania o danej długości fali wiąże się ze wzbudzeniami elektronowo-oscylacyjno-rotacyjnymi badanego materiału. Wypadkową tych wzbudzeń nazywamy widmem absorpcji:

$$A(\lambda) = \ln \frac{I_0}{I} = k(\lambda)dc, \quad (4)$$

$$\text{lub } A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} = -\log(T) = a(\lambda)dc, \quad (5)$$

gdzie $a(\lambda) = 0,4343 \cdot k(\lambda)$, T - transmitancja.

Na podstawie rejestrowanych anomalii w widmie absorpcji można uzyskać informacje na temat występujących przejść elektronowych, a na tej podstawie wnioskować o istniejących wiązaniach chemicznych obecnych w badanym materiale czy kompozycji. W skutek wzajemnych interakcji między składnikami badanego materiału może dojść do powstania nowego wiązania o charakterze kowalencyjnym lub niekowalencyjnym, które możemy zaobserwować w widmie absorpcji. Pasmo w widmie UV-Vis definiuje długość fali odpowiadająca maksimum absorpcji.

Absorpcja promieniowania związana jest ze zmianą stanów energetycznych elektronów powodując ich przeskok na orbitale o wyższej energii. Rozróżnia się przejścia związane z przeniesieniem elektronów wiązań pojedynczych σ , wielokrotnych π oraz pochodzących z wolnych par elektronowych n na orbitale antywiążące o wyższej energii σ^* lub π^* . Każdemu z tych przejść odpowiada inny zakres energii a zatem i długości fali, która może zostać zaabsorbowana powodując wzbudzenie.

W określonych warunkach może się zdarzyć, że widmo badanej substancji może ulegać przesunięciu, zwiększyć lub osłabić swoją intensywność w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika, pH reakcji, rodzaju materiału czy obecności domieszek. Przesunięcie hipsochromowe występuje, gdy pasmo przesuwają się w kierunku krótszych długości fal, natomiast batochromowe gdy w kierunku dłuższych długości fal. W przypadku zwiększenia natężenia pasma mamy

do czynienia z efektem hiperchromowym, a przy zmniejszeniu intensywności pasma mówimy o efekcie hipochromowym.

Spektroskopię UV-Vis stosuje się celem potwierdzenia lub wykluczenia obecności chromoforów w badanej cząsteczce. Chromoforem jest grupa atomów odpowiedzialna za selektywną absorpcję promieniowania. Takimi ważnymi chromoforami są chromofory etylenowy ($C=C$), acetylenowy ($C\equiv C$), karbonylowy ($C=O$) oraz chromofory aromatyczne.

Układ do rejestracji widma absorpcji w zakresie UV-Vis składa się ze źródła światła (np. lampa wolframowo – halogenowa), monochromatora, układu optycznego, miejsca na badaną próbkę oraz detektora. Światło ze źródła pada na monochromator w postaci np. pryzmatu lub siatki dyfrakcyjnej celem rozszczepienia na widmo ciągłe promieniowania, następnie światło o określonej długości pada na próbkę i na detektor. Próbką może być w postaci roztworu umieszczonego w kuwecie wykonanej ze szkła, kwarcu lub plastiku, jednak trzeba wtedy uwzględnić pochłanianie przez ścianki kuwety pomiarowej promieniowania o określonej długości. W przypadku próbki w postaci folii o znanej grubości wystarczy ją umieścić na statywie. Detektor zamienia natężenie padającego na niego światła na sygnał elektryczny, który oprogramowanie przelicza zgodnie z prawem absorpcji na widmo absorbancji.

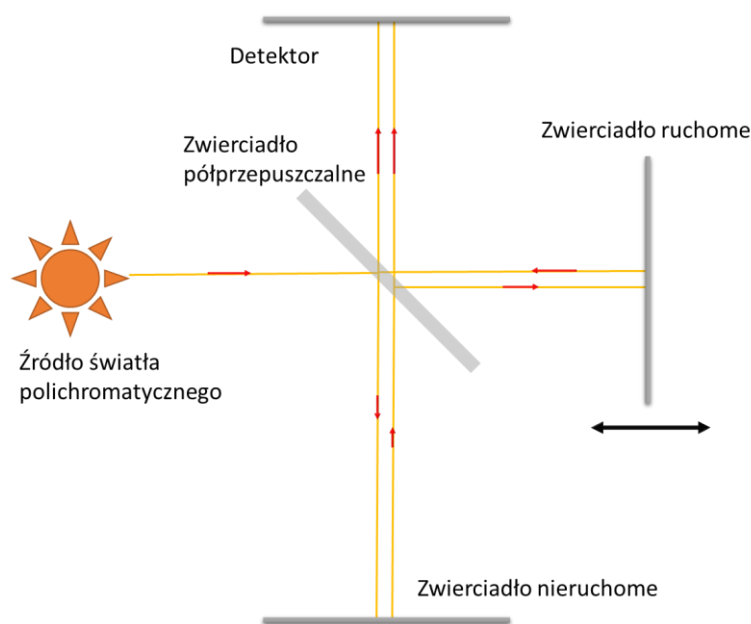
Metoda ta pozwala m.in. ocenić przydatność nowego materiału lub kompozytu w konkretnych rozwiązaniach, które wymagają braku oddziaływania ze światłem widzialnym tj. ocenić jego przezroczystość lub podać zakres długości fal nie absorbowanych przez materiał.

Widma absorpcyjne i transmitancji dla folii wytworzonych materiałów były rejestrowane spektrometrem AOR Instruments A360UV-Vis a roztwory materiałów w chloroformie badano spektrometrem UV-Vis Agilent Cary 300.

4.5 Spektroskopia w podczerwieni

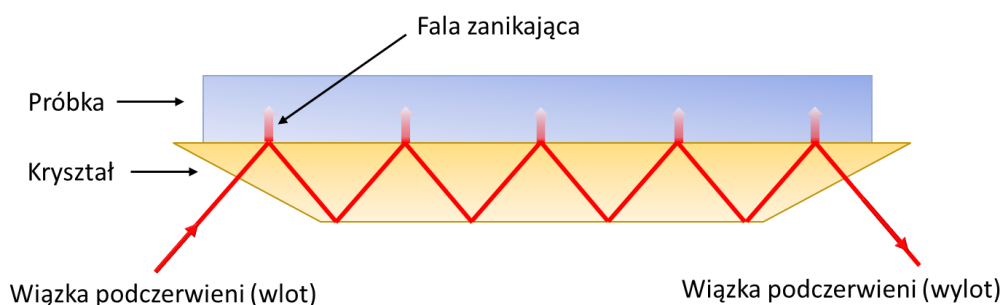
Metoda spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera (z ang. Fourier Transform Infra-Red, w skrócie FT-IR) pozwala na rejestrację widm absorpcyjnych związanych z przejściami oscylacyjnymi w badanych substancjach. Obserwowane pasma absorbancji powstają w skutek absorpcji promieniowania o energii odpowiadającej różnicy pomiędzy stanem początkowym a wzbudzonym. Energia ta jest liniowo związana z długością fali relacją $E=h\lambda$, gdzie h to stała Plancka a λ to długość fali. Energetycznie odpowiada to zakresowi fal o długościach od 700 nm do 50 μm , co w przeliczeniu na liczby falowe wynosi od 14300 do 700 cm^{-1} [99]. Absorpcję promieniowania o danej długości fali wyznacza się ze wzoru (5), podobnie jak w metodzie spektroskopii UV-Vis. W trakcie pomiaru FT-IR na próbkę pada w danej chwili polichromatyczna wiązka światła. Zastosowanie interferometru Michelsona (Rys. 13), wyposażonego w zwierciadło ruchome i nieruchome oraz

zwierciadło półprzepuszczalne, pozwala na zmianę drogi optycznej jednej z wiązek, co prowadzi do konstruktywnej interferencji fal zgodnych w fazie oraz do wygaszenia pozostałych fal w nakładających się wiązkach. Zmieniając położenie ruchomego zwierciadła doprowadza się do konstruktywnej interferencji innych długości fal, finalnie pokrywając tym sposobem cały badany zakres. Przy pomocy detektora uzyskuje się widmo natężenia światła od pozycji zwierciadła $I(x)$ tj. interferogram. Następnie za pomocą transformaty Fouriera z interferogramu $I(x)$ uzyskuje się intensywność światła $I(\nu)$.



Rys. 13 Schemat interferometru Michelsona. .

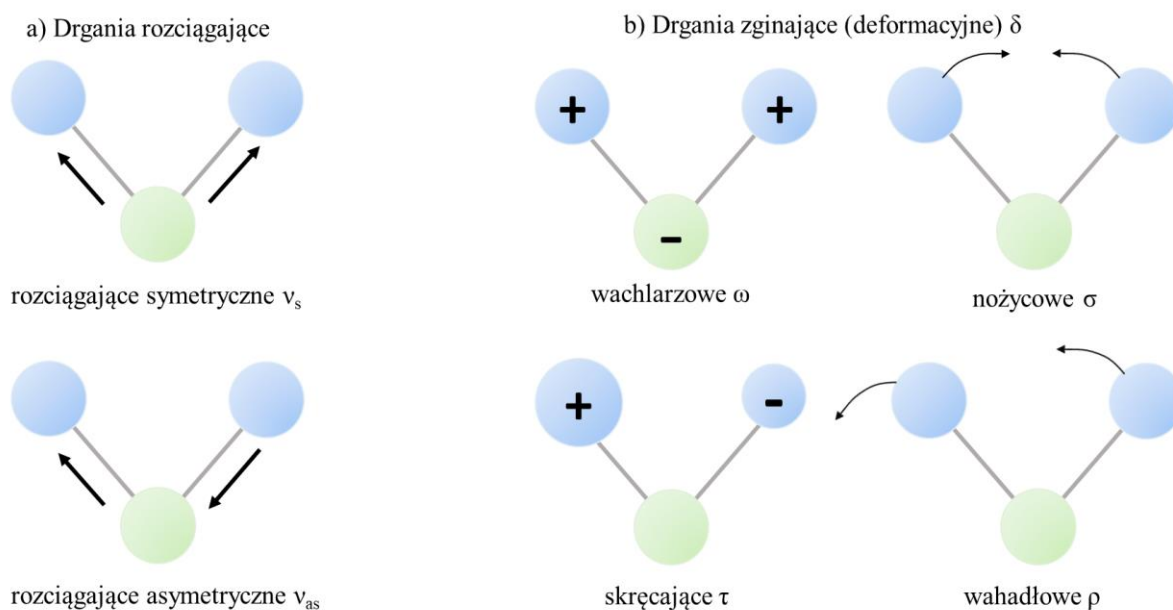
Szczególną odmianą metody FT-IR jest konfiguracja ATR (z ang. Attenuated Total Reflectance) czyli spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczernieni. Polega ona na zastosowaniu dodatkowej płytki kryształu (np. germanu, KRS-5 (jodek i bromek tallawy), selenku cynku, chlorku srebra), której współczynnik załamania światła jest większy niż badanej substancji umieszczonej w bezpośrednim kontakcie z kryształem (Rys. 14). Wiązkę światła wprowadza się do płytki kryształu pod takim kątem, aby światło ulegało kolejnym wewnętrznym odbiciom, a na granicy ośrodków propagowała się fala zanikająca, tym intensywniejsza im bardziej odpowiadająca energiom wzbudzenia badanego materiału. Po wielokrotnym odbiciu, z pierwotnej wiązki światła zostają zaabsorbowane częstotliwości odpowiadające wzbudzeniom oscylacyjno-rotacyjnym badanego materiału.



Rys. 14 Idea działania modułu ATR do pomiarów FT-IR.

Spektroskopię FT-IR stosuje się do identyfikacji związków (tzw. analiza jakościowa), ponieważ każda substancja wykazuje charakterystyczny układ pasm. Możliwa jest również analiza ilościowa poprzez obserwacje intensywności charakterystycznych linii i porównanie ich ze znaną krzywą kalibracyjną (wiążącą intensywność pasma ze stężeniem). Jest także metodą porównawczą, pozwalającą na porównanie zarejestrowanego widma z widmem znanego związku celem stwierdzenia zgodności lub różnic mogących sugerować powstanie nowych wiązań chemicznych. Wykorzystywana jest również do identyfikacji grup funkcyjnych, co jest bardzo pomocne przy ustalaniu budowy chemicznej badanego związku. Szczególną zaletą techniki ATR jest eliminacja wpływu grubości próbki na rejestrowane widmo oraz możliwość badania materiałów, dla których pomiar widma transmisyjnego jest utrudniony lub niemożliwy. Z tego powodu idealnie nadaje się do badania elastycznych foli polimerowych [100]. Z drugiej strony jej wadą może być rejestracja widma pochodzącego głównie z powierzchni badanego materiału, w przypadku gdy materiał może wykazywać się innymi właściwościami na powierzchni a innymi wewnątrz. Wiele drgań w cząsteczce można przybliżyć modelem trójątomowym, w którym wyróżnia się dwie grupy drgań międzycząsteczkowych:

- drgania rozciągające, które zmieniają długości wiązań i dzieli się je na symetryczne ν_s i asymetryczne ν_{as} (Rys. 15a),
- drgania zginające δ , które zmieniają kąty między wiązaniami i dzieli się je na wachlarzowe ω , nożycowe σ , skręcające τ i wahadłowe ρ (Rys. 15b).



Rys. 15 Rodzaje drgań wewnątrzcząsteczkowych: rozciągające (a) i zginające (b).

Aby zaszła absorpcja promieniowania podczerwonego o odpowiadającym kwancie energii muszą zostać spełnione pewne warunki. Musi istnieć rezonans odpowiadający danej grupie związanych atomów oraz podczas drgania musi wystąpić zmiana momentu dipolowego wynikająca z oddziaływania składowej elektrycznej fali elektromagnetycznej z momentem dipolowym grupy atomów. Jeśli taka zmiana zachodzi mowa jest o drganiu aktywnym w podczerwieni w przeciwnym wypadku mowa jest o drganiu nieaktywnym w podczerwieni i nie będzie ono obserwowane w widmie FT-IR.

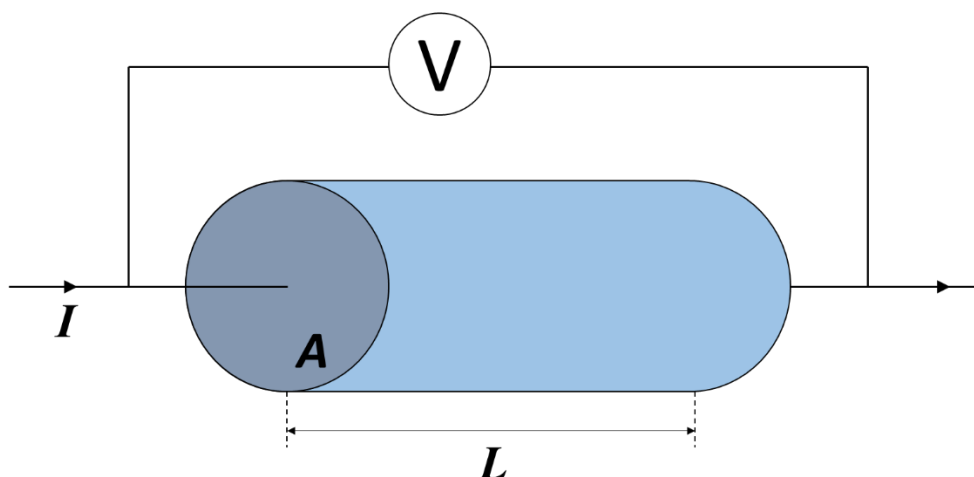
Podczas analizy widma FT-IR stosuje się tzw. tabele korelacji wskazujące na istniejące zależności pomiędzy występowaniem określonych grup atomów z istniejącymi maksimami w widmie absorpcji. W zakresie widmowym od 700 do 1400 cm^{-1} występują gęsto upakowane i nakładające się na siebie pasma, przez co ich interpretacja jest trudniejsza, jednak zakres ten nazywa się zakresem odcisku palca (region daktyloskopowy) danej substancji, po którym można ją trafnie zidentyfikować. Z kolei w zakresie od 1400 do 4000 cm^{-1} występują zwykle charakterystyczne pasma, odseparowane od siebie, co ułatwia ich interpretację.

Spektroskopia w podczerwieni pozwala na analizę zarówno struktury cząsteczek, jak i ich oddziaływania z otoczeniem (np.: rozpuszczalnikiem, domieszką). Decydujący wpływ na postać widm (zwłaszcza ciał stałych i cieczy) mają wzbudzenia oscylacyjne, których energia jest większa od energii wzbudzeń rotacyjnych. Rotacje molekuł ciał stałych i cieczy są hamowane wskutek intensywnych oddziaływań międzycząsteczkowych, a wzbudzenia rotacyjne powodują jedynie zwiększenie szerokości pasm absorpcyjnych.

Badania ATR FT-IR wykonano przy pomocy spektrometru Thermo ScientificTM NicoletTM iS5 wyposażonego w przystawkę iD5 ATR. Widma rejestrowano w temperaturze pokojowej w zakresie falowym 550-4000 cm⁻¹ z rozdzielczością spektralną 2 cm⁻¹ oraz 32 skanami na widmo za pomocą programu OMNIC 8.3 natomiast przetwarzano programem Bruker Opus 7.0.

4.6 Badania przewodnictwa elektrycznego

Najprostszą metodą pomiaru przewodnictwa elektrycznego warstwy jest metoda dwusondowa [101]. Idea tej metody polega na przyłożeniu źródła prądu I do krawędzi warstwy oraz pomiarze spadku napięcia U pomiędzy punktami znajdującymi się poza badaną próbką (Rys. 16). Można też badać wywołane natężenie prądu I w układzie po przyłożeniu ustalonego napięcia U do badanej próbki. Wtedy w schemacie na rysunku 16 woltomierz zamienia się ze źródłem napięcia a szeregowo wpina się amperomierz.

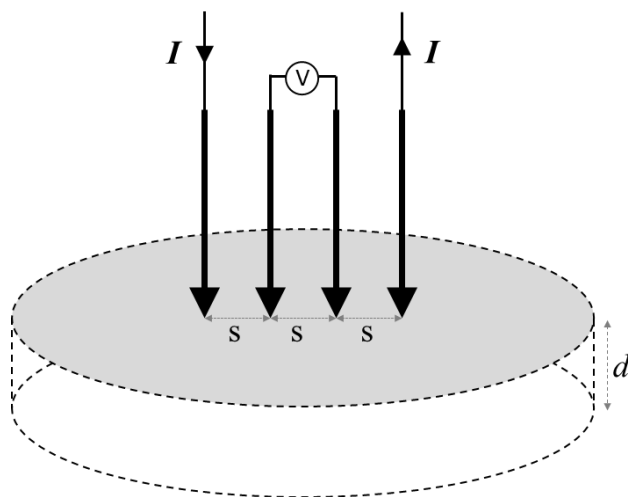


Rys. 16 Schemat pomiaru przewodnictwa metodą dwusondową.

Przewodność elektryczną właściwą (konduktywność) σ wyznacza się ze wzoru:

$$\sigma = \frac{IL}{UA}, \quad (6)$$

gdzie L to długość próbki a A to pole przekroju poprzecznego próbki. Metodę dwusondową stosuje się dla próbek o wysokiej rezystancji, natomiast w przypadku próbek o niskiej rezystancji lepiej sprawdza się metoda czterosondowa [102], która polega na zastosowaniu 4 elektrod: dwóch prądowych zewnętrznych wymuszających przepływ prądu I oraz dwóch napięciowych wewnętrznych, sprawdzających spadek napięcia U . Elektrody są ustawione w jednej linii w takich samych odległościach s od siebie (Rys. 17).



Rys. 17 Schemat pomiaru przewodnictwa metodą czterosondową.

Wtedy konduktywność, zawierającą czynnik korekcyjny (przy założeniu, że wymiary badanej folii są znacząco większe od odległości między elektrodami) można wyrazić następująco:

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{I}{Ud}, \quad (7)$$

gdzie d jest grubością badanej folii. Po przekształceniach matematycznych otrzymuje się zależność $I(U)$:

$$I(U) = \frac{\pi \sigma d}{\ln 2} U, \quad (8)$$

Jednak trzeba mieć na uwadze, że nie zawsze zależność $I(U)$ będzie miała charakter prostoliniowy co świadczy o tym, że konduktywność może nie być wartością stałą. Dlatego też w celu lepszego zobrazowania przewodnictwa próbki właściwiej jest prezentować pełną charakterystykę prądowo-napięciową tj. zależność natężenia prądu dla różnego przykładanego napięcia stałego, a nie tylko uśrednioną wartość konduktywności.

W celu wyznaczenia krzywych prądowo-napięciowych zastosowano wielokanałowy potencjostat/galwanostat PGStat Autolab M101 umożliwiający zmianę potencjału przykładanego do próbki w zakresie od 0 do 10 V z krokiem 0,5 V.

4.7 Termografia

Termografia jest metodą obrazowania promieniowania cieplnego w zakresie średniej podczerwieni, tj. długości fali od 9 do 14 μm . Jej zaletą jest możliwość obrazowania (rejestracji termogramu) bez konieczności oświetlania materiału światłem zewnętrznym. Termogramy można rejestrować przy pomocy kamery termowizyjnej, czyli urządzenia optoelektronicznego przekształcającego ciepło

promieniowanie podczerwone na obraz. Taka kamera termowizyjna składa się z matrycy detektorów światła podczerwonego, które skupiane jest przez soczewki wykonane z materiałów nie pochłaniających promieniowania ciepłego. Metoda termograficzna znajduje zastosowanie wszędzie tam, gdzie potrzebna jest kontrola właściwości termicznych lub do wyszukiwania anomalii temperaturowych.

Właściwości termiczne badano przy zastosowaniu kamery termowizyjnej VIGOCam v50 firmy VIGO System SA.

4.8 Spektroskopia dielektryczna

Spektroskopia dielektryczna jest metodą charakteryzującą dielektryk w funkcji częstości ω przyłożonego zmiennego pola elektrycznego $\vec{E}$ o małej amplitudzie [103]. Z bezpośredniego pomiaru uzyskuje się informację o pojemności kondensatora wypełnionego badaną substancją oraz kącie przesunięcia δ indukcji względem przyłożonego pola elektrycznego. Kąt δ zwany jest również kątem strat dielektrycznych. Metodą spektroskopii dielektrycznej można wyznaczyć pośrednio takie właściwości materiałowe jak polaryzacja $\vec{P}$, współczynnik załamania światła n , konduktywność σ , przenikalność elektryczna ε lub podatność elektryczna χ . Zachowanie wspomnianych właściwości w zależności od takich parametrów jak temperatura, ciśnienie zewnętrzne, zewnętrzne pole elektryczne lub magnetyczne pozwala na charakterystykę badanego materiału. Można także badać procesy relaksacyjne występujące w materiałach. Pod pojęciem relaksacji dielektrycznej rozumie się reagowanie momentów dipolowych z opóźnieniem na zmiany zewnętrznego pola elektrycznego. Wynikiem tych opóźnień są pasma w widmie absorpcji a odpowiedź jest przesunięta w fazie o parametr δ . Przenikalność elektryczna ε^* jest wielkością zespoloną, której część rzeczywista ε' opisuje dyspersję dielektryczną a część urojona ε'' absorpcję dielektryczną:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i \varepsilon'' = \frac{D(t)}{\varepsilon_0 E(t)} = \frac{D_0 e^{i(\omega t - \delta)}}{\varepsilon_0 E_0 e^{i\omega t}} = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} e^{-i\delta}, \quad (9)$$

gdzie $D(t)$ to indukcja elektryczna, $E(t)$ to pole elektryczne z generatora, E_0 i D_0 określają odpowiednio amplitudę pola elektrycznego z generatora i indukcji elektrycznej, a ε_0 jest to stała dielektryczna próżni. Absorpcję i dyspersję dielektryczną można wyznaczyć w oparciu o wzory:

$$\varepsilon' = \frac{C_p}{C_0}, \quad (10)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \tan \delta, \quad (11)$$

gdzie C_0 to pojemność kondensatora pustego, którego wartość można wyznaczyć teoretycznie (w oparciu o wzór na pojemność kondensatora płaskiego) lub

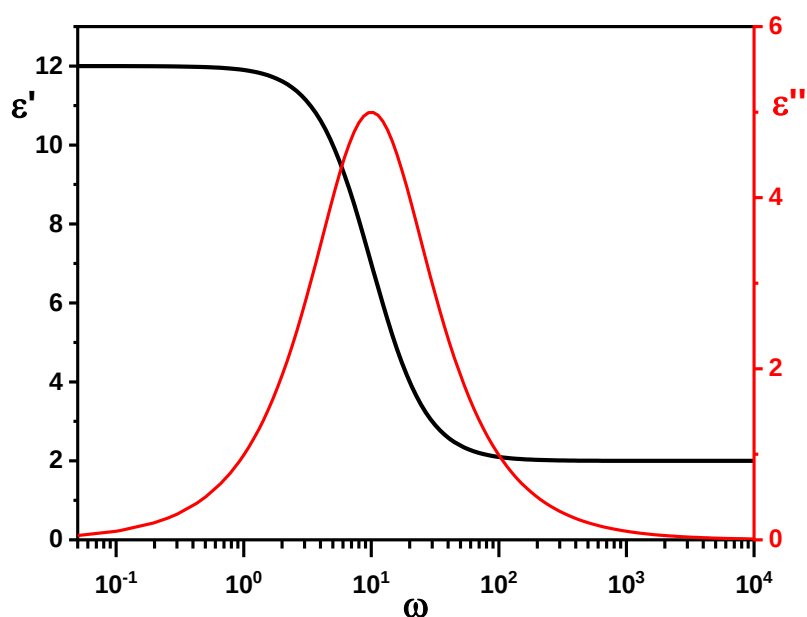
doświadczalnie, C_p - pojemność kondensatora wypełnionego badaną próbką (mierzona podczas pomiaru).

Na rysunku 18 zaprezentowano przykładowe, teoretyczne widmo procesu relaksacyjnego typu Debye'a, które opisywane jest równaniami:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (12)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega\tau(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (13)$$

gdzie: ε_{∞} to wartość dyspersji dielektrycznej dla $\omega \rightarrow \infty$, ε_0 to wartość dyspersji dielektrycznej dla $\omega \rightarrow 0$, ω to częstość pola mierzącego a τ to czas relaksacji.



Rys. 18 Przykładowe widmo dyspersji i absorpcji dielektrycznej zasymulowane dla relaksacji typu Debye'a.

Spektroskopia dielektryczna pozwala na prowadzenie badań materiałów dielektrycznych, natomiast materiał przewodzący umieszczony w spektrometrze prowadzi do powstania niestabilności w postaci statystycznego rozrzutu wartości pomiarowych.

W niniejszej pracy metodę spektroskopii dielektrycznej zastosowano do oceny właściwości dielektrycznych wytworzonych kompozytów oraz w celu interpretacji procesów relaksacyjnych pojawiających się w badanych kompozytach. Badania prowadzono na spektrometrze Turnkey Impedance Spectrometer Concept 81 firmy Novocontrol Technologies w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 1 MHz przy napięciu mierzącym 0,5 V. Temperaturę kontrolowano przy pomocy systemu Novocool zintegrowanego ze spektrometrem. Badane próbki miały formę krążków o średnicy

20 lub 10 mm i grubości od 50 do 350 μm , a umieszczane były między dwoma elektrodami tworząc kondensator płaski.

4.9 Badania mechaniczne

Podstawowymi parametrami opisującymi wytrzymałość wytworzonych kompozytów są wydłużenie przy zerwaniu oraz naprężenie zrywające, które opisują warunki krytyczne panujące podczas zerwania przy rozciąganiu. Wydłużenie (odkształcenie) względne przy zerwaniu ε_f definiuje się jako [104]:

$$\varepsilon_f = \frac{l_f - l_0}{l_0} \cdot 100 = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 [\%], \quad (14)$$

gdzie: l_f – całkowita długość materiału przy zerwaniu a l_0 – długość początkowa. Natomiast naprężenie zrywające R_U definiuje się następująco [104]:

$$R_U = \frac{F_U}{A_U}, \quad (15)$$

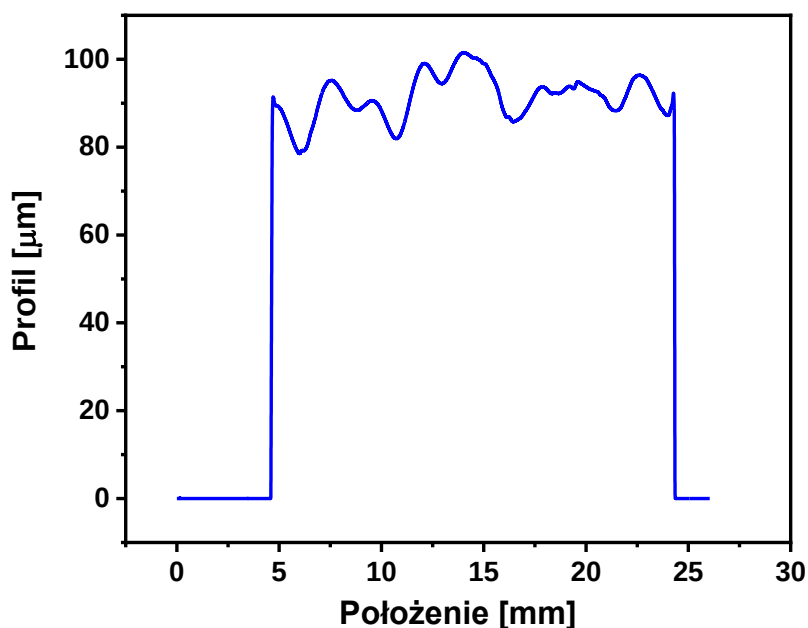
gdzie: F_U – siła przyłożona do próbki w chwili zerwania, A_U – rzeczywiste pole przekroju podczas zerwania.

Parametry ε_f i R_U wyznacza się przy zastosowaniu maszyn wytrzymałościowych. Maszyny wytrzymałościowe można podzielić ze względu na rodzaj testowanych odkształceń, tj. zrywarki (poddawanie badanego materiału siłom rozciągającym) lub prasy (poddawanie materiału siłom ściskającym). Często jednak wszystkie te funkcjonalności łączy jedna maszyna uniwersalna mająca możliwość zarówno ściskania jak i rozciągania oraz, w zależności od konfiguracji, zginania badanych materiałów. Wyróżnia się maszyny elektromechaniczne lub hydrauliczne, które różnią się sposobem generowanego obciążenia przykładanego do badanego materiału. W przypadku maszyn elektromechanicznych naprężenie generowane jest przez silnik elektryczny a w maszynach hydraulicznych przez tłok hydrauliczny [104]. Innym stosowanym podziałem jest podział na maszyny wytrzymałościowe do prób statycznych i dynamicznych. Badanie w modzie statycznym polega na powolnym wzroście naprężenia w czasie, natomiast w modzie dynamicznym przykładana siła jest krótkotrwała. W modzie dynamicznym rejestruje się dodatkowo czas trwania udaru gdyż właściwości fizyczne niektórych materiałów (np. polimerów) mogą silnie zależeć od czasu działania przyłożonej siły rozciągającej.

Badania wytrzymałościowe wytworzonych kompozytów zostały przeprowadzone za pomocą maszyny testującej Instron 33R4469 z czujnikiem siły do 5kN, wyposażonego w oprogramowanie Bluehill 3.0. Próbkę były w formie cienkich pasków o równej szerokości 12 mm. Badania prowadzono w temperaturze ok. 22 °C z szybkością rozciągania 10 mm/min.

4.10 Profilometria

Profilometria jest metodą pozwalającą badać parametry chropowatości powierzchni oraz jej pofalowanie. Wyróżnia się profilometrię stykową oraz optyczną. W przypadku profilometrii stykowej igła jest w bezpośrednim kontakcie z badaną powierzchnią, a przesuwając się po niej rejestrowane jest wychylenie ramienia sondy i na tej podstawie odtwarzany jest profil próbki. Wadą tej metody jest możliwość uszkodzenia badanej próbki, ze względu na jej bezpośredni kontakt z igłą. Z kolei profilometria optyczna jest metodą bezdotykową, w której próbnikiem powierzchni jest światło, które w wyniku interakcji z badaną powierzchnią tworzy jej obraz 3D. Konstrukcja tego obrazu może następować w wyniku takich technik jak np. laserowa triangulacja, nisko koherentna interferometria, cyfrowa holografia lub mikroskopia konfokalna. Niezależnie od typu profilometrii jest ona bardzo dokładną metodą w wyznaczaniu przekrojów próbek, pozwalając na wyznaczenie skoku wysokości nawet poniżej 10nm (w przypadku profilometrii stykowej) [105]. Przykładowy profil powierzchni warstwy uzyskany profilometrem stykowym DektakXT firmy Bruker zaprezentowano na rysunku 19.



Rys. 19 Przykładowy profil powierzchni uzyskany przy pomocy profilometru DektakXT firmy Bruker.

Grubość warstw wytworzonych kompozytów wyznaczano profilometrem DektakXT firmy Bruker pracującym w trybie N-little, zapewniającym mały nacisk na badaną próbkę (średnica końca igły 2 μm , nacisk 0,3 mg) i niedestrukcyjny sposób analizy. Za poziom odniesienia przyjęto położenie szklanego podłoża, na którym były umieszczane badane warstwy. Grubość warstwy była wyznaczana jako różnica pomiędzy średnią wysokością profilu warstwy i wysokością profilu szklanego podłoża.

5 Procedura wytwarzania warstw

Przeprowadzono kilka różnych prób wytwarzania cienkich warstw badanych materiałów w celu optymalizacji procedury ich wytwarzania, i w efekcie wszystkie wytworzone w ramach niniejszej pracy warstwy hybrydowe były przygotowywane według następującej, tej samej, procedury:

1. Odważenie w odpowiednich stosunkach wagowych polimeru (zazwyczaj około 0,5g – 1,5g na warstwę w zależności o typu polimeru bazowego), jednościennych nanorurek węglowych (SWCN) lub/i ciekłego kryształu 4-cyjano-4'-pentylobifenyl (5CB).
2. Zmieszanie wszystkich składników i rozpuszczenie w chloroformie (4ml na 1g w przypadku PBAT oraz 8ml na 1g w przypadku PCL oraz L,D-PLA).
3. Mieszanie roztworu na mieszadle magnetycznym przez co najmniej 2 godziny celem rozpuszczenia polimeru.
4. Sonifikacja roztworu w celu dyspersji agregatów nanorurek węglowych (przez 40 minut, 10 minut i 20 minut dla roztworów odpowiednio z polimerem L,D-PLA, PCL i PBAT).
5. Wylanie roztworu na szalkę Petriego (średnica 8cm) i pozostawienie pod dygestorium przez co najmniej 24h, celem odparowania chloroformu.

W ramach powyższej procedury stosowano wagę analityczną Sartorius MSA125P-1CE-DU oraz sonifikator ultradźwiękowy firmy Sonics VCX500.

5.1 Warstwy na bazie polimeru PCL

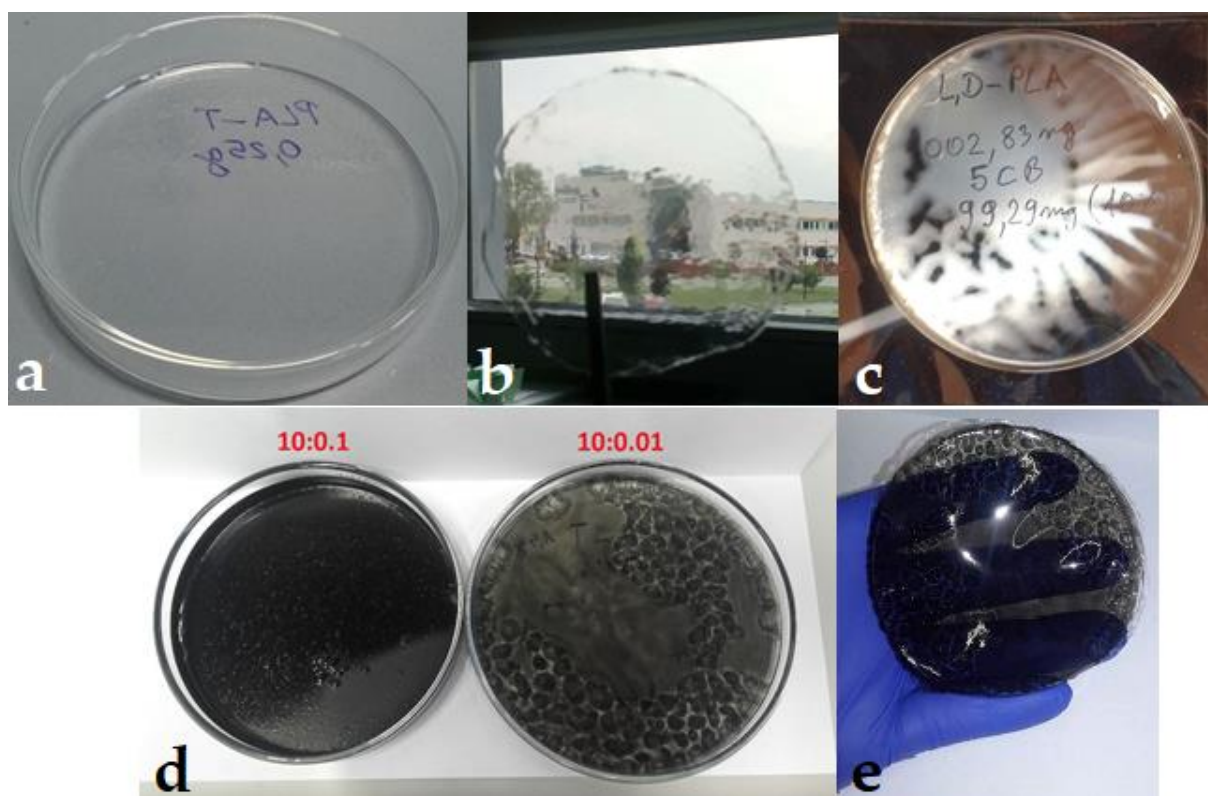
Otrzymane w wyniku opisanej powyżej procedury warstwy różnie się zachowywały, w zależności od użytego polimeru. Warstwy na bazie polimeru PCL najłatwiej i zazwyczaj same odklejały się od podłoża szklanego, jednak często wyginając się tworzyły mocno pofalowaną powierzchnię (Rys. 20). W przypadku braku domieszek ich naturalny kolor był mleczno – biały, a w zależności od grubości częściowo transparentny (Rys. 20a). Domieszkowanie nanorurkami SWCN sprawia, że warstwa na bazie PCL finalnie jest czarna i, podobnie jak w przypadku – polimeru bez SWCN, pofalowana (Rys. 20c). Z kolei domieszka ciekłego kryształu 5CB praktycznie nie zmienia wyglądu warstwy PCL (Rys. 20b).



Rys. 20 Przykładowe wytworzone warstwy polimeru PCL: polimer (a), PCL:5CB 10:1 (b), PCL:SWCN 10:0,5 (c).

5.2 Warstwy na bazie polimeru L,D-PLA

Warstwy polimeru L,D-PLA po odparowaniu chloroformu bardzo dobrze odklejają się od podłoża szklanego, są jednorodne oraz przezroczyste dla światła widzialnego (Rys. 21a, b). Warstwa kompozytu L,D-PLA:5CB jest przezroczysta dla światła widzialnego tak jak warstwa L,D-PLA, natomiast domieszka 5CB jest widoczna dopiero po umieszczeniu warstwy między skrzyżowanymi polaryzatorami, co zaprezentowano na rysunku 21c. Dodanie SWCN do polimeru L,D-PLA nieznacznie wyrównuje powierzchnię warstwy oraz wpływa na zmianę jej barwy wraz ze zwiększaniem stężenia SWCN w warstwie, aż do otrzymania warstwy czarnej (Rys. 21d). Warstwa o stosunku wagowym 10:0,01 (L,D-PLA:SWCN) jest częściowo transparentna (Rys. 21e).

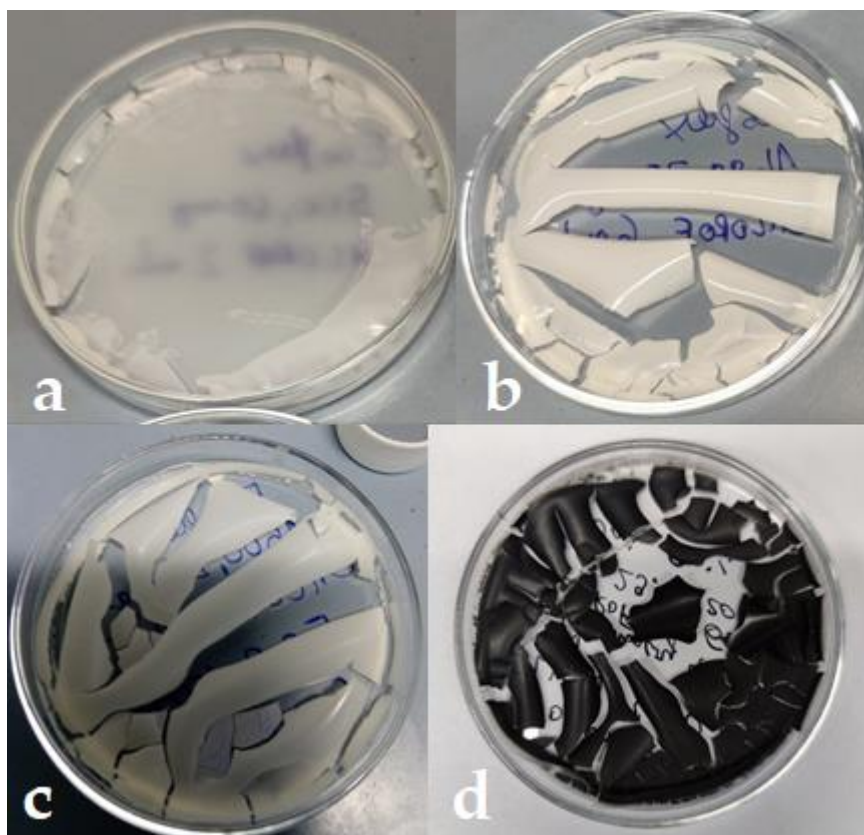


Rys. 21 Wytworzone warstwy na bazie polimeru L,D-PLA: polimer L,D-PLA (a, b), kompozyt dwuskładnikowy L,D-PLA:5CB 10:1 pomiędzy skrzyżowanymi polaryzatorami (c), kompozyty dwuskładnikowe L,D-PLA:SWCN 10:0,1 i 10:0,01 na szalkach Petriego (d) oraz częściowa transparentność warstwy L,D-PLA:SWCN 10:0,01 (e).

5.3 Warstwy na bazie polimeru PBAT

Niedomieszkowany polimer PBAT tworzy kruche warstwy o kolorze mlecznym, podobnie jak PCL, jednak o mniejszej transparentności (Rys. 22a, b). Cienkie warstwy PBAT (poniżej 150µm) silnie przylegają do powierzchni szklanej nie dając się odkleić bez uszkodzeń, natomiast grubsze samoczynnie odklejają się w postaci wielu płatków (Rys. 22a, b). Zarówno domieszka ciekłego kryształu 5CB jak i nanorurek SWCN nie zmienia tej właściwości warstwy PBAT (Rys. 22c, d). Poprzez dobór różnych stężeń wyjściowego roztworu ustalono, że w wyniku dodania 1g PBAT do 4ml chloroformu

otrzymuje się warstwę, która odkleja się od podłoża w postaci płatków o średnicy co najmniej 10mm, co jest wystarczające do badań metodami zastosowanymi w niniejszej pracy.



Rys. 22 Przykłady wytworzonych warstw otrzymanych z polimeru PBAT: cienika warstwa polimeru która mocno przylega do podłoża szklanego (a), warstwa polimeru o większej grubości samoczynnie odklejająca się od podłoża (b), warstwa PBAT:5CB 10:1 (c), warstwa PBAT:SWCN 10:0,06 (d).

Podsumowując, jakość wytworzonych warstw zależy od rodzaju użytego polimeru bazowego oraz stosunku polimeru do chloroformu. Wyraźnie widać to na przykładzie warstw opartych na PBAT gdzie w zależności od ilości użytego rozpuszczalnika powstawały drobne bądź duże fragmenty foli. Warstwy bazujące na polimerach PCL oraz L,D-PLA były zazwyczaj jednolite.

6 Analiza właściwości termicznych wytworzonych warstw hybrydowych metodą DSC

Polimery L,D-PLA, PCL, PBAT i kompozyty dwu- i trójskładnikowe z SWCN i/lub 5CB (o różnych stężeniach) były badane metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC, z ang. Differential Scanning Calorimetry) celem ustalenia wpływu rodzaju i stężenia domieszek na właściwości termiczne badanych polimerów. Dla każdej z badanych próbek wykonano co najmniej trzy cykle ogrzewania i ochładzania, aby mieć pewność, że uzyskane wyniki są powtarzalne. Program temperaturowy pomiarów był następujący:

1. Stabilizacja w temperaturze 25°C.
2. Ogrzewanie próbki z szybkością 5 lub 10 °C/min powyżej temperatury mięknienia.
3. Stabilizacja powyżej temperatury mięknienia polimeru przez 1 min.
4. Ochładzanie próbki z szybkością 5 lub 10 °C/min do zadanej temperatury.
5. Stabilizacja w zadanej temperaturze.
6. Powtórzenie kroków 2.-4.

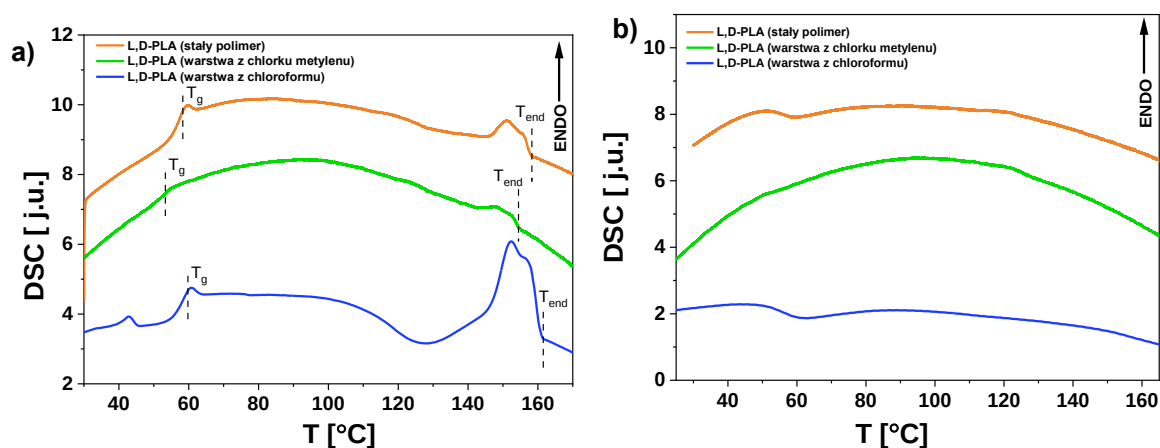
Wszystkie przedstawione w pracy wykresy DSC prezentują krzywe z pominięciem pierwszego ogrzewania. Ponieważ krzywe DSC były przesuwane wzdłuż osi Y w celu lepszej prezentacji wyników (z zachowaniem wartości względnych), oś Y (odpowiadającą przepływowi ciepła w [mW]) opisano w jednostkach umownych (DSC [j.u]). Przejścia szkliste zostały zaobserwowane podczas ogrzewania i ochładzania tylko dla kompozycji na bazie polimeru L,D-PLA.

Analiza krzywych DSC skupiła się na temperaturach kluczowych z punktu widzenia zastosowań wytworzonych materiałów, tj. T_g – temperatura odszklenia/zeszklenia, odpowiednio podczas ogrzewania/ochładzania oraz T_{end} – temperatura, w której kończy się proces mięknienia polimeru (Rys. 23a). Zeszklenie i odszklenie na krzywych DSC uwidacznia się w postaci uskoju, inaczej niż dla typowych przejść fazowych pierwszego rodzaju, którym towarzyszy występowanie anomalii. Temperatura T_{end} jest w przypadku badanych kompozytów bardziej użyteczna niż temperatura T_{onset} , traktowana, dla większości materiałów, jako temperatura przejścia fazowego. Temperatury charakterystyczne wyznaczone dla wszystkich wytworzonych kompozytów hybrydowych zebrano w tabeli 2, na końcu tego rozdziału.

6.1 Warstwy na bazie polimeru L,D-PLA

Dla niedomieszkowanego polimeru L,D-PLA w zależności od metody otrzymania warstwy, tj. poprzez rozpuszczenie w chloroformie lub chlorku metylenu, otrzymano nieznacznie różne krzywe DSC (Rys. 23). Dla porównania zaprezentowano także krzywe DSC zarejestrowane dla polimeru badanego w postaci stałej,

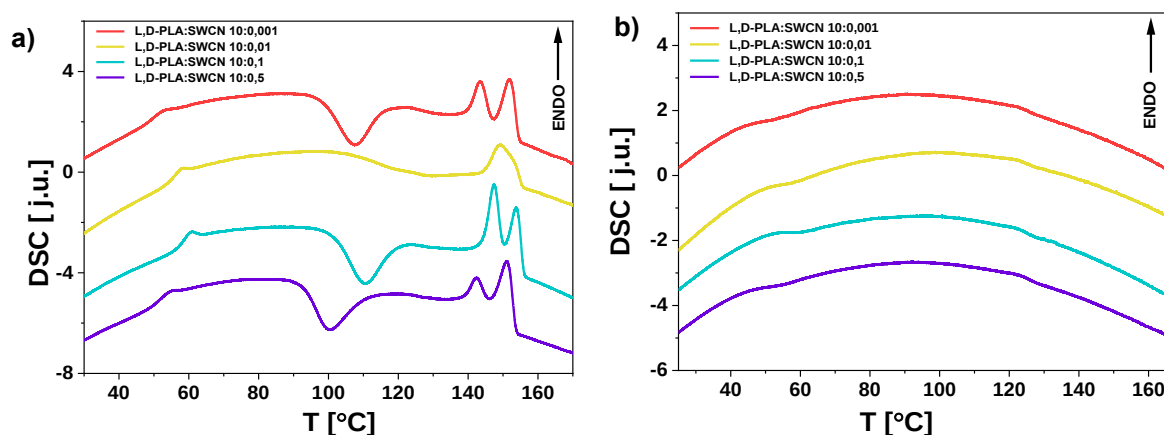
i widocznym jest, że są one bardzo podobne do tych zarejestrowanych dla warstwy otrzymanej poprzez rozpuszczenie L,D-PLA w chlorku metylenu. W przypadku warstwy powstałej po odparowaniu chloroformu, podczas ogrzewania widoczna jest egzotermiczna anomalia w zakresie temperatur 90°C-140°C (Rys. 23), która zgodnie z literaturą [106] związana jest z zimną krystalizacją polimeru. Pomimo tak wyraźnego niekorzystnego efektu zimnej krystalizacji zdecydowano się stosować chloroform podczas tworzenia kolejnych warstw hybrydowych, ponieważ podczas procesu sonifikacji chloroform odparowywał znacznie wolniej niż chlorek metylenu, ułatwiając zdyspergowanie nanorurek węglowych. Zgodnie z literaturą [83,107] anomalia zarejestrowana podczas ogrzewania L,D-PLA w ok. 150°C jest związana z mięknięciem polimeru, natomiast ok. 55°C (podczas ogrzewania i ochładzania) odpowiada przejściu szklistemu. Bazując na wynikach uzyskanych dla warstw L,D-PLA z domieszkami, zarówno opracowano procedurę otrzymywania warstw jak i wyznaczono stosunki wagowe polimer:domieszki, które zastosowano dla pozostałych badanych polimerów.



Rys. 23 Krzywe DSC dla warstw polimeru L,D-PLA w zależności od metody wytworzenia warstwy: ogrzewanie (a) i ochładzanie (b), zmiana temperatury 5°C/min.

6.1.1 Domieszka SWCN

Na rysunku 24 zaprezentowano krzywe DSC zarejestrowane podczas ogrzewania (Rys. 24a) oraz ochładzania (Rys. 24b) dla wytworzonych warstw polimeru L,D-PLA domieszkowanych nanorurkami węglowymi (SWCN) o różnych stężeniach.

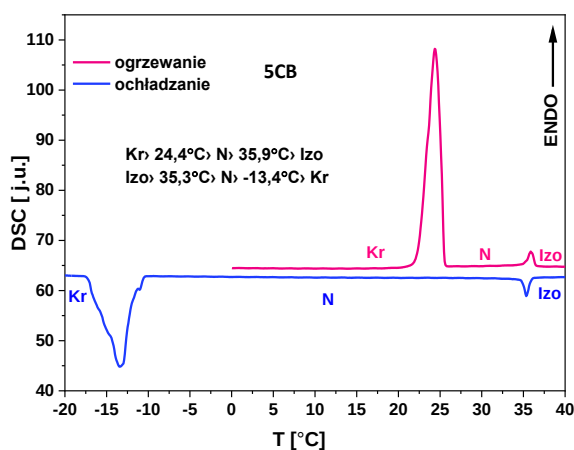


Rys. 24 Krzywe DSC dla warstw L,D-PLA domieszkowanych SWCN o różnych stężeniach: ogrzewanie (a) i ochładzanie (b), zmiana temperatury 5 °C/min.

Porównując krzywe DSC zarejestrowane dla polimeru niedomieszkowanego oraz domieszkowanego nanorurkami węglowymi o różnych stężeniach, zaobserwowano brak wpływu stężenia SWCN na charakter przejść fazowych polimeru L,D-PLA oraz na wartości temperatur zeszklenia i mięknienia L,D-PLA. Potencjalne zastosowanie warstwy kompozytowej jako elastycznej elektrody wymaga, aby faza amorficzna występowała w jak najszerszym zakresie temperatur. W przypadku polimeru L,D-PLA domieszkowanego nanorurkami węglowymi, szerokość fazy amorficznej się nie zmienia i temperatura zeszklenia nie przesunęła się poniżej 50°C, co czyni ten materiał hybrydowy obiecującym do zastosowań w opto-elektronice.

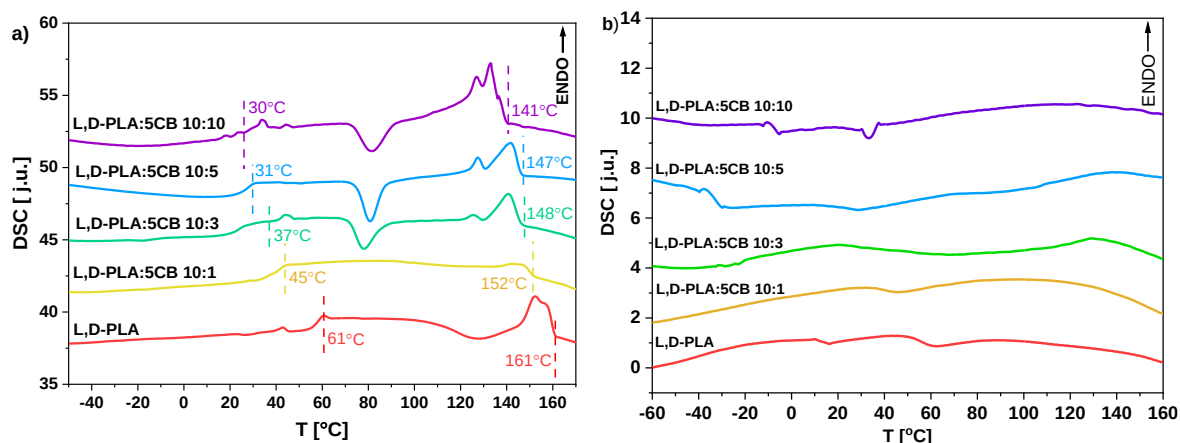
6.1.2 Domieszka 5CB

Krzywe DSC zarejestrowane dla ciekłego kryształu 5CB przedstawia rysunek 25, natomiast na rysunku 26 zaprezentowano krzywe DSC dla warstw polimeru L,D-PLA domieszkowanego ciekłym kryształem 5CB w różnych stężeniach wagowych.



Rys. 25 Krzywe DSC dla ciekłego kryształu 5CB uzyskane podczas ogrzewania i ochładzania, zmiana temperatury 5°C/min.

Na krzywych DSC, zarówno podczas ogrzewania jak i ochładzania, widoczne są dwie anomalie (Rys. 25). Największa anomalia, zarejestrowana dla ogrzewania w temperaturze 24,4°C, odpowiada topnieniu do nematycznej fazy ciekłokrystalicznej, natomiast mała anomalia w temperaturze 35,9°C jest punktem klarowania (przejście pomiędzy fazą nematyczną a cieczą izotropową). Podczas ochładzania faza ciekłokrystaliczna pojawia się w temperaturze 35,3°C (mała anomalia), natomiast krystalizacja występuje dopiero w -13,4°C (duża anomalia). Zatem nematyczna faza ciekłokrystaliczna podczas ochładzania jest bardzo szeroka, ok. 49°C.

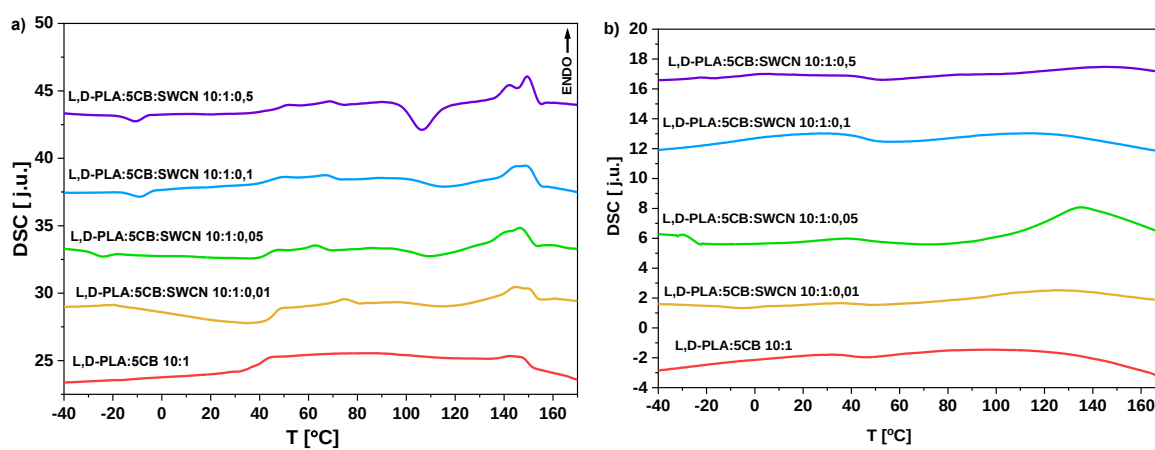


Rys. 26 Krzywe DSC dla warstw polimeru L,D-PLA domieszkowanych ciekłym kryształem 5CB: ogrzewanie (a) i ochładzanie (b), zmiana temperatury 5°C/min.

Analiza krzywych DSC zaprezentowanych na rysunku 26 wykazuje, że wraz ze wzrostem udziału 5CB w kompozycji hybrydowym na bazie L,D-PLA temperatury T_g oraz T_{end} przesuwają się w kierunku niższych wartości, co nie jest pożądanym efektem. Jednak dla najmniejszej wartości stężenia ciekłego kryształu, tj. L,D-PLA:5CB 10:1, temperatura T_g kompozytu hybrydowego jest dostatecznie wysoka (45°C), aby wytworzona warstwa hybrydowa charakteryzowała się wystarczająco szerokim zakresem fazy amorficznej. Z kolei dla dużego stężenia 5CB w materiale hybrydowym (L,D-PLA:5CB, 10:10), widoczne są anomalie w temperaturach zbliżonych do anomalii zarejestrowanych dla 5CB (25°C i 36°C), a nie występujące dla L,D-PLA. Z punktu widzenia zastosowań obniżanie temperatury odszklania jest niekorzystne. Dlatego też, po analizie otrzymanych wyników badań DSC, zdecydowano zastosować domieszkę 5CB do polimeru w stosunku wagowym 1:10 we wszystkich wytwarzanych warstwach trójskładnikowych.

6.1.3 Domieszka 5CB oraz SWCN

Krzywe DSC zarejestrowane dla kompozytów hybrydowych trójskładnikowych na bazie polimeru L,D-PLA, o ustalonym stężeniu ciekłego kryształu L,D-PLA:5CB 10:1 oraz różnym udziale nanorurek węglowych SWCN przedstawiono na rysunku 27. W przypadku domieszki SWCN do dwuskładnikowej warstwy L,D-PLA:5CB 10:1, niezależnie od zastosowanego stężenia nanorurek węglowych, nie zaobserwowano istotnych przesunięć temperatur przejść fazowych. Oznacza to, że domieszka nanorurek węglowych w stosowanych stężeniach nie wpływa na właściwości termiczne kompozytów (niezmienny diagram fazowy), w przeciwieństwie do omawianej wyżej domieszki ciekłego kryształu 5CB.



Rys. 27 Krzywe DSC dla warstw na bazie polimeru L,D-PLA domieszkowanego ciekłym kryształem 5CB oraz SWCN: ogrzewanie (a) i ochładzanie (b), zmiana temperatury 5 °C/min.

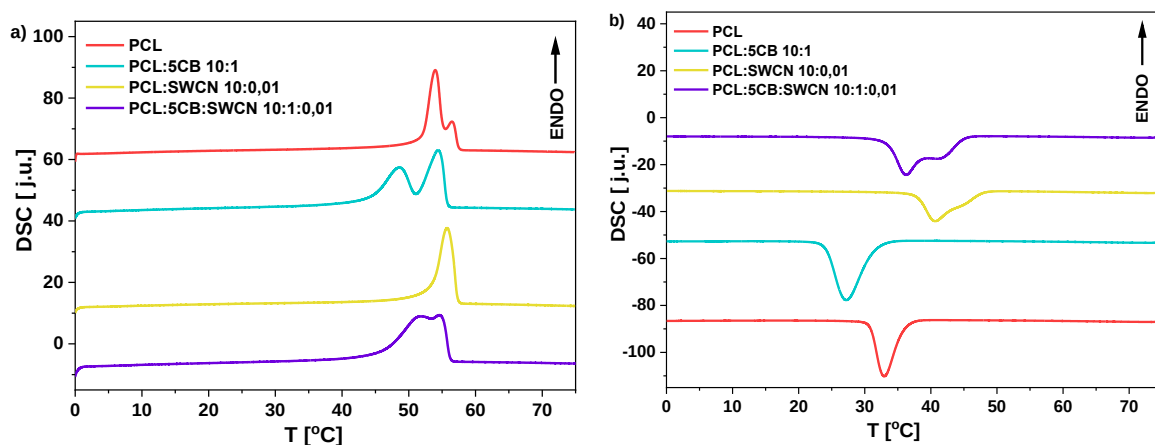
Podsumowując wpływ domieszek ciekłego kryształu 5CB i/lub jednościennych nanorurek węglowych SWCN na właściwości termiczne L,D-PLA (charakter krzywych DSC i temperatury przejść fazowych), można stwierdzić że za przesunięcie temperatury zeszklenia T_g jest odpowiedzialna domieszka ciekłego kryształu 5CB, natomiast domieszka SWCN nie wpływa ani na charakter ani na temperatury przejść fazowych polimeru L,D-PLA (Tabela 1). W związku z tym oraz wcześniejszą obserwacją, że dla stężenia 10:0,01 polimeru do SWCN otrzymano częściowo transparentną warstwę, zdecydowano się na wytwarzanie warstw hybrydowych na bazie pozostałych polimerów przy takim stosunku.

Tabela 1 Wpływ stężenia dodatków: 5CB oraz SWCN na temperatury T_g oraz T_{end} L,D-PLA podczas procesu ochładzania.

Kompozyt	Ochładzanie	
	T_g [°C]	T_{end} [°C]
L,D-PLA	60	158
L,D-PLA (z chlorku metylenu)	55	154
L,D-PLA (z chloroformu)	61	161
L,D-PLA:5CB 10:1	45	152
L,D-PLA:5CB 10:3	37	148
L,D-PLA:5CB 10:5	31	147
L,D-PLA:5CB 10:10	30	141
L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,01	52	155
L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,05	48	154
L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,1	50	155
L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,1	50	155
L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5	53	155
L,D-PLA:SWCN 10:0,001	53	155
L,D-PLA:SWCN 10:0,01	59	155
L,D-PLA:SWCN 10:0,1	61	156
L,D-PLA:SWCN 10:0,5	55	154
Szybkość zmiany temperatury: 5°C/min.		

6.2 Warstwy na bazie polimeru PCL

Materiały hybrydowe dwu- i trójskładnikowe na bazie polimeru PCL zostały przygotowane w oparciu o proporcje opracowane podczas badań materiałów wytworzonych na bazie polimeru L,D-PLA, a zarejestrowane dla nich krzywe DSC zaprezentowane są na rysunku 28.

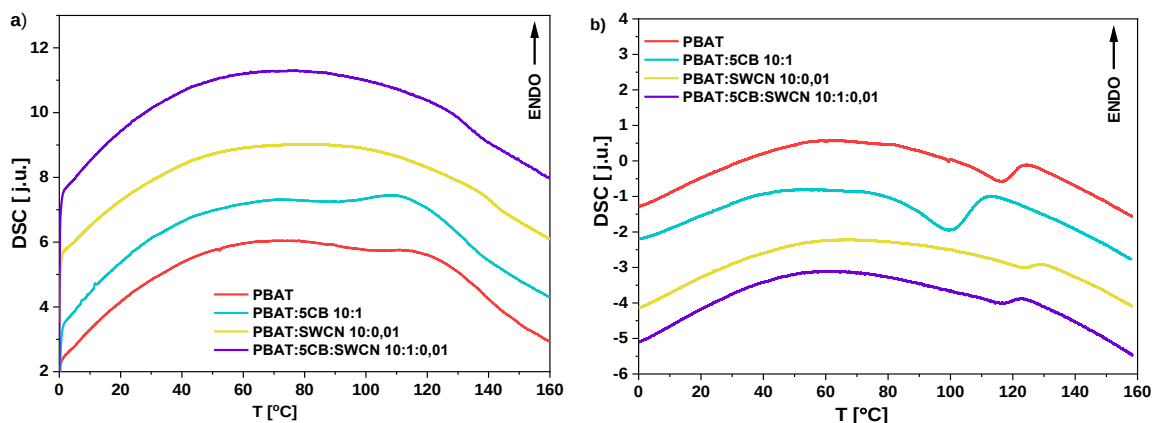


Rys. 28 Krzywe DSC dla kompozytów na bazie polimeru PCL: ogrzewanie (a) i ochładzanie (b), zmiana temperatury 10 °C/min.

Na krzywych DSC podczas ogrzewania próbki w temperaturze ok. 60°C widoczne są dwie, nachodzące na siebie, anomalie (Rys. 28a), przy czym dla krzywej zarejestrowanej dla dwuskładnikowego materiału hybrydowego PCL:SWCN, widoczna jest tylko jedna anomalia. Obserwowane anomalie odpowiadają za proces mięknięcia polimeru [108]. Podczas ochładzania pojedyncza anomalia jest widoczna dla polimeru PCL oraz kompozytu dwuskładnikowego PCL:5CB, natomiast dla wytworzonych kompozytów dwu- i trójskładnikowych z domieszką SWCN (PCL:SWCN i PCL:5CB:SWCN) obserwowana anomalia jest podwójna (Rys. 28b). Zaobserwowano, iż domieszki 5CB i SWCN nie wpływają znacząco na zmianę właściwości termicznych polimeru zarówno w kompozytach dwu- jak i trójskładnikowych, jednak obserwuje się przesuwanie temperatur przejść fazowych, w szczególności podczas ochładzania kompozytów. Domieszka SWCN przesuwa charakterystyczne temperatury obserwowane w kompozytach na bazie PCL w kierunku wyższych temperatur, natomiast domieszka 5CB w kierunku niższych.

6.3 Warstwy na bazie polimeru PBAT

Podobnie jak w przypadku warstw na bazie polimeru PCL, materiały hybrydowe dwu- i trójskładnikowe na bazie polimeru PBAT zostały przygotowane w oparciu o proporcje opracowane podczas badań materiałów wytworzonych na bazie polimeru L,D-PLA. Rysunek 29 przedstawia krzywe DSC zarejestrowane dla materiałów przygotowanych na bazie polimeru PBAT.



Rys. 29 Krzywe DSC dla kompozytów na bazie polimeru PBAT: ogrzewanie (a) i ochładzanie (b), zmiana temperatury 10°C/min.

Szeroka anomalia, widoczna dla wszystkich badanych kompozytów na bazie PBAT podczas ogrzewania, w temperaturze ok. 110°C, jest związana z procesem mięknięcia materiału [109]. Podobnie jak w przypadku PCL, domieszki 5CB i SWCN nie modyfikują znacząco właściwości termicznych polimeru PBAT, jednak domieszka 5CB w niewielkim stopniu obniża temperaturę przejścia fazowego podczas ogrzewania (Rys. 29a), natomiast domieszka SWCN nieznacznie zwiększa temperaturę mięknięcia (w szczególności dobrze jest to widoczne na rysunku 29b, gdzie obserwujemy proces odwrotny do mięknięcia). Z kolei dla materiału trójskładnikowego PBAT:5CB:SWCN temperatura T_g jest niemal identyczna jak dla polimeru PBAT niedomieszkowanego (Rys. 29b).

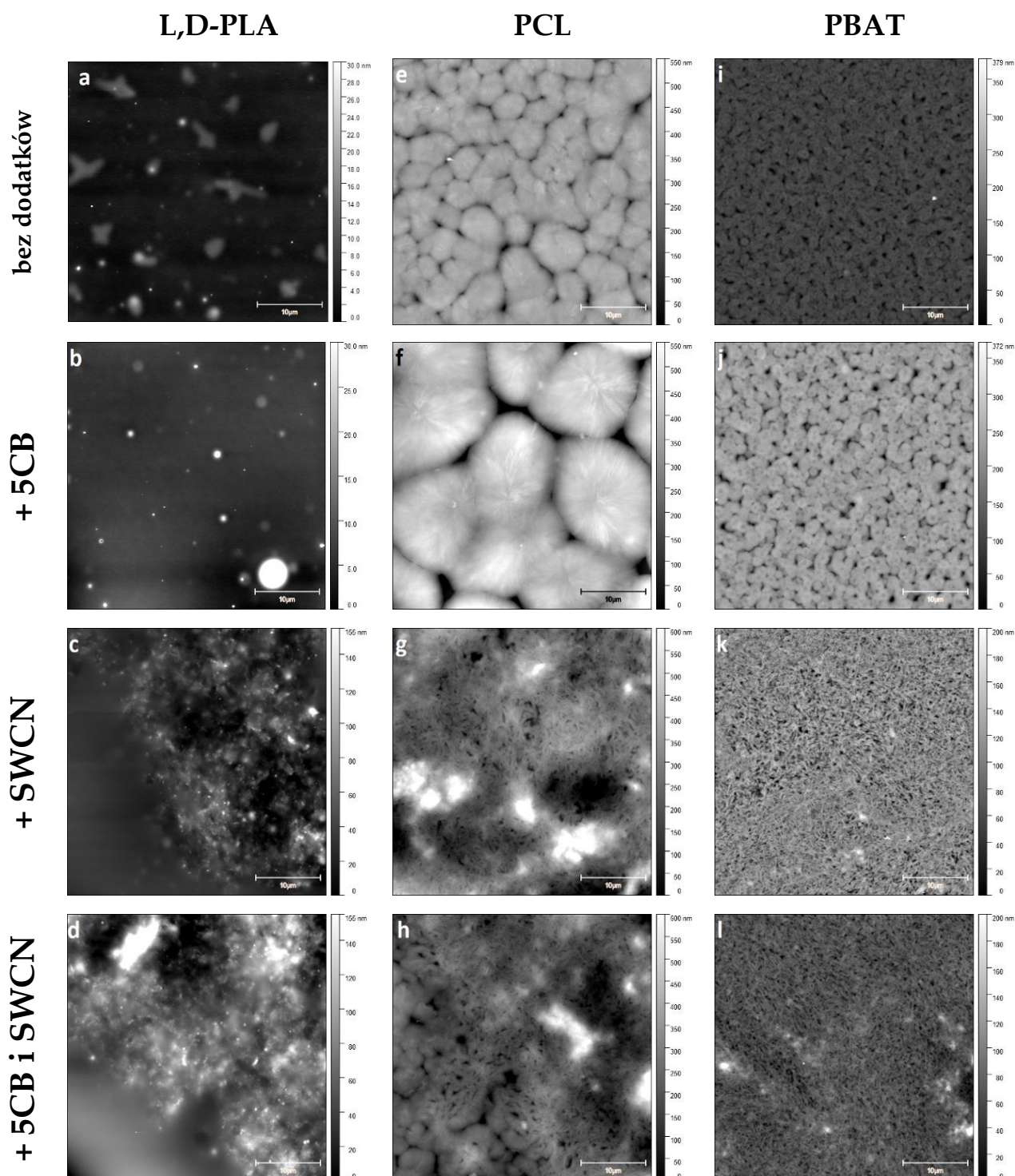
Podsumowując, właściwości termiczne wszystkich wytworzonych kompozytów hybrydowych praktycznie nie zmieniają się w stosunku do polimerów niedomieszkowanych (Tabela 2). Jedynie zastosowanie dużych stężeń ciekłego kryształu 5CB (10:10) powoduje pojawienie się dodatkowych przejść fazowych. Domieszka 5CB obniża również temperatury odszklania/zeszklenia i mięknięcia polimeru, natomiast domieszka SWCN ma niewielki wpływ na temperatury przejść fazowych i zależy od rodzaju domieszkowanego polimeru.

Tabela 2 Temperatury przejść fazowych oraz odpowiadające im zmiany entalpi w badanych warstwach kompozytowych wyznaczone metodą DSC.

Kompozyt	ogrzewanie		ochładzanie	
	$T_g[^\circ\text{C}] (\Delta C_p [\frac{J}{g \cdot ^\circ\text{C}}])$	$T_{onset}[^\circ\text{C}] (\Delta H [\frac{J}{g}])$	$T_g[^\circ\text{C}] (\Delta C_p [\frac{J}{g \cdot ^\circ\text{C}}])$	$T_{onset}[^\circ\text{C}] (\Delta H [\frac{J}{g}])$
L,D-PLA	41,16 (0,35)	137,04 (8,85)	42,45 (0,26)	---
PCL	---	52,69 (61,50)	---	35,80 (-68,104)
PBAT	---	---	119,82 (0,54)	---
L,D-PLA:5CB 10:1	36,95 (0,29)	135,23 (5,15)	36,88 (0,25)	---
PCL:5CB 10:1	---	44,98 (63,21)	---	31,42 (-64,490)
PBAT:5CB 10:1	---	---	105,38 (0,76)	---
L,D-PLA:SWCN 10:0,01	52,41 (0,38)	140,96 (12,12)	48,42 (0,34)	---
PCL:SWCN 10:0,01	---	53,51 (64,06)	---	45,47 (-63,175)
PBAT:SWCN 10:0,01	---	---	126,14 (0,30)	---
L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,01	34,84 (0,28)	132,48 (10,95)	31,45(0,31)	---
PCL:5CB:SWCN 10:1:0,01	---	46,25 (62,06)	---	40,24 (-61,151)
PBAT:5CB:SWCN 10:1:0,01	---	---	119,72 (0,24)	---
Szybkość zmiany temperatury: 10°C/min.				

7 Obrazowanie metodą AFM

Metodą mikroskopii sił atomowych określono wpływ domieszek SWCN i 5CB na topografię warstw wytworzonych na bazie biodegradowalnych polimerów. Zarejestrowane obrazy AFM dla wszystkich badanych polimerów oraz dwu- i trójskładnikowych warstw hybrydowych zaprezentowano na rysunku 30. Prezentowane obrazy AFM poddano obróbce przy pomocy programu Gwyddion [110].



Rys. 30 Obrazy AFM dla warstw polimerowych oraz kompozytów dwu- i trójskładnikowych.

Dla zarejestrowanych obrazów AFM wyznaczono dwa parametry chropowatości powierzchni: S_a - średnie arytmetyczne odchylenie chropowatości i S_q - średnie kwadratowe odchylenie chropowatości powierzchni, które są zdefiniowane następująco [111]:

$$S_a = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} |z(x_k, y_l)|, \quad (16)$$

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} |z(x_k, y_l)|^2}, \quad (17)$$

gdzie M i N są całkowitymi liczbami pikseli w analizowanym obrazie, odpowiednio w kierunku x i y , k i l są współrzędnymi danego piksela, $z(x_k, y_l)$ jest wysokością powierzchni w danym punkcie. Parametry chropowatości powierzchni S_a i S_q zostały obliczone dla wybranego, reprezentatywnego fragmentu obrazu o rozmiarze $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ ($400 \mu\text{m}^2$). Otrzymane parametry dla wszystkich wytworzonych warstw są zaprezentowane w tabeli 3.

Tabela 3 Parametry powierzchniowe wytworzonych warstw.

Warstwa w/w	Parametry powierzchni	
	S_a [nm]	S_q [nm]
L,D-PLA	1,27	2,12
PCL	31,26	43,78
PBAT	12,74	17,28
L,D-PLA:5CB 10:1	0,80	1,44
PCL:5CB 10:1	84,20	109,40
PBAT:5CB 10:1	25,13	35,59
L,D-PLA:SWCN 10:0,01	13,79	18,63
PCL:SWCN 10:0,01	56,38	75,13
PBAT:SWCN 10:0,01	16,97	22,09
L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,01	21,56	28,18
PCL:5CB:SWCN 10:1:0,01	42,70	55,39
PBAT:5CB:SWCN 10:1:0,01	11,29	14,91

7.1 Warstwy na bazie polimeru L,D-PLA

Powierzchnię warstwy niedomieszkowanego polimeru L,D-PLA można przyjąć za gładką i ciągłą z pewnymi nieregularnymi wzniesieniami o wysokości do 30nm (Rys. 30a). Domieszka 5CB (10:1) zmienia topografię powierzchni poprzez powiększenie struktur i ich względnej wysokości (Rys. 30b), jednak nie zmienia ogólnego wyglądu warstwy, podczas gdy wpływ SWCN na wygląd powierzchni jest wyraźnie zauważalny (Rys. 30c). Warstwa na bazie L,D-PLA z domieszką 5CB tworzy gładką warstwę (Rys. 30b), parametr $S_q = 1,44\text{nm}$, podczas gdy dla warstwy L,D-PLA:SWCN parametr $S_q = 18,63\text{nm}$ (Rys. 30c). Kompozyt trójskładnikowy L,D-PLA:5CB:SWCN charakteryzuje się najwyższą wartością S_q równą 28,18nm (Rys. 30d). Polimer L,D-PLA domieszkowany 5CB wykazuje nieznacznie mniejszą wartość parametru S_q niż w przypadku warstwy opartej na niedomieszkowanym polimerze (odpowiednio 1,44nm i 2,12nm).

7.2 Warstwy na bazie polimeru PCL

Na powierzchni warstwy polimeru PCL dają się zaobserwować regularne „kopce”, jeden koło drugiego (Rys. 30e). Podobnie jak dla polimeru L,D-PLA, domieszka 5CB (10:1) zmienia obraz topografii powierzchni poprzez powiększenie struktur i ich względnej wysokości (Rys. 30f), natomiast nie zmienia ogólnego charakteru warstwy. Również i w tym przypadku wpływ SWCN na wygląd powierzchni wytworzonej warstwy na bazie PCL jest wyraźny (Rys. 30g). Obserwowane jest także zjawisko powlekania nanorurek węglowych polimerem PCL utrudniając im bezpośredni kontakt ze sobą. W przypadku warstwy trójskładnikowej PCL:5CB:SWCN morfologia powierzchni jest podobna do wytworzonej warstwy dwuskładnikowej z nanorurkami węglowymi PCL:SWCN. Warstwy otrzymane dla polimeru PCL oraz jego kompozytów wykazują nieco inne zachowanie (Tabela 3) niż warstwy oparte na pozostałych dwóch polimerach. Prawdopodobnie jest to związane z różną mieszalnością polimerów z domieszkami.

7.3 Warstwy na bazie polimeru PBAT

W przypadku analizy powierzchni warstwy polimeru PBAT zauważa się nieuporządkowane, owalne struktury (Rys. 30i). Podobnie jak dla omawianych wyżej dwóch polimerów, również dla warstw na bazie polimeru PBAT domieszka 5CB (10:1) prowadzi do powiększenia struktur i ich wysokości względem warstwy polimeru niedomieszkowanego, nie zmieniając przy tym ogólnego charakteru warstwy (Rys. 30j), natomiast wpływ SWCN na wygląd powierzchni jest wyraźny (Rys. 30k).

Oba polimery PCL oraz PBAT powlekają nanorurki węglowe, przy czym dla polimeru PCL zjawisko to jest lepiej widoczne (porównanie Rys. 30g i Rys. 30k), natomiast prawdopodobnym jest, że polimer L,D-PLA nie pokrywa w sposób znaczący nanorurek węglowych (Rys. 30c). Na rysunku 30c można zaobserwować proste struktury o długości $1\mu\text{m}$, które pochodzą od nanorurek węglowych.

Zatem o wiele łatwiejsze jest utworzenie sieci nakładających się na siebie nanorurek węglowych, przy jednoczesnym unieruchomieniu ich w matrycy polimeru L,D-PLA, niż w polimerach PCL i PBAT, gdzie kontakt pomiędzy nanorurkami węglowymi jest utrudniony.

Podsumowując, wykonane badania AFM wykazały, że każdy z badanych polimerów wykazuje inną morfologię powierzchni, dodatkowo zależną od rodzaju stosowanych domieszek. Nie zaobserwowano znaczących różnic pomiędzy warstwami dwuskładnikowymi z domieszką SWCN a trójskładnikowymi (z SWCN i 5CB). Parametr S_q wyraża średnie kwadratowe odchylenie chropowatości powierzchni, zatem można założyć, że wytworzone warstwy z domieszką 5CB nie zmieniają chropowatości powierzchni ponieważ rząd wielkości S_q nie zmienia się (z wyjątkiem warstw na bazie polimeru PCL). Z kolei domieszka SWCN powoduje wzrost S_q o jeden rząd wielkości, zatem SWCN zwiększają chropowatość powierzchni warstw kompozytowych zarówno w warstwach z dodatkiem oraz bez dodatku 5CB.

8 Spektroskopia dielektryczna w domenie częstotliwości

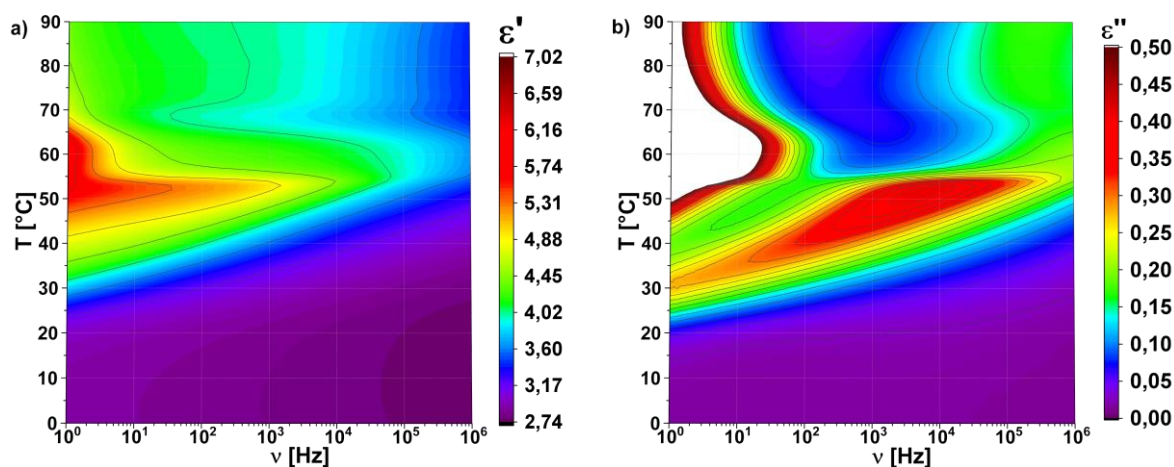
Polimery L,D-PLA, PCL, PBAT oraz ciekły kryształ 5CB są typowymi dielektrykami, nieprzewodzącymi prądu elektrycznego, natomiast jednościenne nanorurki węglowe są materiałem przewodzącym. Jak wcześniej wspomniano (rozdział: 4.8 Spektroskopia dielektryczna) metodą spektroskopii dielektrycznej nie jest możliwe prowadzenie badań materiałów wykazujących przewodnictwo elektryczne. Z tego powodu badania metodą spektroskopii dielektrycznej ograniczają się głównie do badań warstw hybrydowych bez domieszki SWCN. Należy jednak zaznaczyć, że w przypadku warstw na bazie PBAT domieszka SWCN nie powodowała niestabilności, materiały pozostawały dielektrykami i możliwe było prowadzenie pomiarów. Natomiast w przypadku polimerów L,D-PLA oraz PCL domieszkowanie nawet niewielką ilością SWCN czyniło warstwę przewodzącą.

8.1 Warstwy na bazie polimeru L,D-PLA

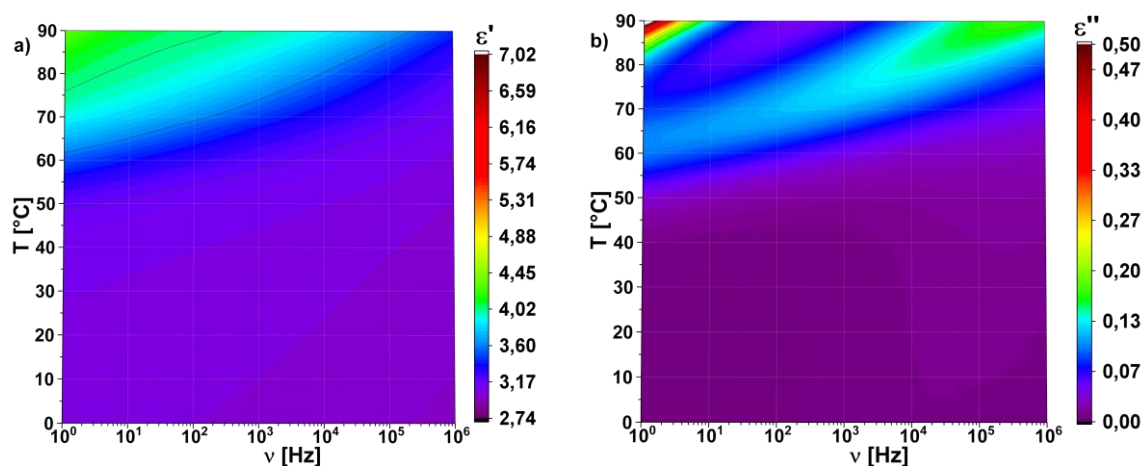
8.1.1 Warstwa L,D-PLA

Mapy prezentujące wartości dyspersji oraz absorpcji dielektrycznej dla warstwy polimeru L,D-PLA podczas ogrzewania do temperatury 90°C, a następnie podczas ochładzania do temperatury 0°C są przedstawione odpowiednio na rysunku 31 i 32. W temperaturze 55°C, podczas ogrzewania, widoczna jest nagła zmiana wartości parametrów dielektrycznych, co związane jest z przekroczeniem temperatury odszklania T_g . Powyżej tej temperatury zachodzi zimna krystalizacja polimeru zmieniając jego właściwości fizyczne, co znajduje swoje odzwierciedlenie w zupełnie odmiennych wynikach otrzymanych podczas ochładzania. Z kolei wyniki otrzymane podczas ogrzewania i ochładzania dla warstwy ogrzewanej do temperatury niższej niż T_g są identyczne i pokrywają się z tymi zaprezentowanymi na rysunku 31. Widma dielektryczne dla warstwy polimeru L,D-PLA w wybranych temperaturach podczas ogrzewania oraz ochładzania są przedstawione odpowiednio na rysunku 33 i 34, natomiast zdjęcia warstw (amorficznej oraz skryształizowanej) dla polimeru L,D-PLA na rysunku 35. Dodatkowo, na rysunku 33 zaznaczono występujące w polimerze L,D-PLA procesy. Są to odpowiednio proces β w niższych temperaturach oraz proces α w wyższych [112]. Proces α odpowiada za lokalne mikro ruchy Browna głównych łańcuchów polimerowych, natomiast proces β za ruchy segmentów bocznych łańcuchów polimerowych. Proces β charakteryzuje się mniejszym inkrementem dielektrycznym oraz słabszą zależnością relaksacji od temperatury niż proces α (maksimum w widmie częstotliwości odpowiadające procesowi β zmienia swoje położenie w zależności od temperatury wolniej niż maksimum odpowiadające procesowi α). Podczas ogrzewania, proces β występuje w temperaturach poniżej 20°C, natomiast powyżej 30°C wyraźny jest proces α , który ulega osłabieniu powyżej 55°C w wyniku zimnej krystalizacji. Z kolei podczas ochładzania próbki proces α przesuwają się w kierunku niższych częstotliwości wraz

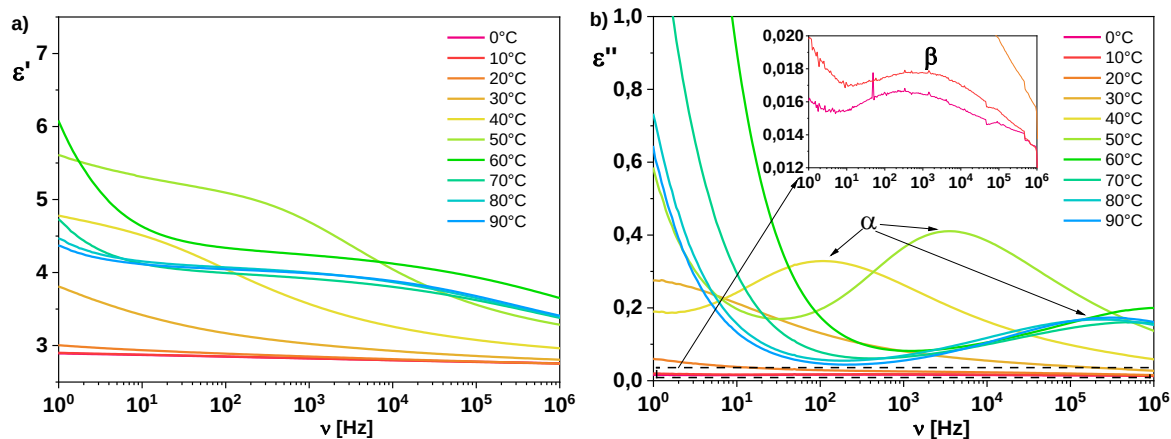
z obniżaniem temperatury, aż zanika w okolicy 50°C, kiedy widoczny staje się proces β .



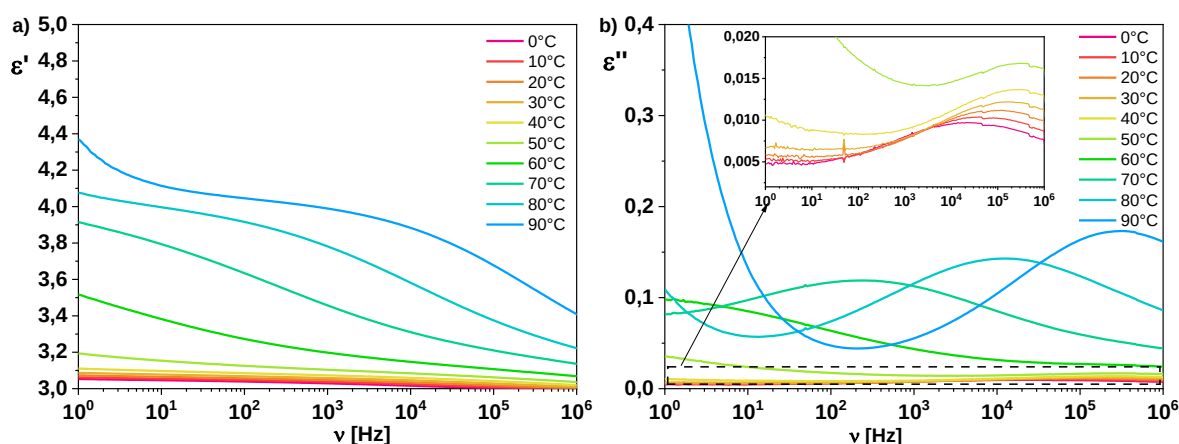
Rys. 31 Mapy dyspersji (a) oraz absorpcji (b) dielektrycznej dla warstwy polimeru L,D-PLA podczas ogrzewania.



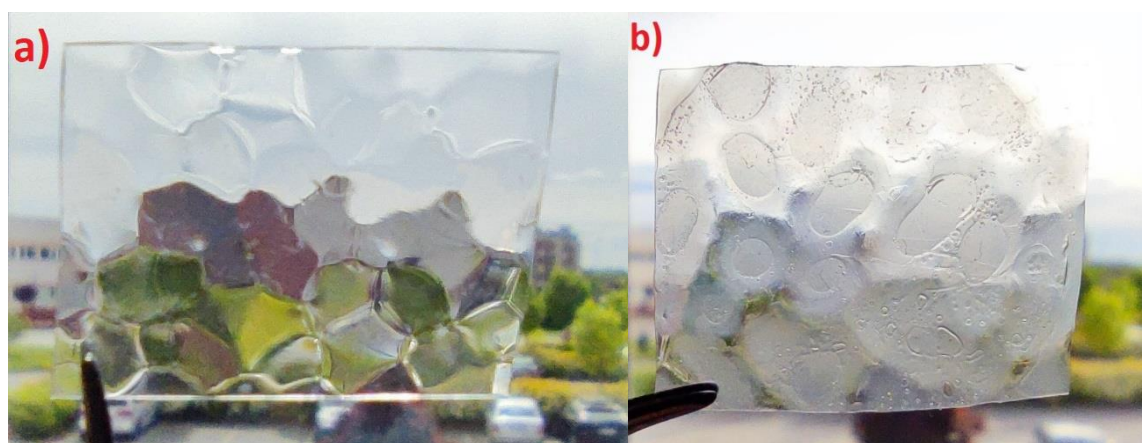
Rys. 32 Mapy dyspersji (a) oraz absorpcji (b) dielektrycznej dla warstwy polimeru L,D-PLA podczas ochładzania.



Rys. 33 Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna polimeru L,D-PLA dla kilku wybranych temperatur podczas ogrzewania.



Rys. 34 Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna polimeru L,D-PLA dla kilku wybranych temperatur podczas ochładzania.

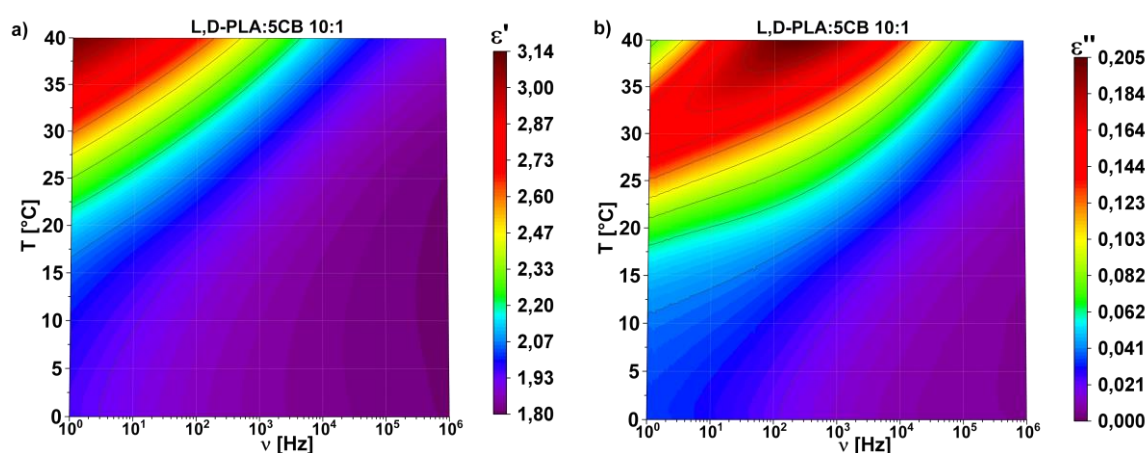


Rys. 35 Fragment amorficznej warstwy L,D-PLA (a) oraz warstwy częściowo skryształizowanej (b).

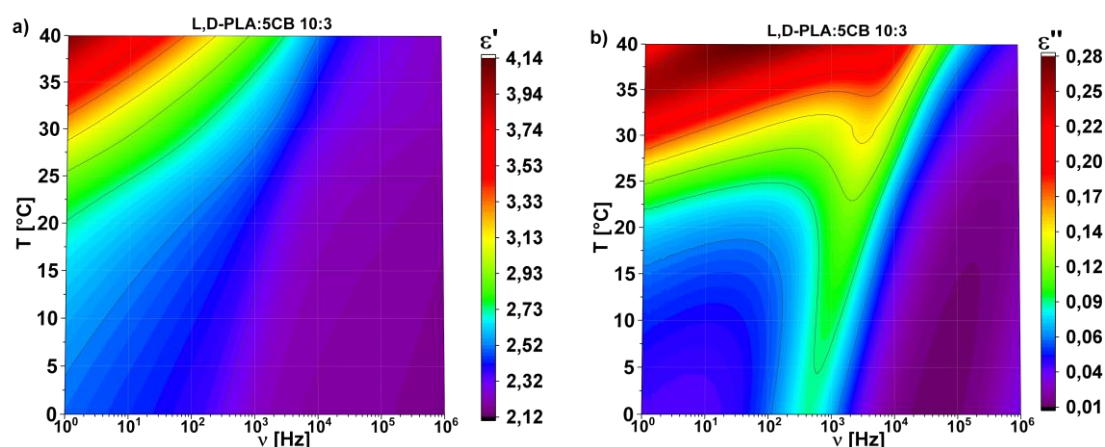
8.1.2 Warstwa L,D-PLA z domieszką 5CB

W oparciu o wyniki badań dielektrycznych oraz kalorymetrii różnicowej dla polimeru L,D-PLA, zdecydowano się ograniczyć badania dielektryczne kompozytu L,D-PLA:5CB w funkcji temperatury do zakresu temperatur poniżej T_g . Mapy dla wytworzonych kompozytów L,D-PLA:5CB, o różnej zawartości ciekłego kryształu 5CB, otrzymane podczas ogrzewania przedstawiono na rysunkach 36-39, a na rysunkach 40 i 41 dla ciekłego kryształu 5CB, odpowiednio dla ogrzewania i ochładzania. Widocznym jest, że w temperaturach odpowiadających przejściom fazowym w polimerze L,D-PLA i ciekłym kryształ 5CB następuje znaczące zmiany dyspersji i absorpcji dielektrycznej, widoczne także w kompozycie L,D-PLA:5CB. Obserwowane uskoki na rysunkach 40, 41 oraz 42b odpowiadają przejściom fazowym w ciekłym kryształ 5CB, zarejestrowanym metodą DSC (Rys. 25), ponieważ ciekły kryształ 5CB w tym zakresie temperatur występuje w fazie krystalicznej, nematycznej i izotropowej.

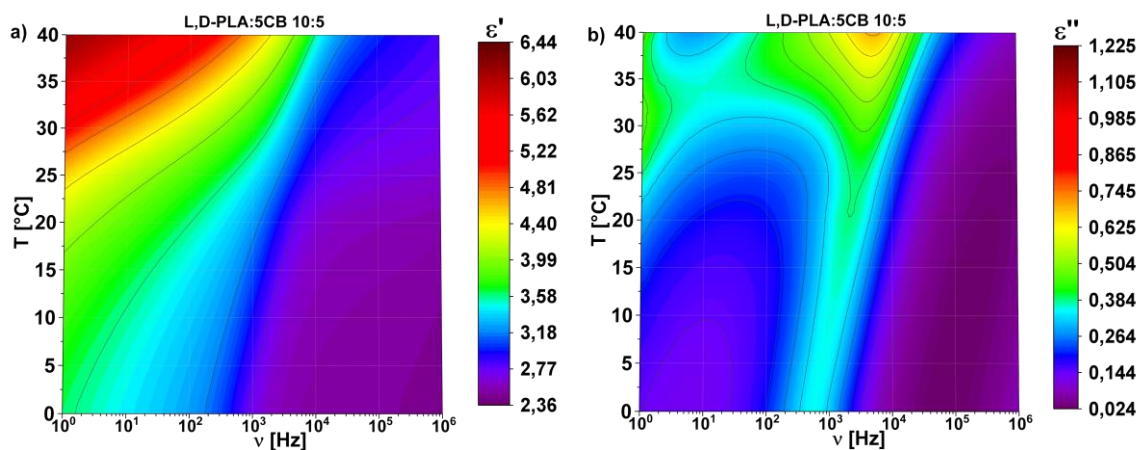
Dyspersja dielektryczna dla kompozytu L,D-PLA:5CB o najmniejszym stężeniu 5CB 10:1 jest mniejsza niż dla warstwy polimeru L,D-PLA niedomieszkowanego (Rys. 42a, Rys. 43a), jednak bez istotnych zmian na mapach dielektrycznych (Rys. 31, Rys. 36). Dopiero dla kompozytu L,D-PLA:5CB o stężeniu 10:3, odpowiedź dielektryczna wzrasta oraz pojawia się nowy silnie asymetryczny proces, który wraz ze zwiększaniem udziału domieszki 5CB przesuwa się w kierunku niższych częstotliwości (Rys. 43b), a wraz ze wzrostem temperatury przesuwa się w kierunku wyższych częstotliwości, bez względu na zawartość 5CB w kompozycie na bazie L,D-PLA (Rys. 37b, Rys. 38b, Rys. 39b). Obserwowana asymetria procesu jest prawdopodobnie związana z nakładaniem się zjawisk strukturalnych polimerowych ze zjawiskami występującymi w ciekłym kryształach 5CB wraz z zmianą temperatury i może być wynikiem rozproszenia molekularnego w matrycy polimerowej. Wiadomo, że w 5CB, w fazie nematycznej oraz izotropowej występuje proces pochodzący od reorientacji molekuł wokół krótkiej osi (o częstości relaksacji ok. 5 MHz) [113]. Jednak w ramach niniejszej pracy pomiary prowadzono do częstości 1 MHz, zatem cały proces nie jest widoczny tylko jego zbocze (Rys. 43b).



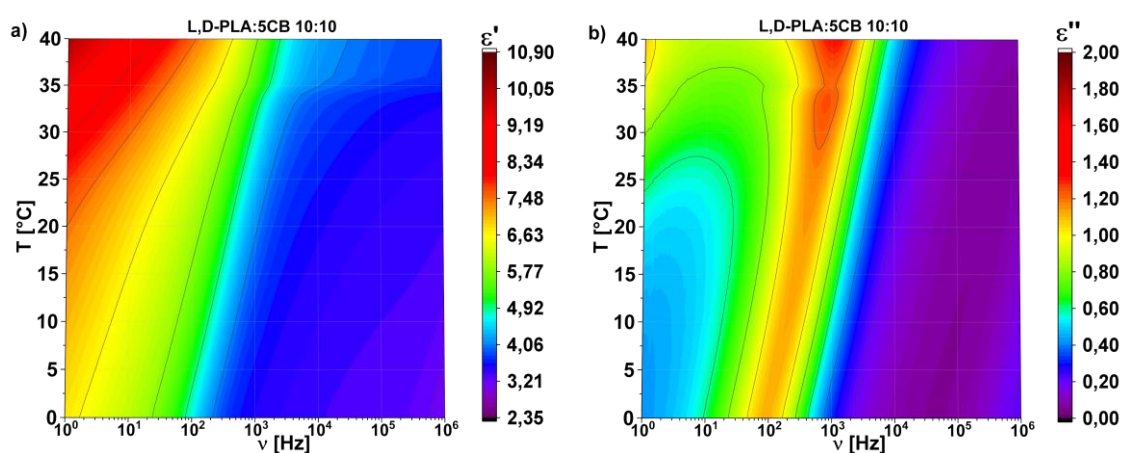
Rys. 36 Mapy dyspersji (a) i absorpcji (b) dielektrycznej dla kompozytu L,D-PLA:5CB 10:1.



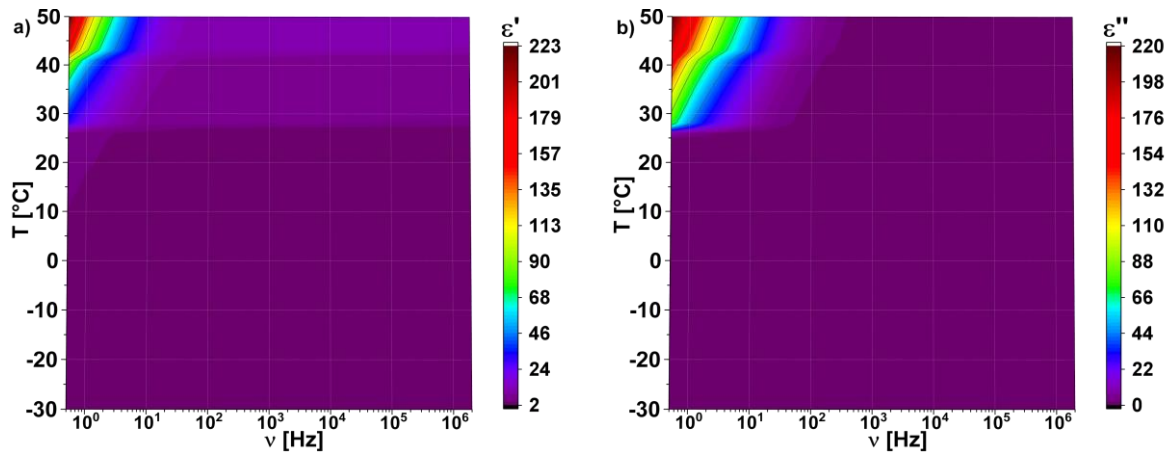
Rys. 37 Mapy dyspersji (a) i absorpcji (b) dielektrycznej dla kompozytu L,D-PLA:5CB 10:3.



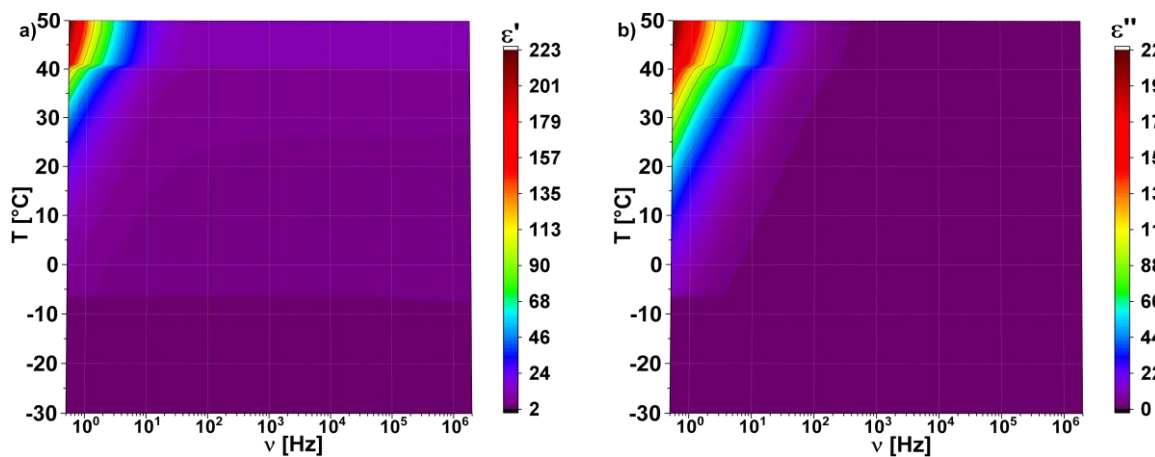
Rys. 38 Mapy dyspersji (a) i absorpcji (b) dielektrycznej dla kompozytu L,D-PLA:5CB 10:5.



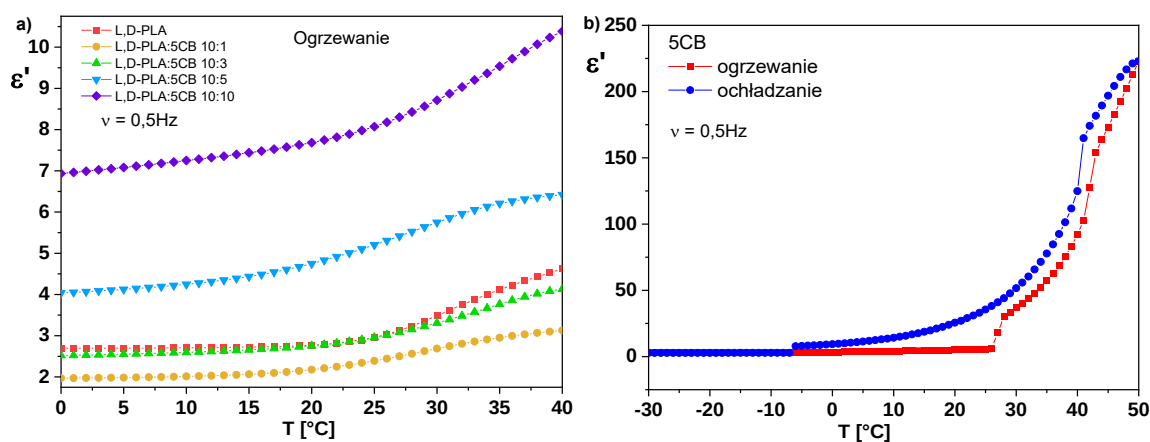
Rys. 39 Mapy dyspersji (a) i absorpcji (b) dielektrycznej dla kompozytu L,D-PLA:5CB 10:10.



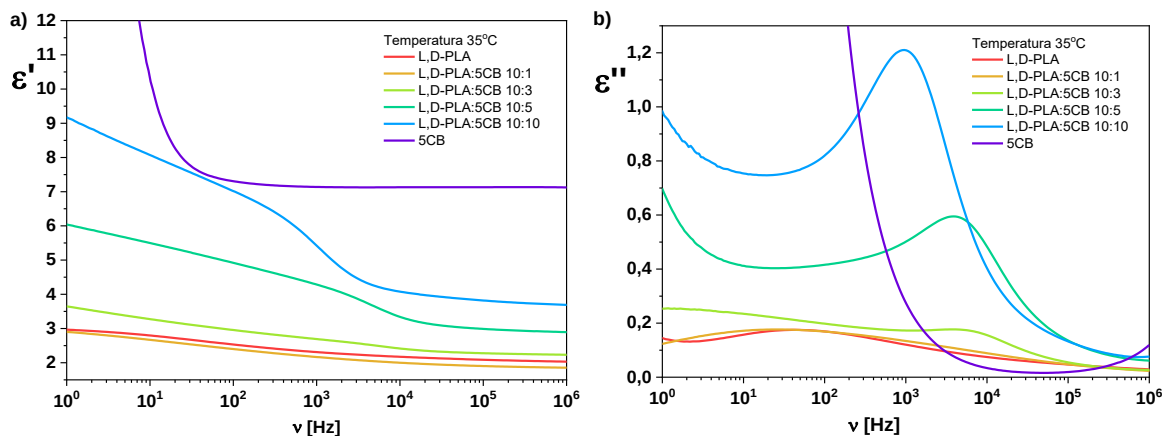
Rys. 40 Mapy dyspersji (a) i absorpcji (b) dielektrycznej dla 5CB podczas ogrzewania.



Rys. 41 Mapy dyspersji (a) i absorpcji (b) dielektrycznej dla 5CB podczas ochładzania.



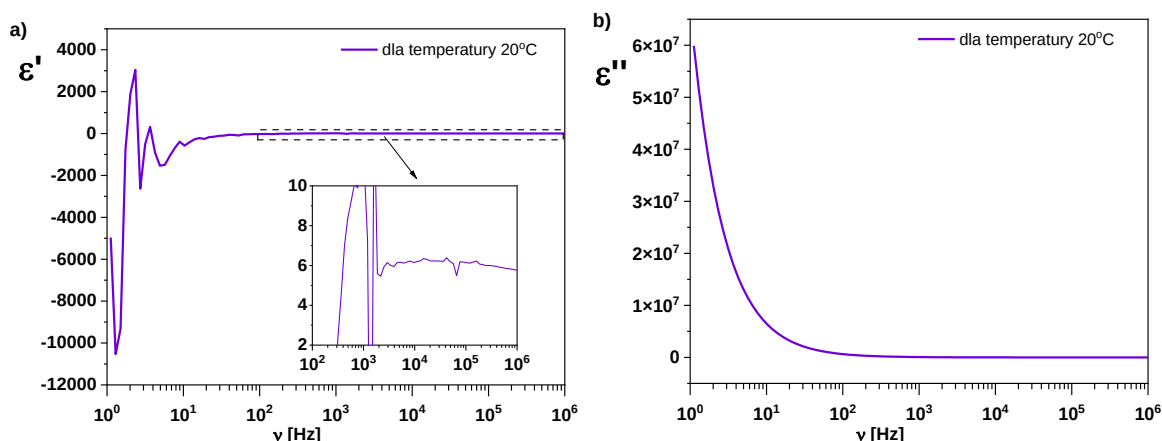
Rys. 42 Zależność dyspersji dielektrycznej od temperatury dla kompozytów (a) i 5CB (b), częstotliwość 0,5Hz.



Rys. 43 Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna dla polimeru L,D-PLA, ciekłego kryształu 5CB oraz kompozytów L,D-PLA:5CB, temperatura 35°C.

8.1.3 Warstwa L,D-PLA z domieszką SWCN

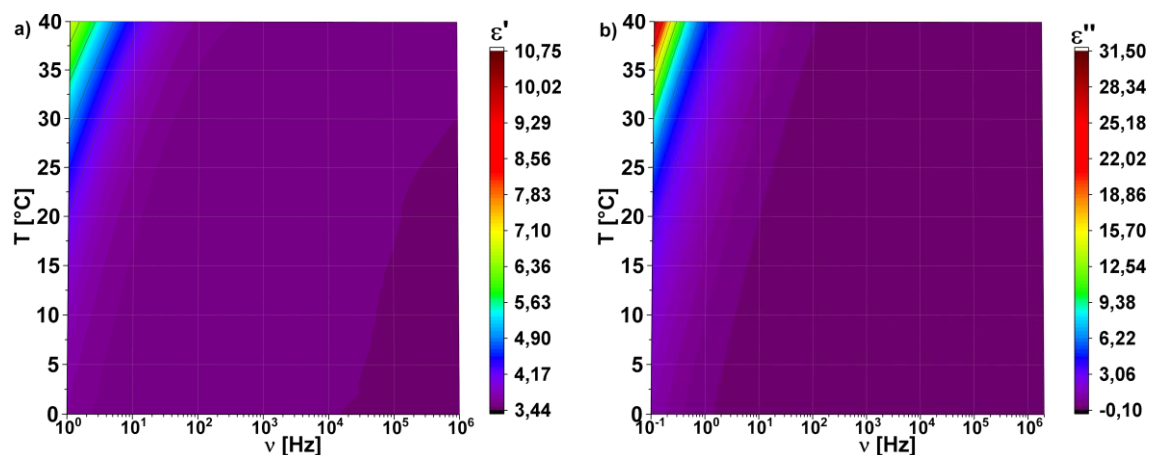
Zastosowanie nawet niewielkiej ilości domieszki SWCN do polimeru L,D-PLA, prowadzi do powstania warstwy przewodzącej, co skutkuje niestabilnością widoczną na rysunku 44. Z tego powodu nie prowadzono badań metodą dielektryczną kompozytów na bazie L,D-PLA z dodatkiem SWCN. Analiza szczegółowa obserwowanych wyników dyspersji dielektrycznej (wstawka na Rys. 44a) wskazuje granicę dużych niestabilności dla częstotliwości 2 kHz.



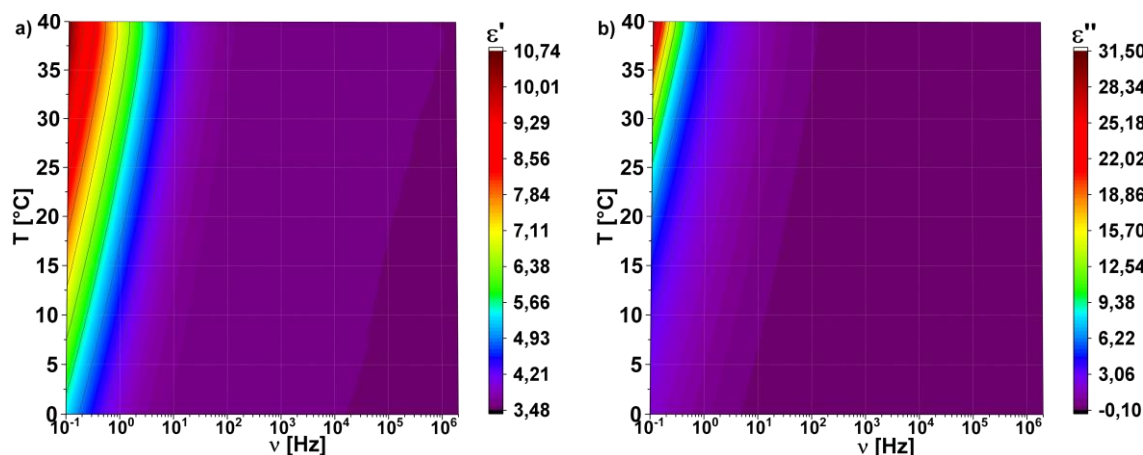
Rys. 44 Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna dla kompozytu L,D-PLA:SWCN 10:0,01, temperatura 20°C.

8.2 Warstwy na bazie polimeru PCL

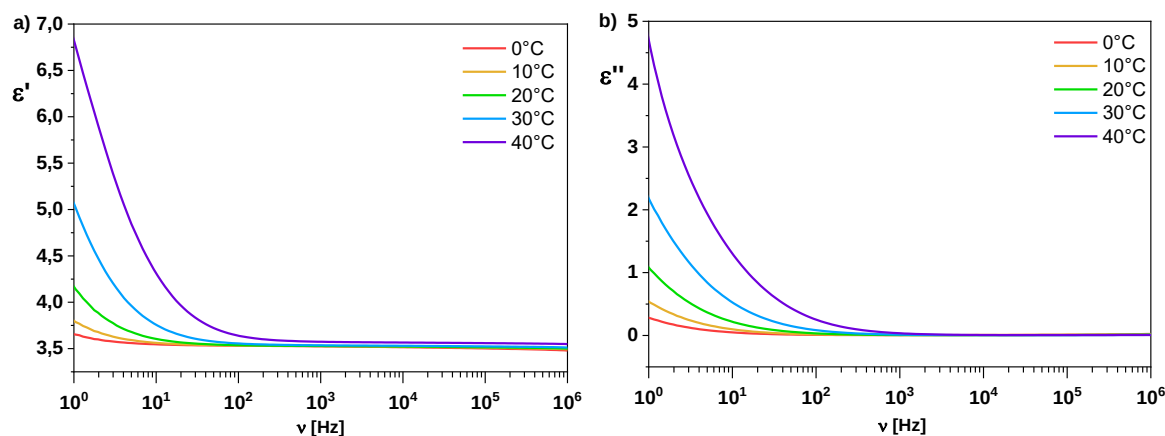
Mapy dyspersji i absorpcji dielektrycznej dla polimeru PCL podczas ogrzewania i ochładzania zaprezentowano odpowiednio na rysunkach 45 i 46. Porównując widma dyspersji podczas ogrzewania i ochładzania daje się zauważyć pewne rozbieżności w wartościach rejestrowanej dyspersji dielektrycznej - w identycznych temperaturach wartość dyspersji podczas procesu ochładzania jest nieznacznie większa niż podczas ogrzewania, w szczególności w zakresie niskich częstotliwości. Pomimo tych rozbieżności charakter widma dielektrycznego nie ulega zmianie, co jest zgodne z wynikami badań DSC (w tym zakresie temperatur nie występuje przejście fazowe). Na rysunkach 47 i 48 zaprezentowano dyspersję i absorpcję dielektryczną dla kilku wybranych temperatur podczas ogrzewania i podczas ochładzania. Zaprezentowane wykresy uwiadcniają, że w badanym przedziale temperatur oraz częstotliwości nie występują w polimerze PCL procesy dielektryczne.



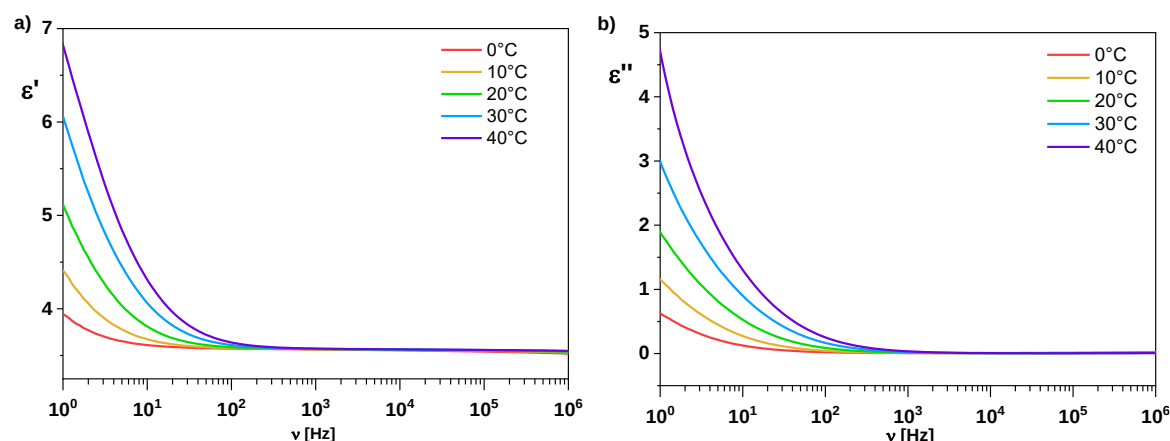
Rys. 45 Mapy dyspersji (a) i absorpcji (b) dielektrycznej PCL podczas ogrzewania.



Rys. 46 Mapy dyspersji (a) i absorpcji (b) dielektrycznej PCL podczas ochładzania.



Rys. 47 Dyspersja (a) i absorpcja (b) dla PCL dla kilku wybranych temperatur podczas ogrzewania.

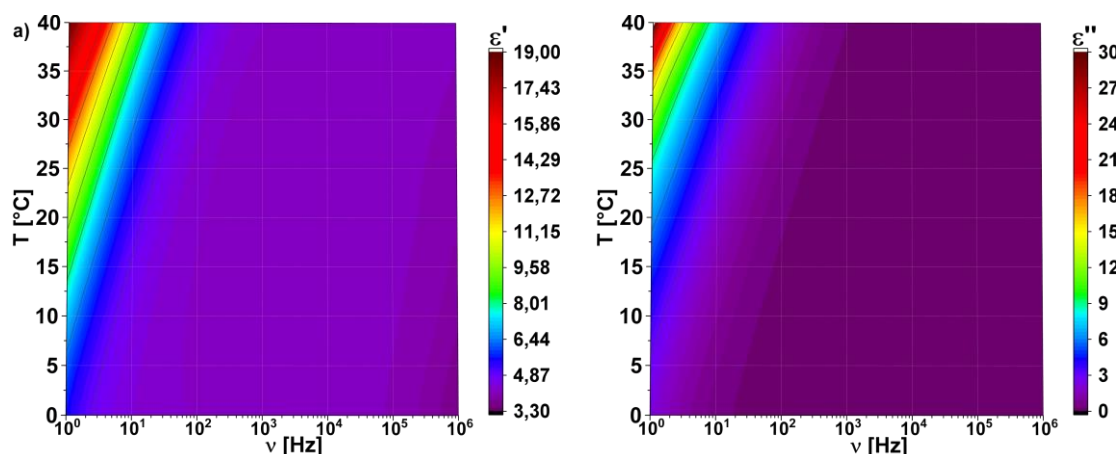


Rys. 48 Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna dla PCL dla kilku wybranych temperatur podczas ochładzania.

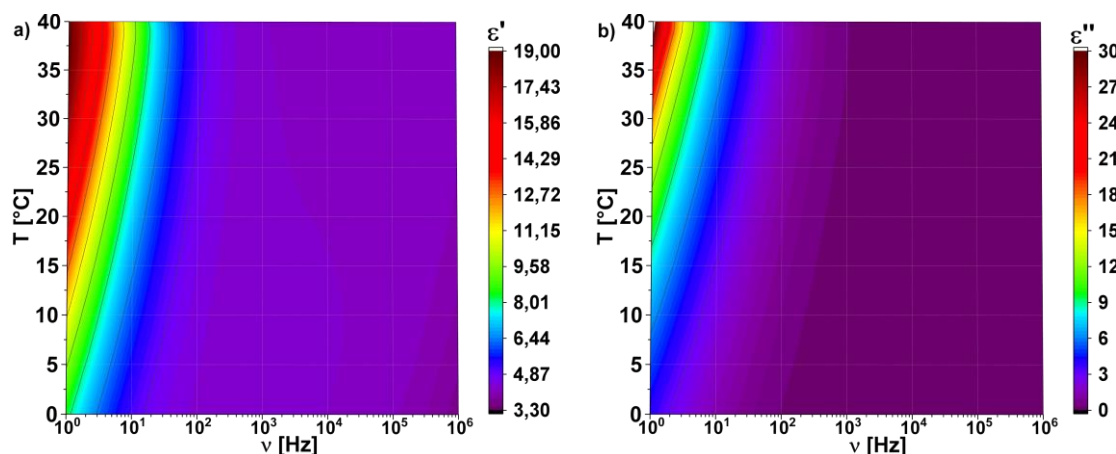
8.2.1 Warstwa PCL z domieszką 5CB

Mapy dyspersji i absorpcji dielektrycznej materiału hybrydowego PCL:5CB 10:1 zaprezentowano odpowiednio na rysunku 49 i 50. Widoczny jest wzrost wartości badanych wielkości dielektrycznych względem polimeru niedomieszkowanego co, podobnie jak w przypadku pozostałych badanych polimerów (L,D-PLA, PBAT), jest

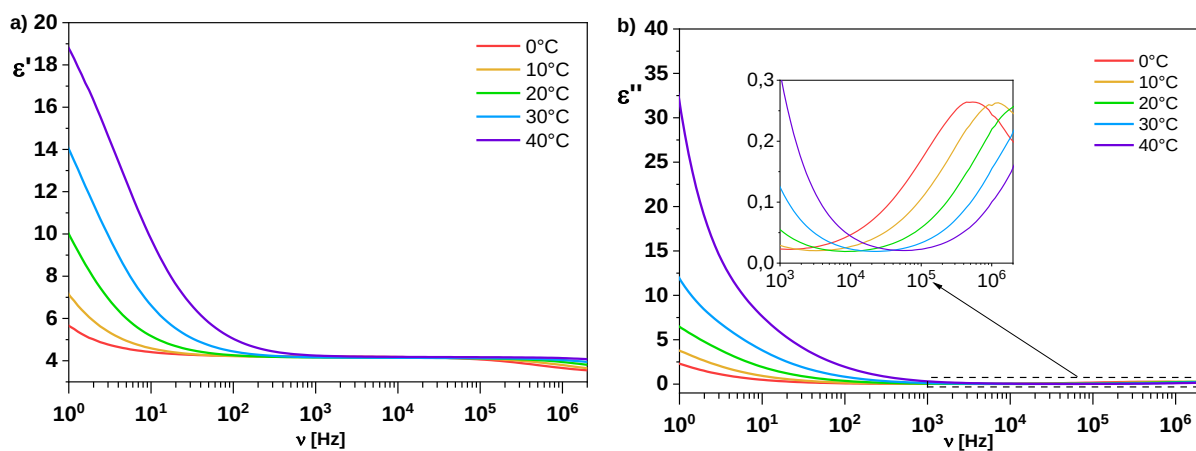
spowodowane dodatkiem 5CB do PCL. W zakresie wysokich częstotliwości zaobserwowano, zarówno podczas ogrzewania jak i ochładzania, niewielką anomalię pochodzącą od ciekłego kryształu 5CB (reorientacja molekuł ciekłego kryształu wokół osi krótkiej), która przesuwa się w kierunku wyższych częstotliwości wraz ze wzrostem temperatury (Rys. 51b, Rys. 52b).



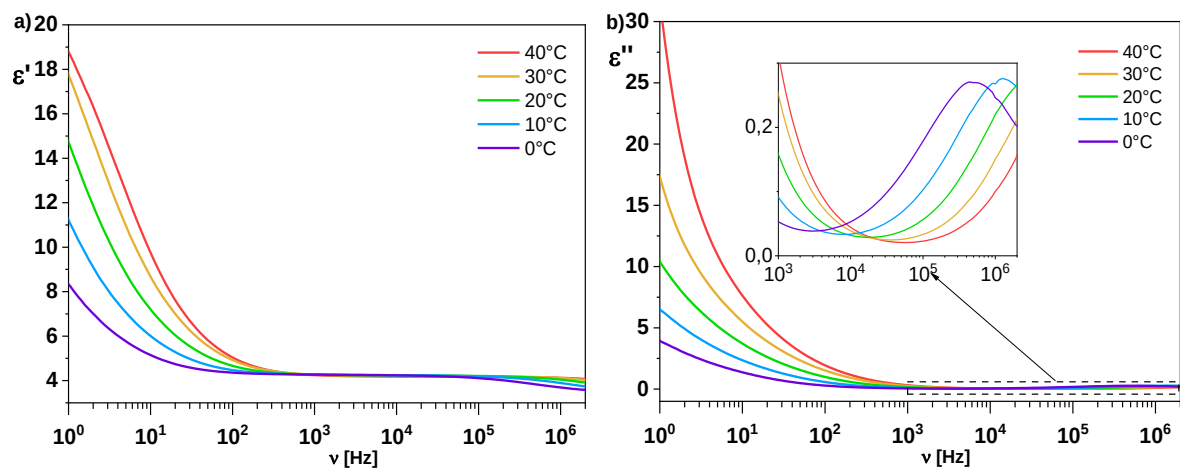
Rys. 49 Mapy dyspersji (a) i absorpcji (b) dla warstwy PCL:5CB 10:1 podczas ogrzewania.



Rys. 50 Mapy dyspersji (a) i absorpcji (b) dla warstwy PCL:5CB 10:1 podczas ochładzania.



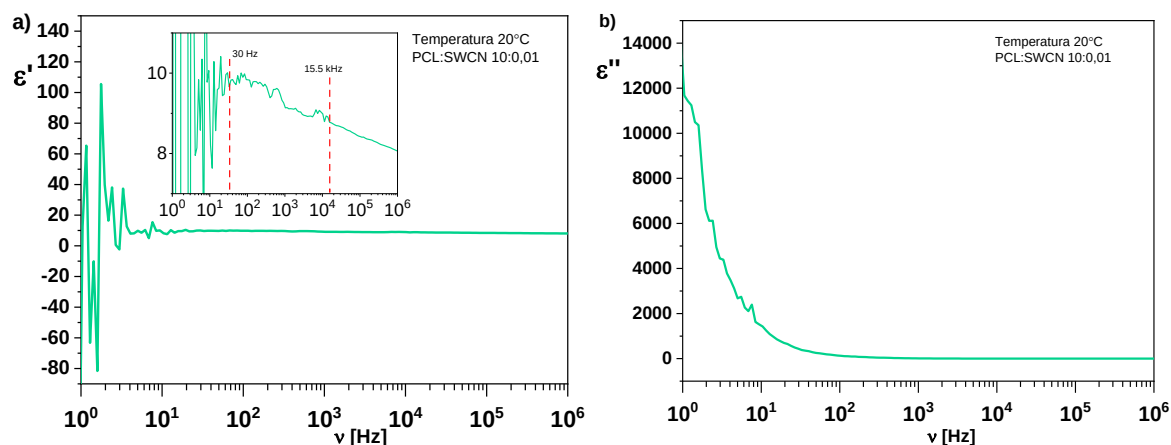
Rys. 51 Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna dla warstwy PCL:5CB 10:1 dla kilku wybranych temperatur podczas ogrzewania.



Rys. 52 Dyspersja (a) i absorpcja (b) dla warstwy PCL:5CB 10:1 dla kilku wybranych temperatur podczas ochładzania.

8.2.2 Warstwa PCL z domieszką SWCN

Nawet niewielkie stężenie SWCN jako domieszki do PCL powoduje dużą niestabilność układu (Rys. 53), przy czym można wskazać dwie graniczne częstotliwości poniżej których obserwowana niestabilność znacząco rośnie. W przypadku wytworzonego kompozytu hybrydowego PCL:SWCN 10:0,01 są to częstotliwości 30Hz i 15,5kHz (Rys. 53a), natomiast powyżej 15,5kHz materiał zachowuje się jak typowy dielektryk.

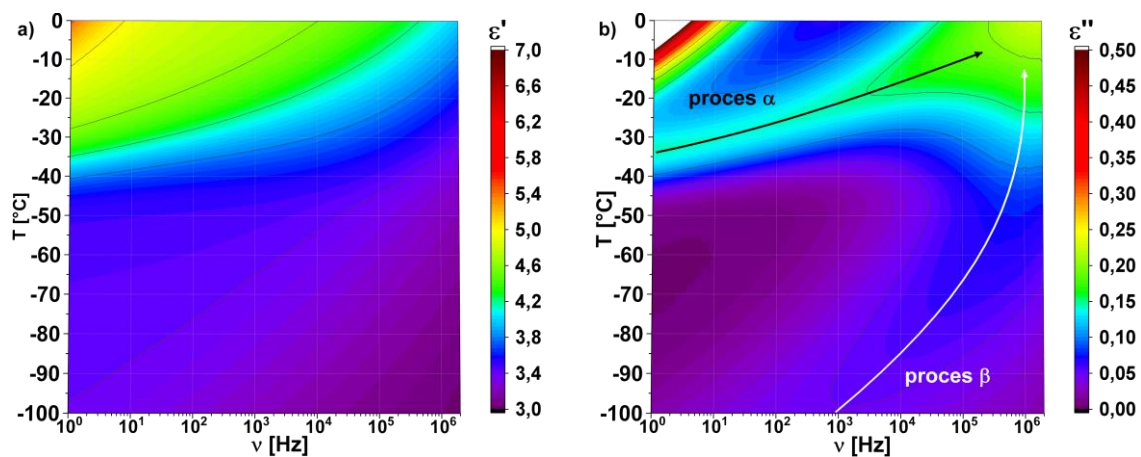


Rys. 53 Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna dla warstwy PCL:SWCN 10:0,01, temperatura 20°C.

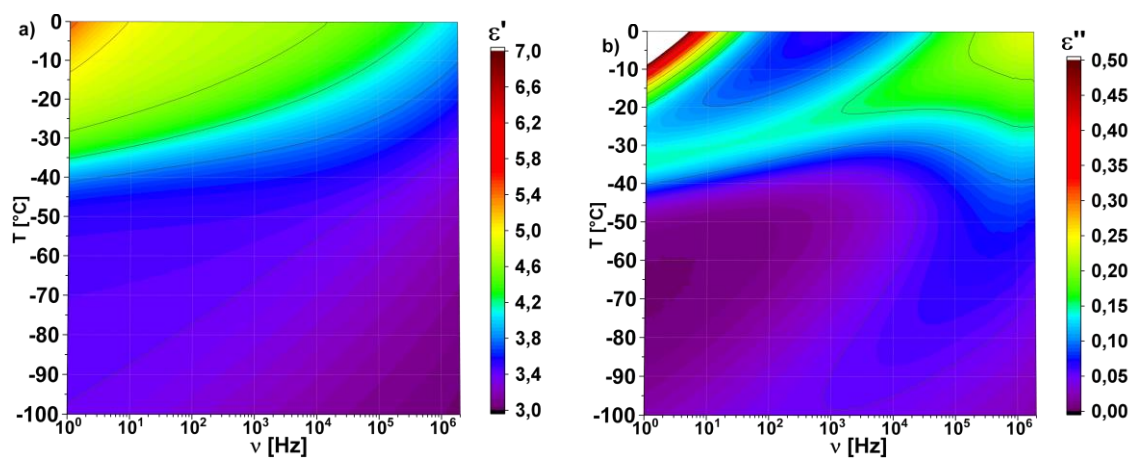
8.3 Warstwy na bazie polimeru PBAT

8.3.1 Warstwa polimeru PBAT

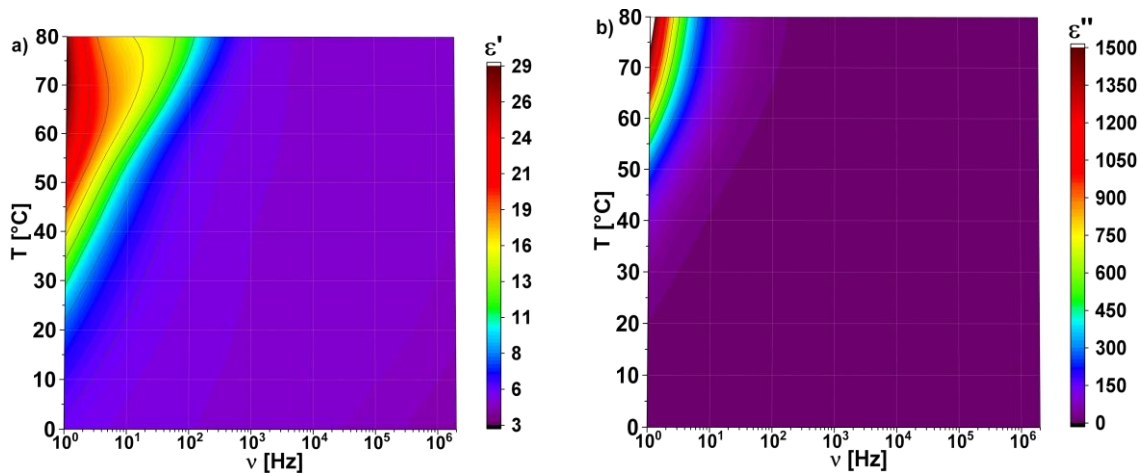
Polimer PBAT wykazuje dwa procesy dielektryczne dobrze widoczne w niskich temperaturach. Proces β obserwowany w zakresie temperatur od -100°C oraz proces α obserwowany od około -35°C (Rys. 54b, Rys. 55b, Rys. 58b oraz Rys. 59). W wyższych temperaturach obserwowane procesy łączą się w jeden proces ($\alpha\beta$) wychodzący poza zakres pomiarowy. Proces α pojawia się w okolicach temperatury zeszklenia (-32°C [87]), natomiast proces β obserwowany jest w niższych temperaturach [114–116]. Mapy dyspersji i absorpcji dielektrycznej warstwy PBAT w zakresie temperatur od 0°C do 80°C podczas ogrzewania i ochładzania są przedstawione odpowiednio na rysunku 56 i 57. Zaprezentowano również bardziej szczegółowo widma w kilku wybranych temperaturach podczas ogrzewania (Rys. 58) oraz podczas ochładzania (Rys. 59), w celu analizy poszczególnych procesów. Zarejestrowane widma nieznacznie różnią się od siebie. Wzrosła odpowiedź dielektryczna w widmie dyspersji i absorpcji dielektrycznej dla częstotliwości poniżej 1kHz (Rys. 58 i Rys. 59).



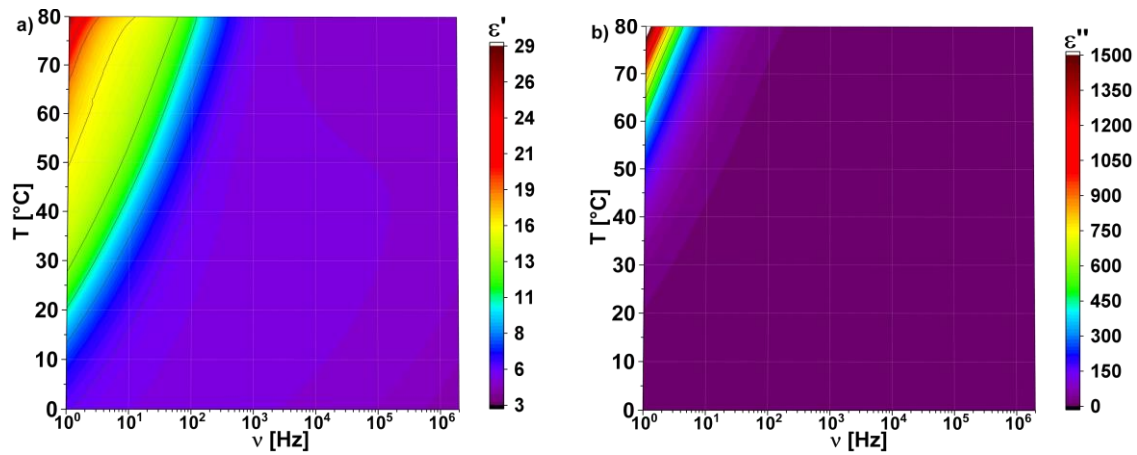
Rys. 54 Mapy dyspersji (a) i absorpcji (b) dielektrycznej warstwy polimeru PBAT podczas ogrzewania, temperatury ujemne.



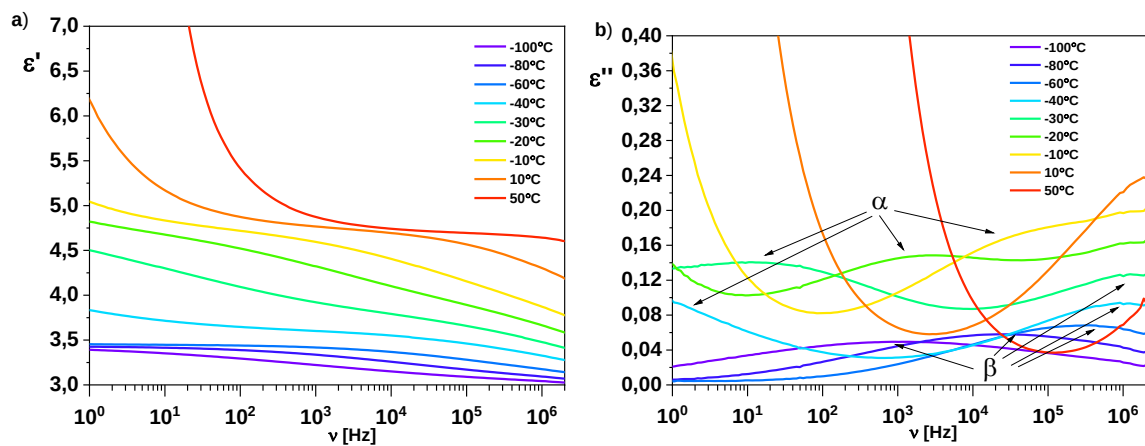
Rys. 55 Mapy dyspersji (a) i absorpcji (b) dielektrycznej warstwy polimeru PBAT podczas ochładzania, temperatury ujemne.



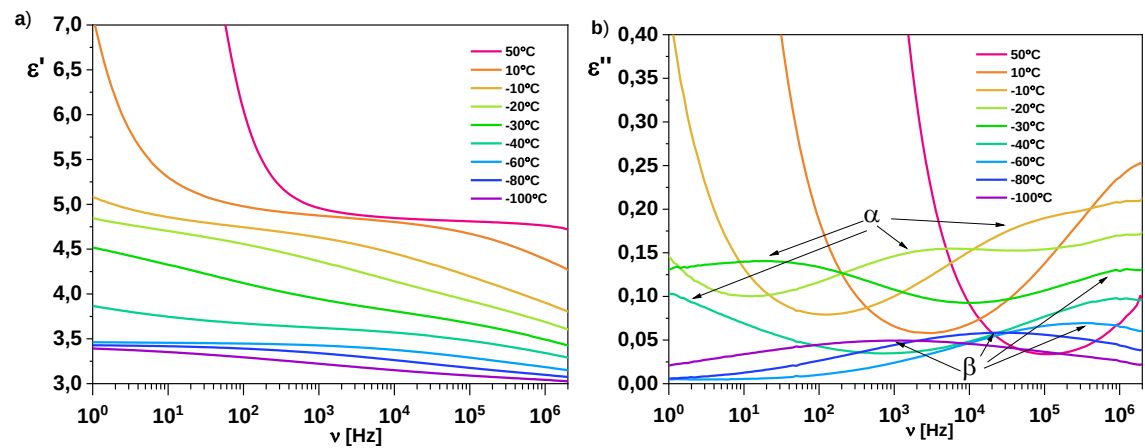
Rys. 56 Mapy dyspersji (a) i absorpcji (b) dielektrycznej warstwy polimeru PBAT podczas ogrzewania, temperatury dodatnie.



Rys. 57 Mapy dyspersji (a) i absorpcji (b) dielektrycznej warstwy polimeru PBAT podczas ochładzania, temperatury dodatnie.



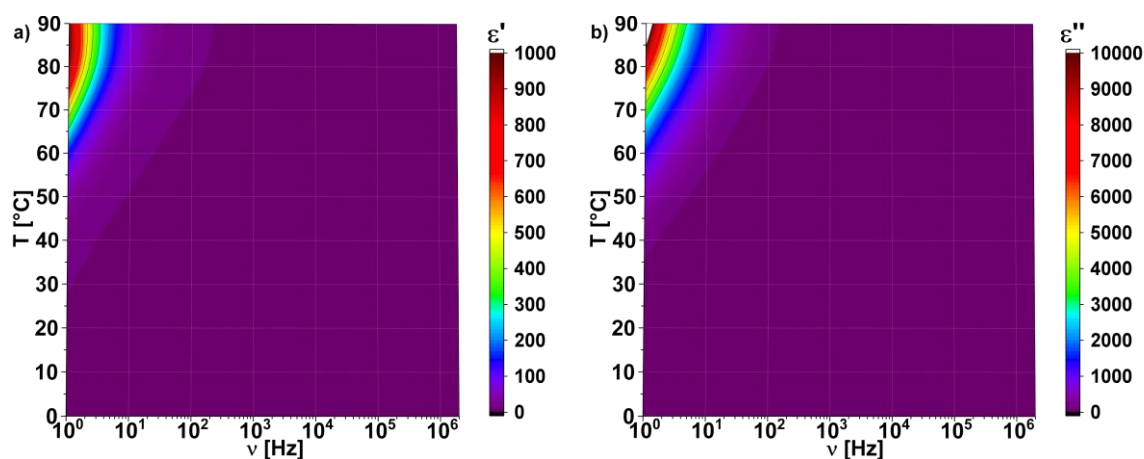
Rys. 58 Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna dla warstwy polimeru PBAT dla kilku wybranych temperatur podczas ogrzewania.



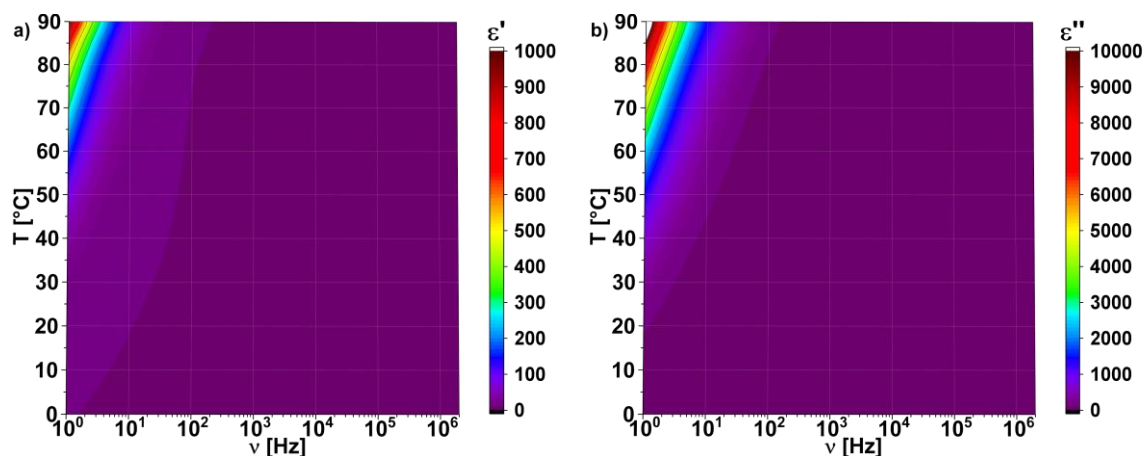
Rys. 59 Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna dla warstwy polimeru PBAT dla kilku wybranych temperatur podczas ochładzania.

8.3.2 Warstwa polimeru PBAT z domieszką 5CB

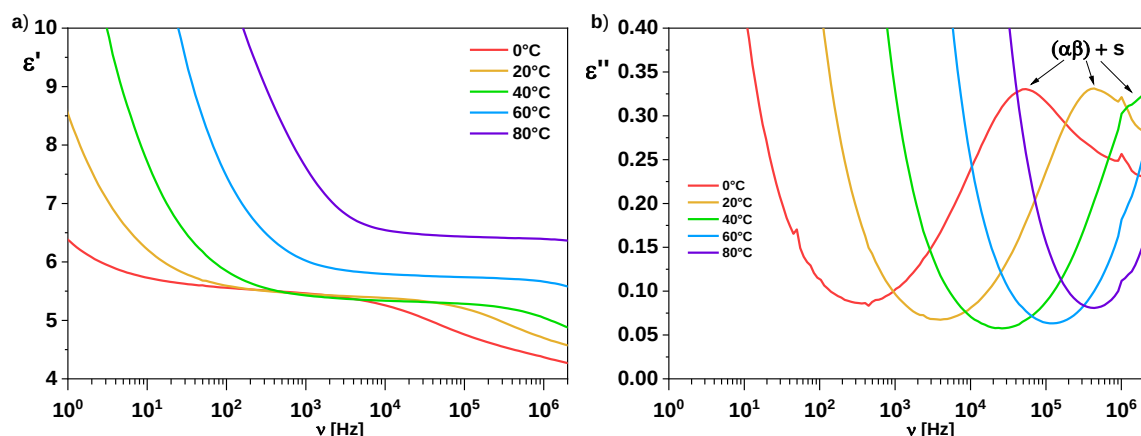
Na rysunkach 60 i 61 zaprezentowano mapy dielektryczne dla kompozytu PBAT:5CB 10:1 odpowiednio podczas ogrzewania i ochładzania, różniące się nieznacznie wartościami dyspersji i absorpcji. Tak jak dla polimeru L,D-PLA, domieszka 5CB do polimeru PBAT zwiększa wartość dyspersji i absorpcji (porównanie Rys. 56 i Rys. 60). Widma dielektryczne dla wybranych temperatur podczas ogrzewania i ochładzania zaprezentowane zostały odpowiednio na rysunku 62 i 63. Widoczny jest słaby, asymetryczny proces dielektryczny w zakresie wysokich częstotliwości, co jest dobrze widoczne na krzywej absorpcji w 0°C (Rys. 62b, Rys. 63b). Obserwowana asymetria najprawdopodobniej wynika z nałożenia procesu α od reorientacji molekuł ciekłego kryształu 5CB wokół osi krótkiej oraz procesu ($\alpha\beta$) dla polimeru. Proces dielektryczny pochodzący od domieszki 5CB również przesuwają się wraz ze wzrostem temperatury w kierunku wyższych częstotliwości, tak jak było to obserwowane w przypadku warstw hybrydowych L,D-PLA:5CB, PCL:5CB oraz dla 5CB.



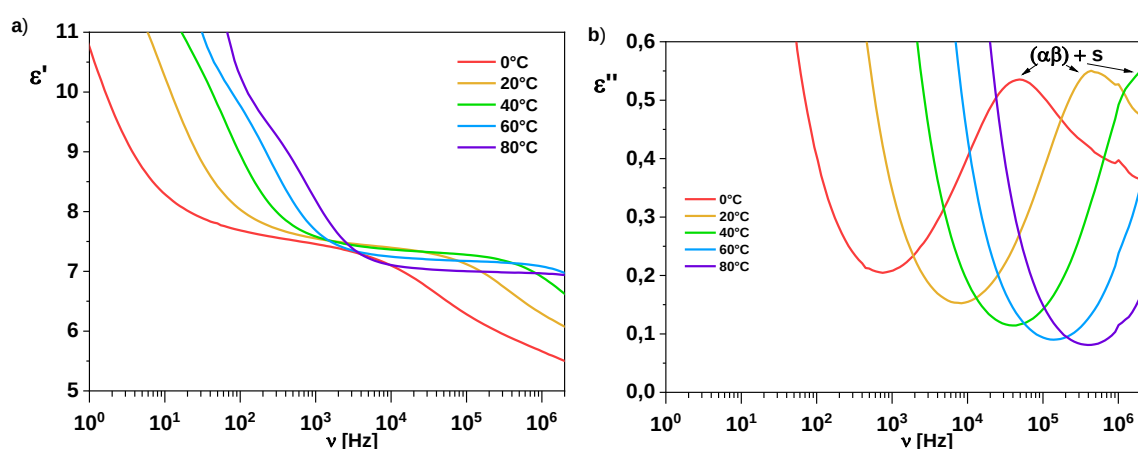
Rys. 60 Mapy dyspersji (a) i absorpcji (b) dielektrycznej warstwy PBAT:5CB 10:1 podczas ogrzewania.



Rys. 61 Mapy dyspersji (a) i absorpcji (b) dielektrycznej warstwy PBAT:5CB 10:1 podczas ochładzania.



Rys. 62 Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna dla warstwy PBAT:5CB 10:1 dla kilku wybranych temperatur podczas ogrzewania.

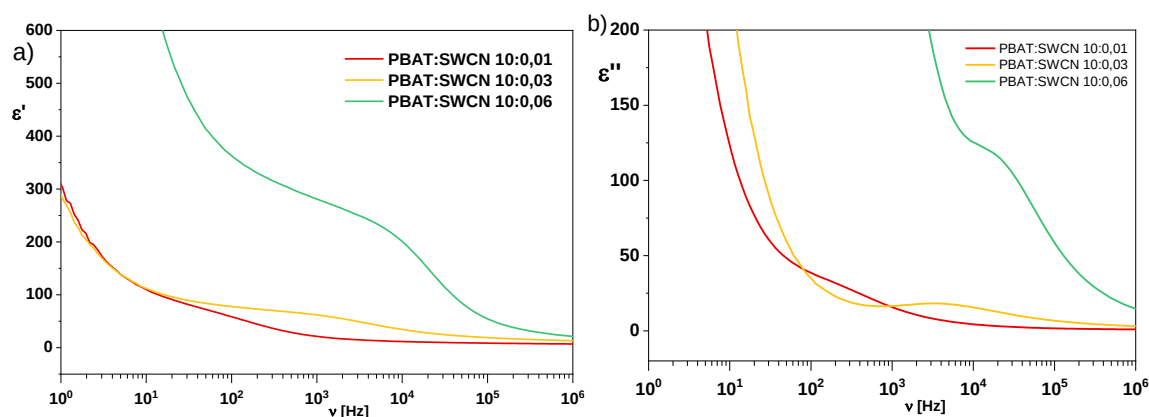


Rys. 63 Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna dla warstwy PBAT:5CB 10:1 dla kilku wybranych temperatur podczas ochładzania.

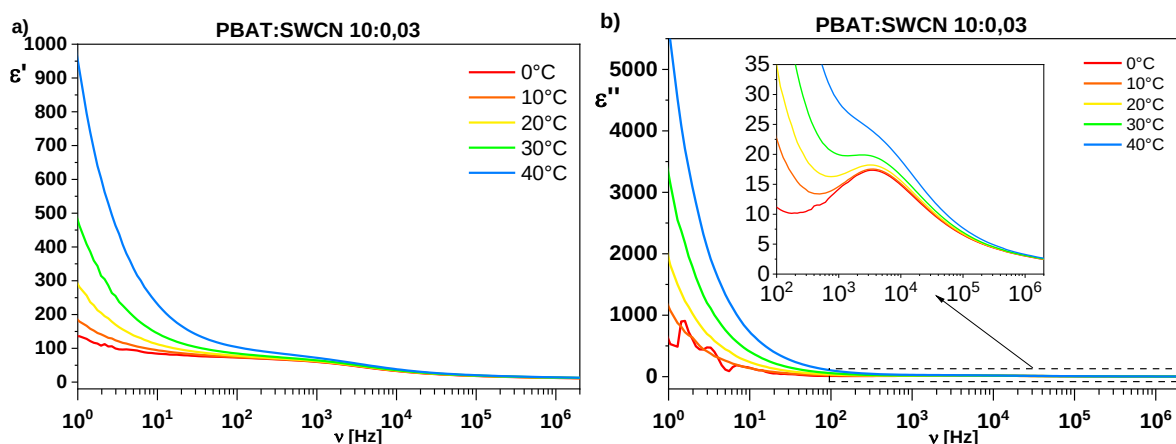
8.3.3 Warstwy polimeru PBAT z domieszką SWCN

Domieszka SWCN do polimeru PBAT istotnie zwiększa rejestrowane wartości dyspersji i absorpcji jednak nie powoduje niestabilności układu dielektrycznego, pozwalając na badania warstw kompozytowych PBAT:SWCN. Spodziewano się, że wraz ze wzrostem stężenia SWCN w wytworzonym kompozycie na bazie PBAT otrzymamy materiał przewodzący (pojawia się niestabilności), jednak wytworzone warstwy kompozytowe PBAT:SWCN o stężeniach 10:0,01 , 10:0,03 oraz 10:0,06 okazały się być nieprzewodzące (Rys. 64). Jedynie w temperaturze 0°C zaobserwowano niewielkie niestabilności (Rys. 65). Sugeruje to, że nanorurki węglowe nie układają się wystarczająco gęsto, aby utworzyć sieć przewodzącą, co najprawdopodobniej spowodowane jest ścisłym przyleganiem polimeru PBAT do nanorurek węglowych, jak wykazano w badaniach metodą AFM (rozdział 7). Stosunek wagowy 10:0,06 dla kompozytu PBAT:SWCN był największym możliwym do przygotowania, dla wyższego stężenia SWCN nie można było otrzymać wystarczająco ciągłej warstwy kompozytu.

Domieszka SWCN do PBAT powoduje wzrost zarówno dyspersji jak i absorpcji dielektrycznej względem polimeru niedomieszkowanego oraz skutkuje pojawieniem się procesu, najprawdopodobniej pochodzącego od nanorurek węglowych (Rys. 65b), który nie zmienia swojego położenia wraz ze zmianą temperatury, ale staje się silniejszy wraz ze wzrostem stężenia nanorurek węglowych. Podobny proces znany jest z literatury dla kompozytu hybrydowego na bazie polianiliny i wielościennych nanorurek węglowych PANI:MWCN, a interpretowany jest jako relaksacja przewodnictwa nanorurek węglowych [117]. Prawdopodobnym jest, że proces obserwowany w przeprowadzonych w niniejszej pracy badaniach dla wytworzonych kompozytów PBAT:SWCN jest również relaksacją przewodnictwa SWCN. Dla polimeru PBAT niedomieszkowanego obserwowano słabe procesy relaksacji (maksimum absorpcji ok. 0,3, Rys. 54 i Rys. 58), natomiast absorpcja procesu związanego z relaksacją przewodnictwa wynosi ok. 25 (Rys. 65b). Zatem najprawdopodobniej procesy pochodzące od polimeru PBAT w kompozycie na bazie PBAT:SWCN są przesłonięte przez silny proces pochodzący od przewodzących nanorurek węglowych.



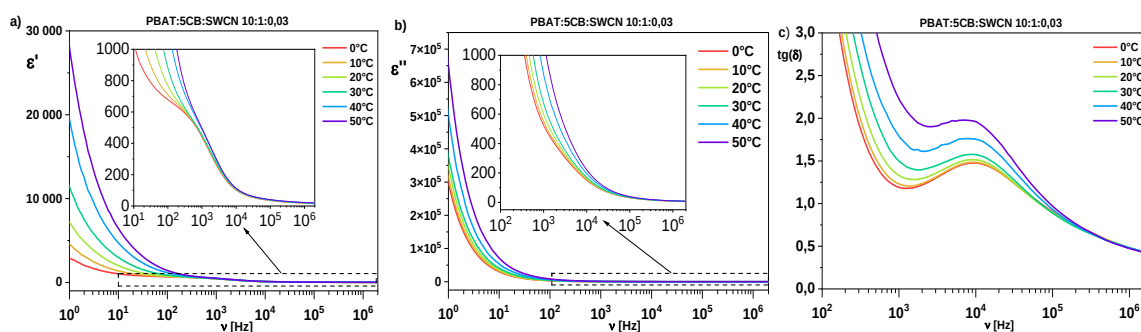
Rys. 64 Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna warstw PBAT:SWCN, temperatura 20°C.



Rys. 65 Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna warstwy PBAT:SWCN 10:0,03 dla kilku wybranych temperatur.

8.3.4 Warstwy polimeru PBAT z domieszką SWCN oraz 5CB

Dla wytworzonych warstw kompozytu trójskładnikowego PBAT:5CB:SWCN 10:1:0,03 zaobserwowano największy wzrost dyspersji i absorpcji względem polimeru niedomieszkowanego (Rys. 58, Rys. 66). Dodatkowo, relaksacja przewodnictwa nanorurek węglowych w widmie dielektrycznym nie jest widoczna (Rys. 66b), natomiast uwidacznia się w widmie tangensa kąta strat dielektrycznych (Rys. 66c). Oznacza to, że w badanym trójskładnikowym kompozycie PBAT:5CB:SWCN, relaksacja przesunięta jest w kierunku niższych częstotliwości oraz przesłonięta najprawdopodobniej przez przewodnictwo jonowe ciekłego kryształu 5CB.



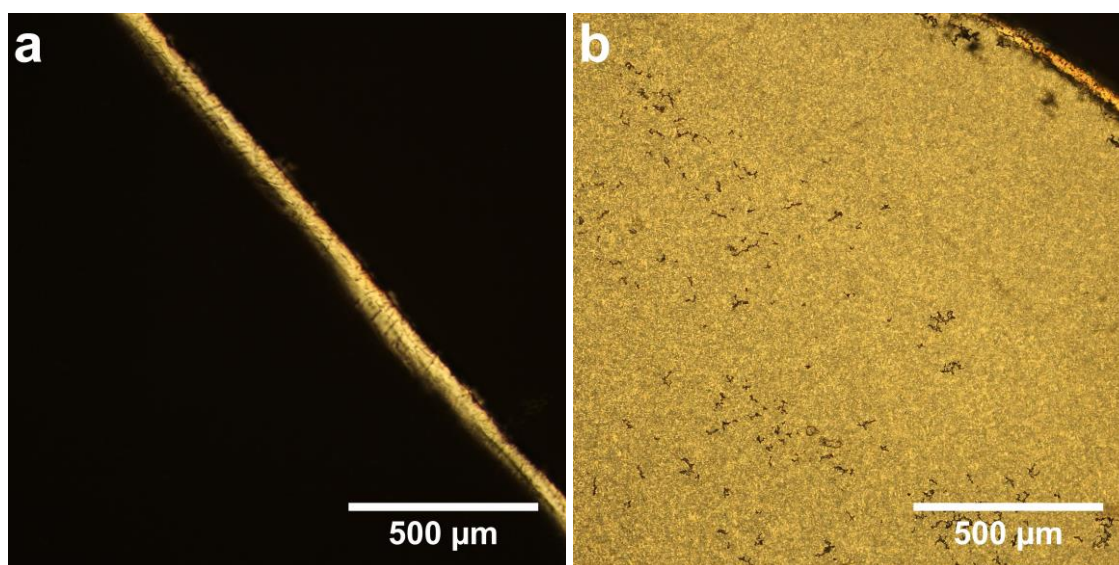
Rys. 66 Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna oraz tangens kąta strat dielektrycznych (c) dla warstwy PBAT:5CB:SWCN 10:1:0,03 dla kilku wybranych temperatur.

Podsumowując, zastosowanie spektroskopii dielektrycznej do badań czystych polimerów biodegradowalnych pozwoliło na zarejestrowanie skokowej zmiany właściwości dielektrycznych warstwy polimeru L,D-PLA w temperaturze 55°C odpowiadającej zeszkleniu/odszkleniu, natomiast dla polimeru PCL zaobserwowano ciągłą zmianę widm, ponieważ w badanym zakresie temperatur nie występują przejścia fazowe. Najbardziej interesującym z punktu widzenia dynamiki molekularnej okazał się polimer PBAT, dla którego w niskich temperaturach zidentyfikowano procesy α i β . Dodatek 5CB w każdym polimerze zwiększył dyspersję i absorpcję dielektryczną powodując pojawienie się dodatkowego procesu w wysokich częstotliwościach lub nakładając się na istniejący już proces (w PBAT). W przypadku L,D-PLA wzrost ten był rejestrowany powyżej stosunku 10:3 polimeru do ciekłego kryształu. Dodatek SWCN do polimerów L,D-PLA oraz PCL czynił warstwy przewodzącymi, a w przypadku PBAT zaobserwowano proces pochodzący od relaksacji przewodnictwa.

9 Mikroskopia polaryzacyjna

9.1 Warstwy na bazie polimeru L,D-PLA

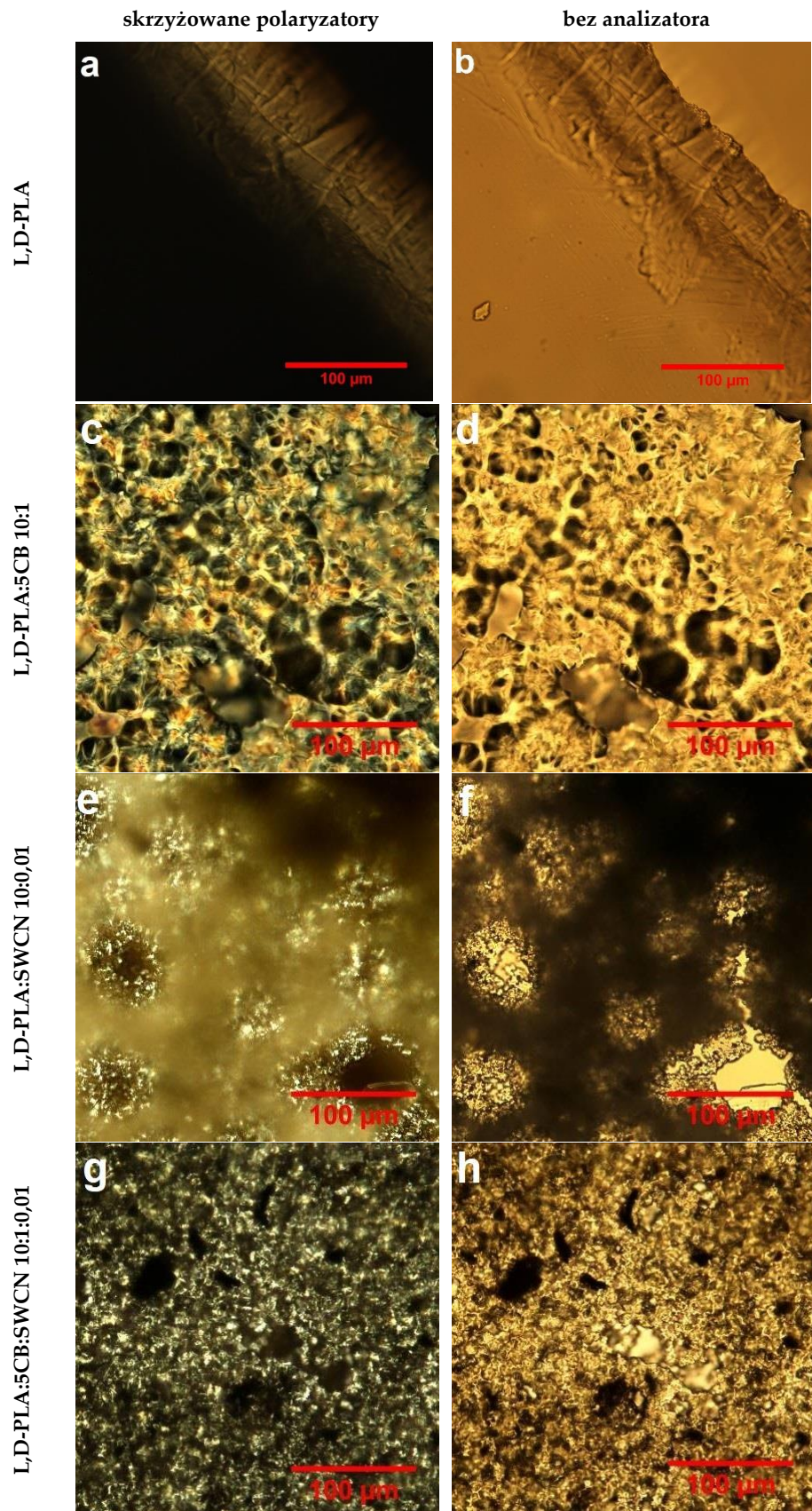
Tekstury (zdjęcia z mikroskopu polaryzacyjnego pomiędzy dwoma skrzyżowanymi polaryzatorami) dla warstwy polimeru L,D-PLA przedstawiono na rysunku 67. Zaprezentowany jest fragment brzegu warstwy w temperaturze pokojowej przed ogrzewaniem (Rys. 67a) i po cyklu ogrzewania do 120°C i ochłodzeniu do temperatury pokojowej (Rys. 67b). Obserwowane przesunięcie fragmentu warstwy wystąpiło na skutek zmian termicznych jakim poddawana była próbka. Widocznym jest, że warstwa w fazie amorficznej (przed ogrzewaniem) nie jest dwójłomna (czarny obszar po lewej stronie Rys. 67a), natomiast w fazie krystalicznej widoczna jest tekstura (Rys. 67b). W fazie amorficznej widoczny jest jedynie brzeg warstwy będący wynikiem cięcia skalpelem warstwy polimerowej.



Rys. 67 Tekstury warstwy polimeru L,D-PLA w fazie amorficznej (a) i w fazie krystalicznej (b).

Na rysunku 68 zaprezentowano również krawędź warstwy polimeru L,D-PLA w fazie amorficznej jednak przy większym powiększeniu. Na rysunku 68a pomiędzy skrzyżowanymi polaryzatorami, natomiast na rysunku 68b bez analizatora. Poza krawędzią, która była przzerwana mechanicznie skalpelem, warstwa nie wykazywała żadnych charakterystycznych obrazów dlatego też zdecydowano się pokazać w tym przypadku właśnie ten obszar warstwy. Zaprezentowany brzeg warstwy w sposób kontrastowy pokazuje jak gładką, spójną, przeźroczystą i optycznie izotropową warstwę tworzy polimer L,D-PLA. Rysunek 68 przedstawia także tekstury warstw wytworzonych na bazie polimeru L,D-PLA z domieszkami, zarówno w geometrii skrzyżowanych polaryzatorów jak i bez analizatora. W przypadku warstwy dwuskładnikowej L,D-PLA:5CB 10:1 zauważalny jest wpływ ciekłego kryształu 5CB na dwójłomność warstwy. Z kolei pomimo, że SWCN są nieprzeźroczyste dla światła białego, to warstwy z domieszką SWCN,

dwuskładnikowa L,D-PLA:SWCN 10:0,01 i trójskładnikowa L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,01, są częściowo transparentne i widoczne w pod mikroskopem polaryzacyjnym (Rys. 68e-h). Widoczne ciemne obszary na zdjęciach w obu konfiguracjach reprezentują agregaty nanorurek węglowych: dla warstwy dwuskładnikowej w prawym górnym rogu a dla trójskładnikowej w postaci czarnych płatków. Można także zauważyć, że w domieszka SWCN w niewielkim stopniu czyni warstwę dwójłomną (porównanie Rys. 68 a,e).



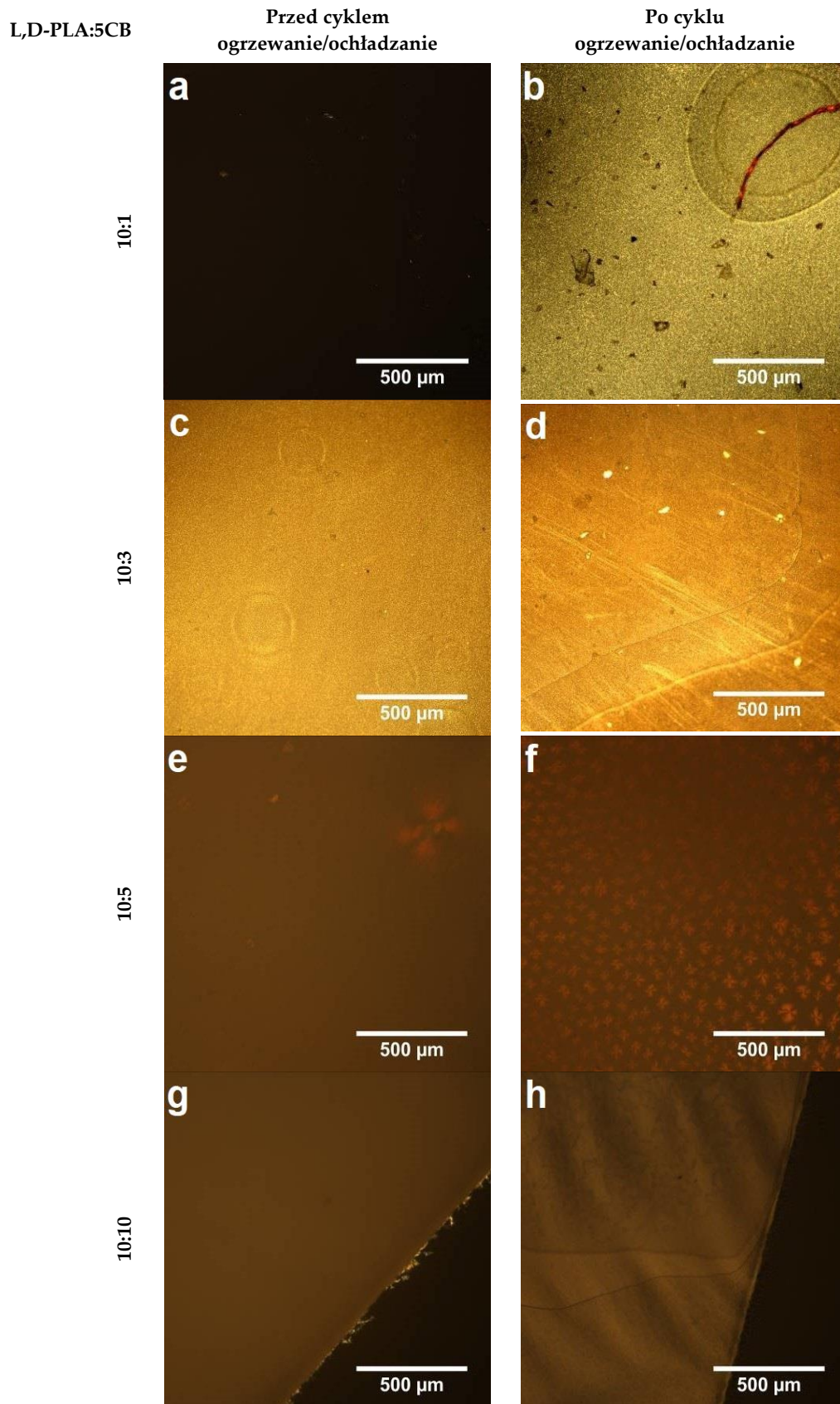
Rys. 68 Tekstury warstw na bazie polimeru L,D-PLA w temperaturze pokojowej w skrzyżowanych polaryzatorach i bez analizatora: bez dodatków (a i b), z dodatkiem 5CB (c i d), z dodatkiem SWCN (e i f) i z jednoczesnym dodatkiem 5CB i SWCN (g i h).

9.1.1 L,D-PLA z domieszką 5CB

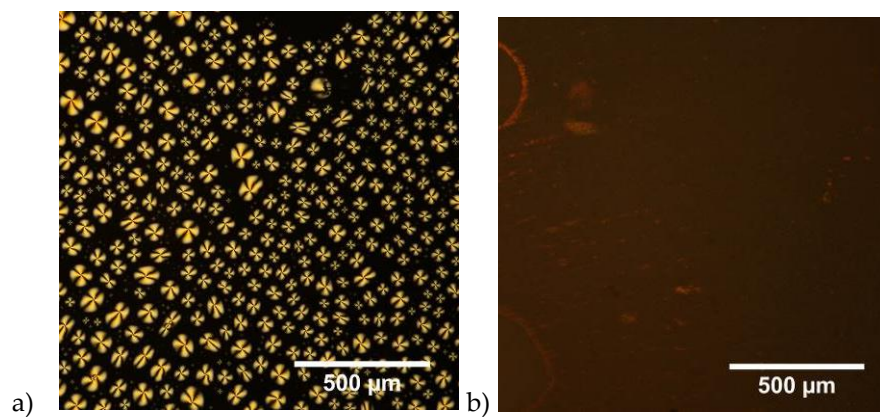
Przygotowano kilka warstw hybrydowych dwuskładnikowych na bazie polimeru L,D-PLA i ciekłego kryształu 5CB analizując za pomocą mikroskopii POM wpływ stężenia domieszki na właściwości warstwy. Stwierdzono niejednorodne zdyspergowanie ciekłego kryształu w warstwie kompozytu, co jest widoczne dla jednego fragmentu warstwy przedstawionego na rysunku 69a (brak dwójłomności) oraz innego fragmentu warstwy zaprezentowanego na rysunku 68c,d (widoczna dwójłomność). Warstwy o większym stężeniu 5CB są w temperaturze pokojowej dwójłomne i w konfiguracji skrzyżowanych polaryzatorów obserwuje się kolorowe obrazy (Rys. 69c,e,g). Dla warstwy L,D-PLA:5CB 10:5 po ogrzaniu i ochłodzeniu (Rys. 69f) zaobserwowano pojawienie się centrów dwójłomności w postaci charakterystycznych krzyży. Po usunięciu szkiełka nakrywkowego, pozostały na nim krople ciekłego kryształu 5CB (Rys. 70). Na podstawie obserwowanych efektów optycznych wysunięto wniosek, że ciekły kryształ 5CB został prawdopodobnie usunięty ze struktury dwuskładnikowego materiału hybrydowego L,D-PLA:5CB podczas cyklu ogrzewania i ochładzania, tj. podczas zimnej krystalizacji polimeru L,D-PLA. W celu zweryfikowania postawionego wniosku dokonano obserwacji techniką POM formowania kropeł od momentu podgrzania materiału L,D-PLA:5CB 10:5 do temperatury 120°C i utrzymywania w tej temperaturze przez około 6 min. Analiza obrazów POM zarejestrowanych podczas obserwacji została przeprowadzona programem ImageJ [118] i przebiegała następująco:

- Obraz konwertowano do typu 8-bitowego.
- Jasność i kontrast korygowano funkcją automatyczną.
- Tło wyrównywano poprzez zastosowanie algorytmu toczącej się kuli (z ang. rolling ball) o promieniu 150 pikseli.
- Próg odcięcia ustawiano za pomocą algorytmu Shanbhag [119].
- Obrazy poddawano operacji dylatacji (z ang. dilate operation).
- Analizowano obiekty o powierzchni co najmniej $2\mu\text{m}^2$ (celem odcięcia wpływu pojedynczych pikseli).

Wyniki przeprowadzonej analizy zaprezentowano w tabeli 4. Stwierdzono, że obserwowane obiekty (krople) są owalne (współczynnik kolistości, ok. 0,76, jest bliski 1) a wraz z upływem czasu obserwacji średnia powierzchnia obserwowanych kropli rośnie, kosztem łączenia się mniejszych kropli w większe. Rośnie również całkowita powierzchnia zajmowana przez krople wraz z upływem czasu, do 69% po 6 minutach obserwacji.



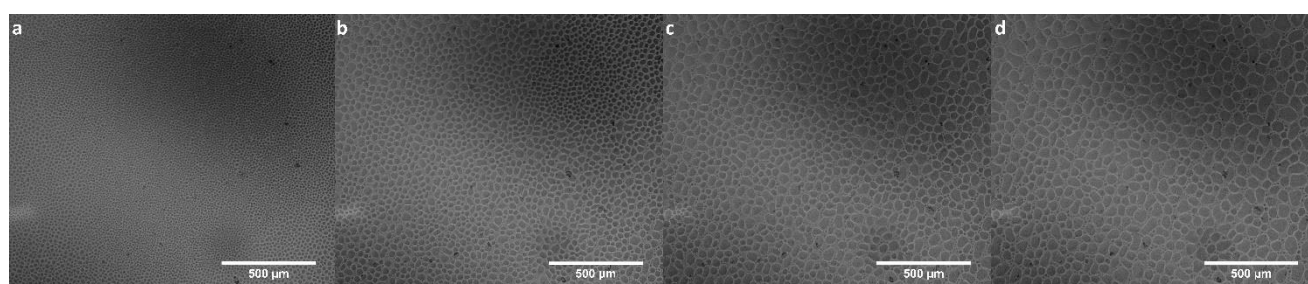
Rys. 69 Tekstury warstw L,D-PLA:5CB o różnym stężeniu ciekłego kryształu 5CB przed (a,c,e,g) i po (b,d,f,h) cyklu ogrzania do 120°C i ochłodzeniu do temperatury pokojowej, skrzyżowane polaryzatory.



Rys. 70 Szkiełko nakrywkowe z kroplami ciepłego kryształu 5CB (a) i szkiełko podstawowe z warstwą L,D-PLA:5CB 10:5, po cyklu ogrzania do 120 i ochłodzenia do temperatury pokojowej.

Tabela 4 Parametry kształtu i ilości obiektów na analizowanych obrazach mikroskopowych.

Czas [min]	Ilość kropli	Kolistość	Średnia powierzchnia kropli [μm^2]	Całkowita powierzchnia zajmowana przez krople	
				[μm^2]	[%]
0	9372	0,74	190	1784464	55
1	7588	0,76	242	1837159	57
2	6653	0,76	300	1997143	62
4	5600	0,76	389	2175919	67
6	4980	0,76	450	2243426	69



Start

2 minuta

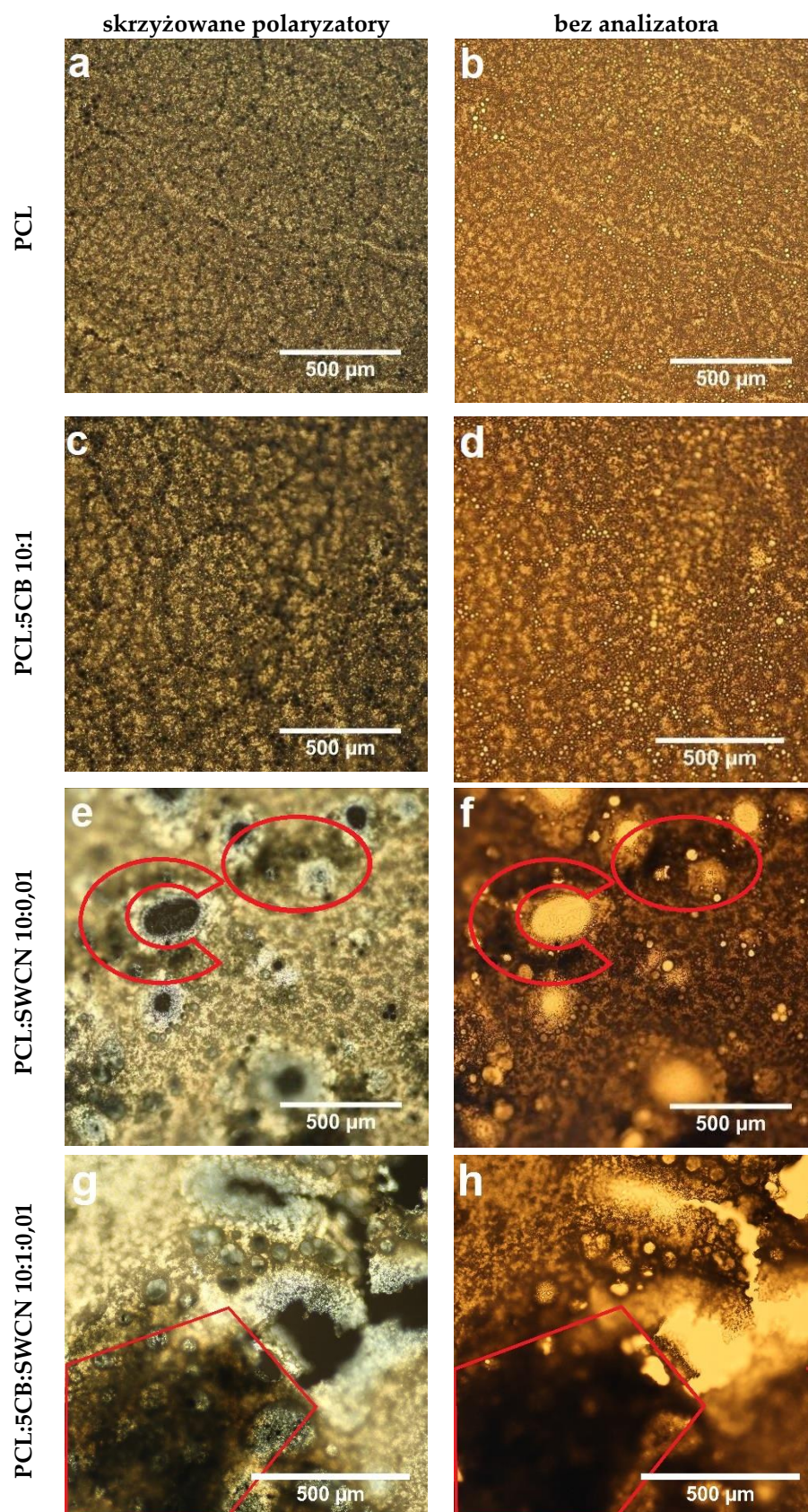
4 minuta

6 minuta

Rys. 71 Tekstura warstwy L,D-PLA:5CB 10:5 w konfiguracji bez analizatora tuż po ogrzaniu (a), po 2 minutach (b), po 4 minutach (c) oraz po 6 minutach (d); temperatura 120°C

9.2 Warstwy na bazie polimeru PCL

Tekstura warstwy polimeru PCL jest ziarnista oraz dwójłomna (Rys. 72a,b). Domieszka 5CB (PCL:5CB 10:1) nie zmienia ogólnego obrazu warstwy na bazie PCL, jednak obserwowane ziarna stają się większe w porównaniu z warstwą PCL niedomieszkowanego (Rys. 72c,d). Z kolei domieszka SWCN zmienia w sposób istotny teksturę warstwy dwuskładnikowej PCL:SWCN (Rys. 72e,f). Widoczne są ciemniejsze miejsca w tych samych miejscach tekstury w konfiguracji skrzyżowanych polaryzatorów oraz bez analizatora (oznaczone na teksturach). Miejsca te najprawdopodobniej odpowiadają agregatom nanorurek węglowych nie zdyspergowanych w matrycy polimerowej podczas procesu sonifikacji. W obrazach pochodzących ze skrzyżowanych polaryzatorów widoczne są również ciemne owalne przestrzenie które bez analizatora są bardzo jasne. Odpowiadają one obszarom warstwy które są znacznie cieńsze niż otoczenie a dodatkowo znacznie słabiej oddziałują ze światłem spolaryzowanym. Natomiast tekstura warstwy trójskładnikowej PCL:5CB:SWCN 10:1:0,01 jest podobna do tekstury warstwy dwuskładnikowej PCL:SWCN, co potwierdza dominujący wpływ SWCN, a mało istotny wpływ ciekłego kryształu 5CB na morfologię warstwy PCL (Rys. 72g,h).



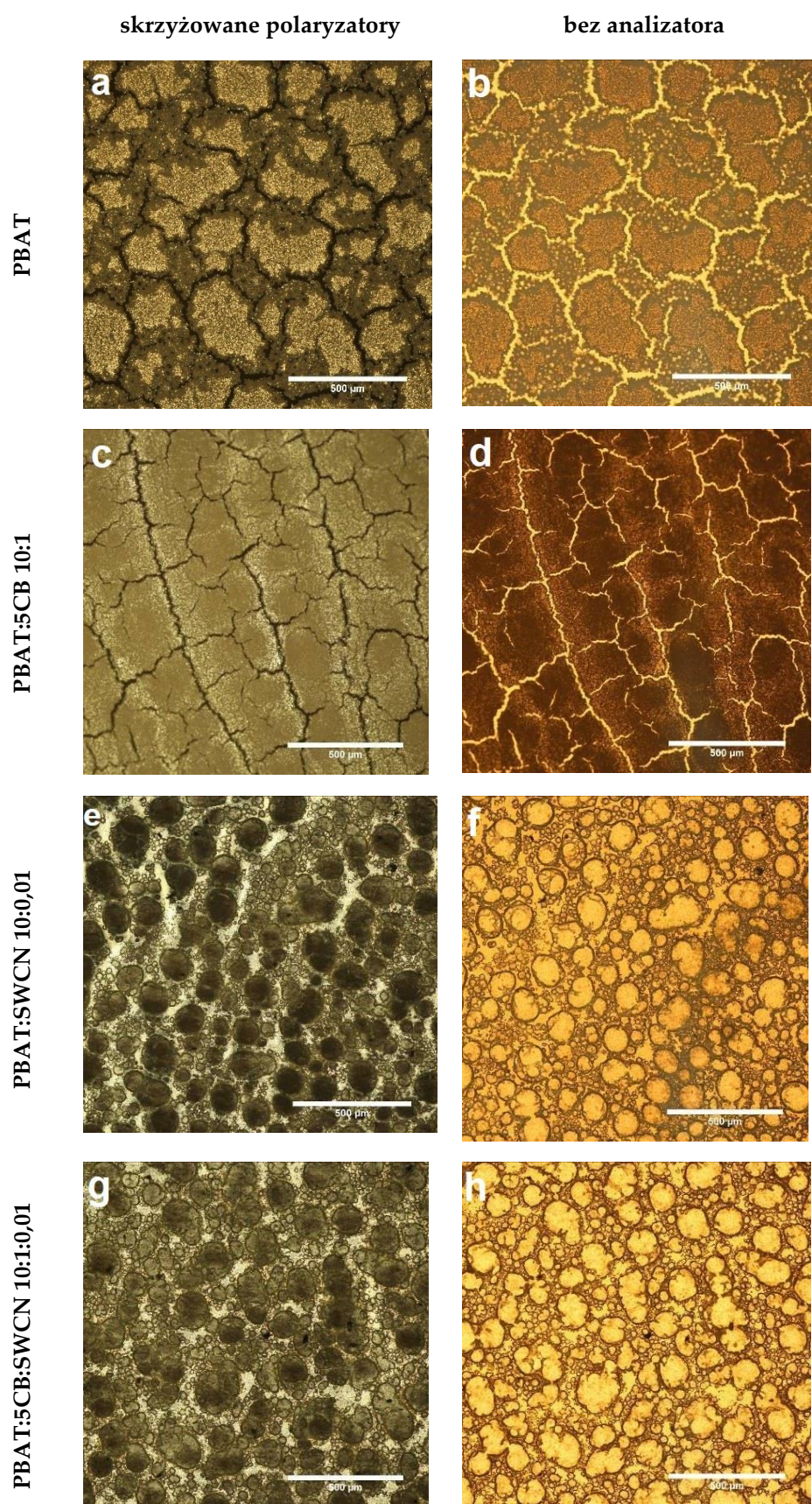
Rys. 72 Tekstury warstw na bazie polimeru PCL w temperaturze pokojowej w skrzyżowanych polaryzatorach i bez analizatora: bez dodatków (a i b), z dodatkiem 5CB (c i d), z dodatkiem SWCN (e i f) i z jednoczesnym dodatkiem 5CB i SWCN (g i h).

9.3 Warstwy na bazie polimeru PBAT

Warstwa polimeru PBAT jest miejscami znacznie cieńsza od pozostałych dwóch polimerów (L,D-PLA i PCL) lub nawet miejscami poprzerywana (Rys. 73a,b). Te powstające samorzutnie pęknięcia niestety nie pozwalały na wytworzenie warstwy o większych rozmiarach i wpływały na formowanie się kawałków folii o małych średnicach. Tekstura warstwy materiału dwuskładnikowego PBAT:5CB 10:1 jest podobna do tekstury warstwy polimeru niedomieszkowanego (Rys. 73c,d), widoczne są pęknięcia w strukturze warstwy. W przypadku warstwy PBAT:5CB 10:1 obserwowane pęknięcia mają charakter bardziej liniowy gdzie wzdłuż głównych pęknięć rozchodzą się dodatkowe pęknięcia w odróżnieniu od warstwy PBAT niedomieszkowanego w którym pęknięcia są bardziej owalne. Domieszka SWCN do polimeru PBAT zmienia teksturę warstwy, co pokazano dla warstwy kompozytu PBAT:SWCN 10:0,01 na rysunku 73e,f. W szczególności interesujące jest pojawienie się obszarów o większej i mniejszej dwójłomności o czym świadczą rozjaśnienia i zaciemnienia obserwowane jedynie w obrazie pomiędzy skrzyżowanymi polaryzatorami. Obserwowany efekt sugeruje jakby domieszka SWCN wymuszała pewne ułożenie łańcuchów polimerowych w tych rozjaśnionych obszarach. Możliwe jest również, że to skupiska nanorurek węglowych o odpowiednim stężeniu skracają płaszczyznę polaryzacji światła. Problem ten wciąż nie jest do końca rozstrzygnięty otwierając dalsze możliwości badania zachowania.

Z kolei tekstura trójskładnikowej warstwy PBAT:5CB:SWCN 10:1:0,01 jest podobna do tekstury warstwy dwuskładnikowej PBAT:SWCN 10:0,01 (Rys. 73g,h), co świadczy o dominującym wpływie nanorurek węglowych na morfologię warstw na bazie polimeru PBAT, podobnie jak to zaobserwowano dla polimeru PCL.

Podsumowując, warstwy polimerów PBAT i PCL wykazują właściwości dwójłomne w przeciwieństwie do warstwy polimeru L,D-PLA. Domieszka ciekłego kryształu 5CB nie zmieniła obserwowanej tekstury warstw polimerów PBAT oraz PCL natomiast w przypadku L,D-PLA spowodowała, że warstwa L,D-PLA:5CB stała się dwójłomna. Z kolei SWCN mocno ograniczają transparentność warstwy polimerowej utrudniając analizę pod mikroskopem polaryzacyjnym. SWCN w każdym badanym polimerze wykazywały wpływ na nieznaczny wzrost dwójłomności warstwy polimerowej.



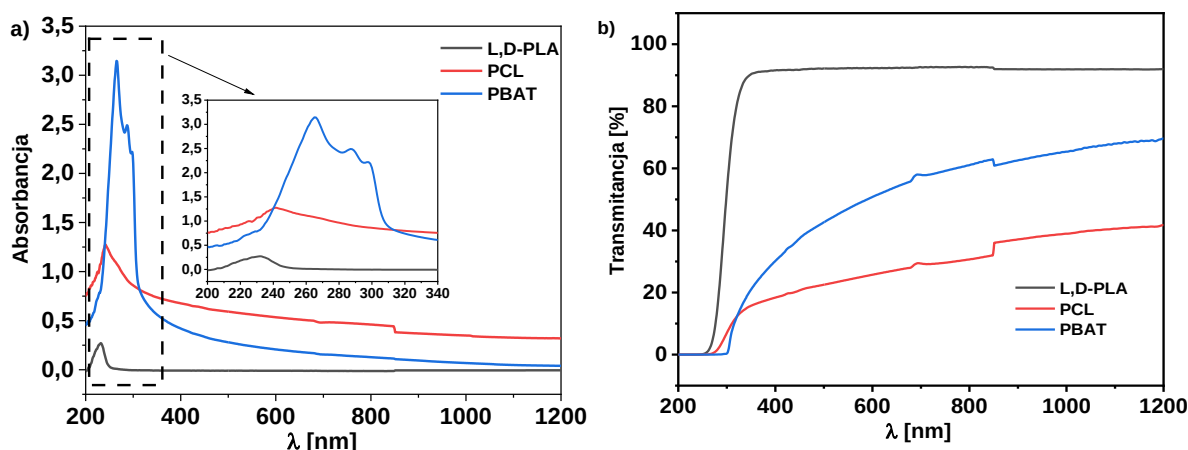
Rys. 73 Tekstury warstw na bazie polimeru PBAT w temperaturze pokojowej w skrzyżowanych polaryzatorach i bez analizatora: bez dodatków (a i b), z dodatkiem 5CB (c i d), z dodatkiem SWCN (e i f) i z jednoczesnym dodatkiem 5CB i SWCN (g i h).

10 Badania metodą spektroskopii UV-Vis

Badania metodą spektroskopii UV-Vis zostały wykonane zarówno dla wytworzonych warstw jak i poszczególnych jej składników rozpuszczonych w chloroformie.

10.1 Warstwy polimerów L,D-PLA, PCL, PBAT

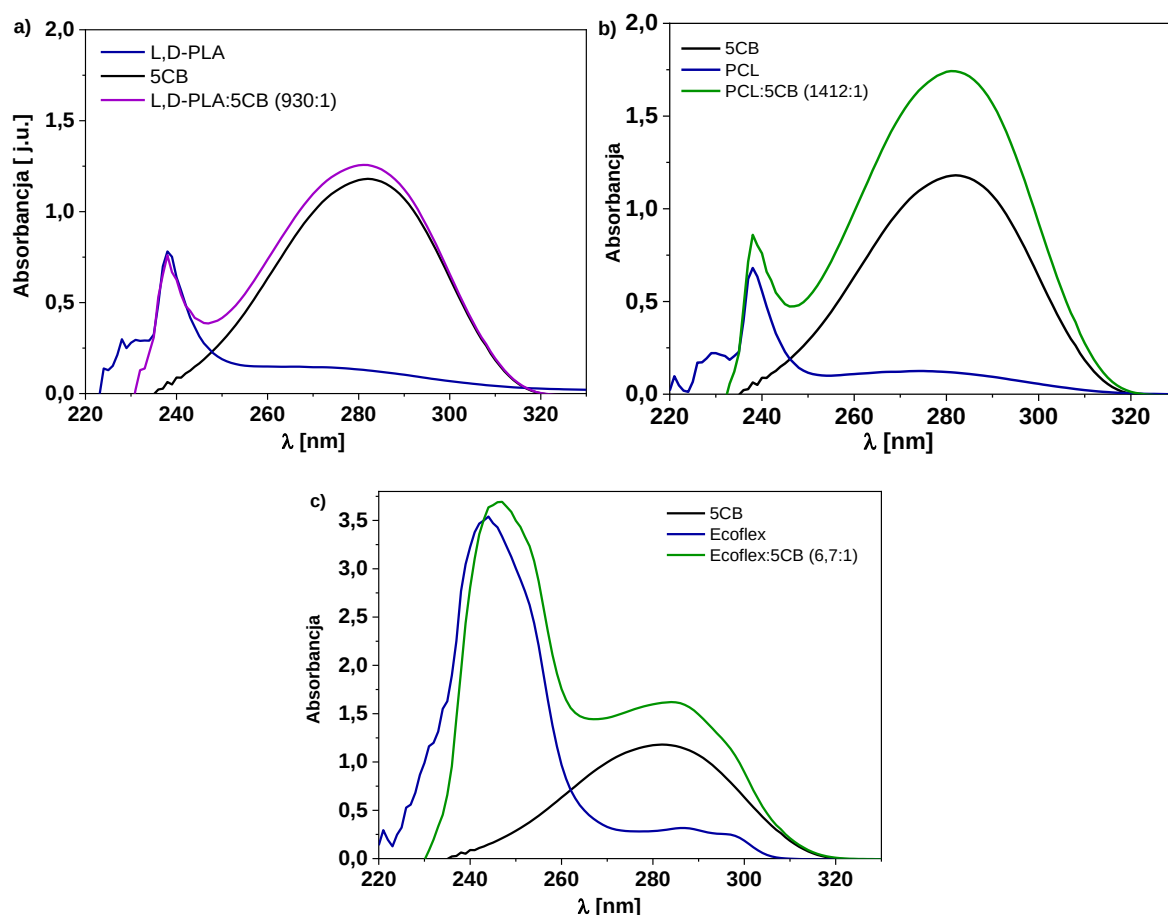
Widma absorbancji oraz transmitancji dla cienkich warstw polimerów L,D-PLA, PCL oraz PBAT przedstawiono na rysunku 74. W zakresie światła widzialnego polimer L,D-PLA charakteryzuje się dużą transmitancją (92%) oraz bardzo niską absorbancją, co czyni go bardzo dobrym kandydatem do zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych. Z kolei na wykresie absorbancji dla warstwy PCL widoczne jest jedno główne pasmo o maksimum w 239nm, a transmitancja zwiększa się od 0 do 40% wraz ze wzrostem długości fali. Natomiast polimer PBAT wykazuje największą absorbancję spośród wszystkich badanych polimerów z trzema maksimami absorpcji (266nm, 284nm oraz 296nm) co pokazano we wstawce na rysunku 74a. Transmitancja dla warstwy PBAT rośnie od 0% do 70% wraz ze wzrostem długości fali.



Rys. 74 Absorbancja (a) i transmitancja (b) cienkich warstw polimerów L,D-PLA, PCL, PBAT.

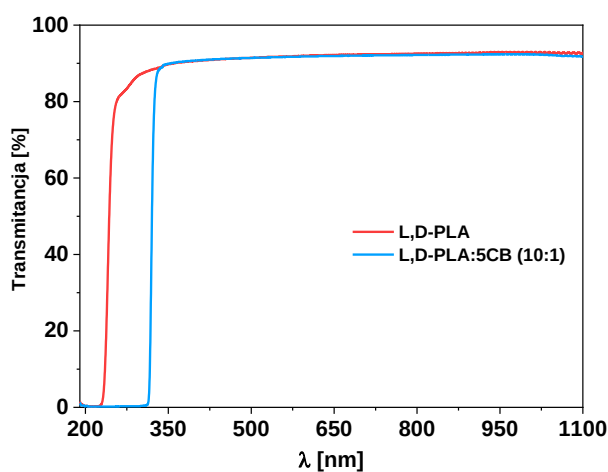
10.1.1 Wpływ domieszki 5CB na właściwości absorpcyjne polimerów L,D-PLA, PCL i PBAT w zakresie UV-Vis

Widma absorbancji dla rozpuszczonych w chloroformie polimerów L,D-PLA, PCL oraz PBAT z domieszką 5CB są przedstawione na rysunku 75. Analizowany jest jedynie zakres niskich długości fali (od 220 nm do 330 nm), w którym obserwowano wpływ domieszki 5CB na właściwości absorpcyjne polimerów. W każdym z badanych roztworów można zauważyć jednocześnie nakładanie się na siebie pasm w widmach UV-Vis od polimeru oraz domieszki 5CB. Zatem w przypadku badanych polimerów, domieszka 5CB poza addytywnym wkładem do widma absorbancji nie powoduje innych istotnych zmian w widmie UV-Vis.



Rys. 75 Wpływ domieszki 5CB na absorpcję polimerów L,D-PLA (a), PCL (b) i PBAT (c) rozpuszczonych w chloroformie.

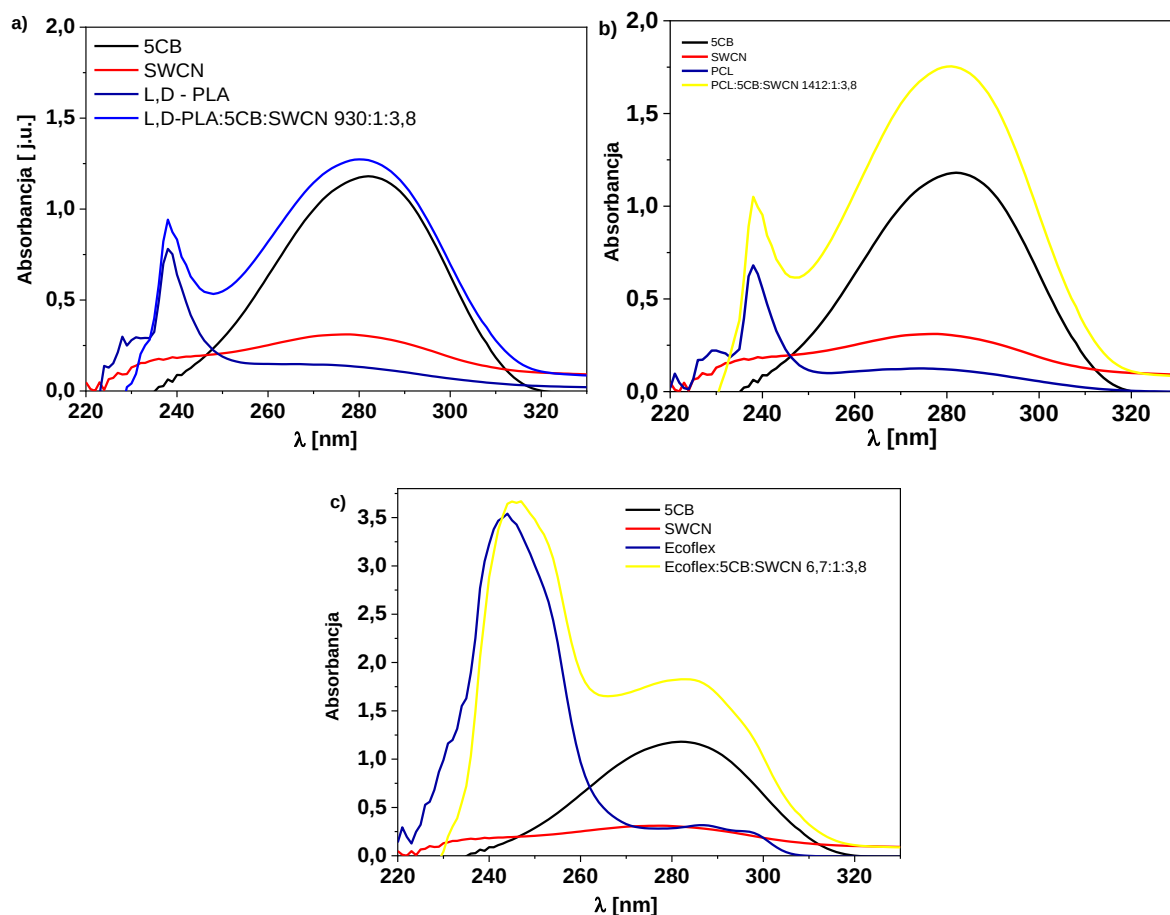
Na rysunku 76 zaprezentowano porównanie widm transmitancji dwuskładnikowej warstwy L,D-PLA:5CB z warstwą polimeru L,D-PLA. Krótkie długości fal (poniżej 330 nm) zostają zaabsorbowane przez domieszkę ciekłego kryształu 5CB, co jest widoczne w postaci odcięcia (ok. 300 nm) na wykresie transmitancji. Natomiast w zakresie dłuższych fal nie obserwuje się wpływu ciekłego kryształu 5CB na transparentność materiału dwuskładnikowego.



Rys. 76 Transmitancja dla warstw L,D-PLA oraz L,D-PLA:5CB 10:1.

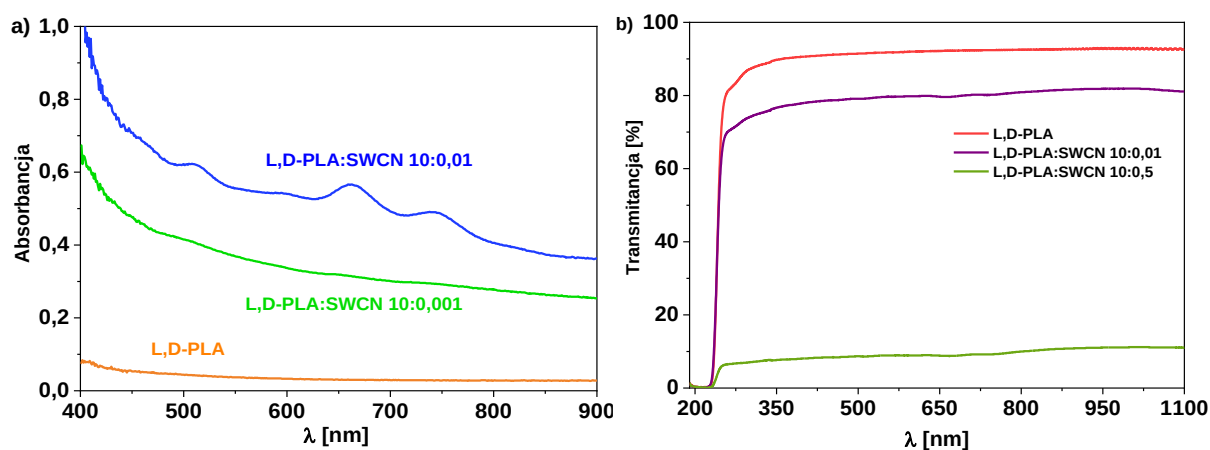
10.1.2 Wpływ domieszki SWCN oraz 5CB na właściwości absorpcyjne polimerów L,D-PLA, PCL i PBAT w zakresie UV-Vis

Na rysunku 77 przedstawiono widma UV-Vis dla polimerów L,D-PLA, PCL oraz PBAT z domieszkami 5CB i SWCN w chloroformie. Podobnie jak w przypadku domieszkowania jedynie ciekłym kryształem 5CB, wkłady od poszczególnych składników sumują się. W szczególności addytywny wpływ SWCN powoduje wzrost absorpcji w całym badanym zakresie długości fali. Widać to wyraźnie w okolicach 320 nm kiedy widmo PCL:5CB:SWCN nakłada się na widmo SWCN.



Rys. 77 Wpływ domieszek 5CB i SWCN na absorpcję polimerów L,D-PLA (a), PCL (b) oraz PBAT (c) rozpuszczonych w chloroformie.

Rysunek 78a przedstawia widma absorpcji dla dwuskładnikowych warstw L,D-PLA:SWCN. Ze wzrostem stężenia nanorurek węglowych absorpcja warstwy znacząco wzrasta i warstwa L,D-PLA:SWCN 10:0,1 nie jest już transparentna. Obserwowane maksima ok. 500nm, 640nm oraz 720nm odpowiadają absorpcji jednościennych nanorurek węglowych z chiralnością odpowiednio (7,3), (7,6) oraz (8,7). Analizując wpływ SWCN na widmo transmitancji polimeru (Rys. 78b) można zauważyć, że domieszka SWCN w stężeniu ok. 0,1% obniża transmitancję o ok. 8% a dla stężenia ok. 5% o ok. 80%, w porównaniu do warstwy L,D-PLA nie domieszkowanej.



Rys. 78 Wpływ domieszki SWCN na absorbcję (a) i transmitancję (b) warstw L,D-PLA:SWCN.

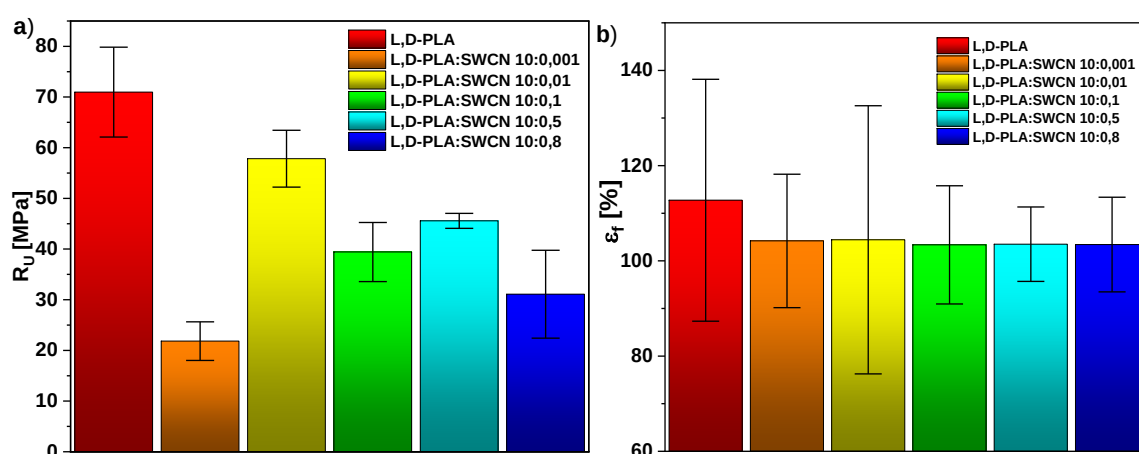
Podsumowując, transmitancja badanych warstw polimerów zależna jest od budowy chemicznej polimeru i wynosi 92% dla L,D-PLA, od 0 do 40% dla PCL i od 0 do 70% dla PBAT. Polimer L,D-PLA charakteryzuje się niską absorbcją, natomiast absorbcja PCL i PBAT wykazuje istnienie pasm dla małych długości fal. Dodatek 5CB wpływa na absorbcję wszystkich badanych polimerów modyfikując ich widma w zakresie poniżej 330nm. Dodatek SWCN powoduje spadek transmitancji każdego badanego polimeru, a w przypadku warstw L,D-PLA w widmie absorbcji zaobserwowano pasma charakterystyczne dla nanorurek węglowych.

11 Badania mechaniczne

Badania mechaniczne zostały wykonane dla dwóch grup kompozytów dwu- i trójskładnikowych na bazie polimeru L,D-PLA i obejmowały analizę wpływu stężenia domieszki na parametry mechaniczne wytworzonych warstw.

11.1 Właściwości mechaniczne warstw dwuskładnikowych L,D-PLA:SWCN

Rysunek 79 prezentuje, w postaci wykresów słupkowych, wartości naprężenia oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu dla warstw kompozytów dwuskładnikowych L,D-PLA:SWCN z różną zawartością SWCN. Natomiast wartości grubości, pola powierzchni i długości oraz naprężenia zrywającego i wydłużenia względnego przy zerwaniu warstw L,D-PLA:SWCN zebrano w tabeli 5. Zaobserwowano, iż nawet niewielka ilość nanorurek węglowych (L,D-PLA:SWCN 10:0,001) 3-krotnie obniża odporność na zerwanie. W przypadku pozostałych wytworzonych warstw, o większej zawartości SWCN, również zanotowano spadek naprężenia podczas zerwania względem warstwy polimeru L,D-PLA nie domieszkowanego. Może to sugerować tworzenie się mikrodomen SWCN powodujących osłabienie struktury polimeru [120]. Dodatkowo, można zaobserwować stopniowe zmniejszanie się naprężenia zrywającego od ok. 60 MPa do ok. 30 MPa wraz ze wzrostem stężenia nanorurek węglowych, poczynając od stężenia 0,01. Wyjątkiem jest warstwa kompozytu L,D-PLA:SWCN 10:0,5 dla której nastąpił wzrost naprężenia zrywającego. Biorąc pod uwagę wydłużenie przy zerwaniu, wszystkie warstwy domieszkowane nanorurkami węglowymi wykazywały podobne wartości (ok. 8-9 punktów procentowych mniejsze w porównaniu do warstwy polimeru nie domieszkowanego).



Rys. 79 Naprężenie zrywające (a) oraz wydłużenie względne przy zerwaniu (b) dla warstw dwuskładnikowych L,D-PLA:SWCN o różnym stężeniu SWCN.

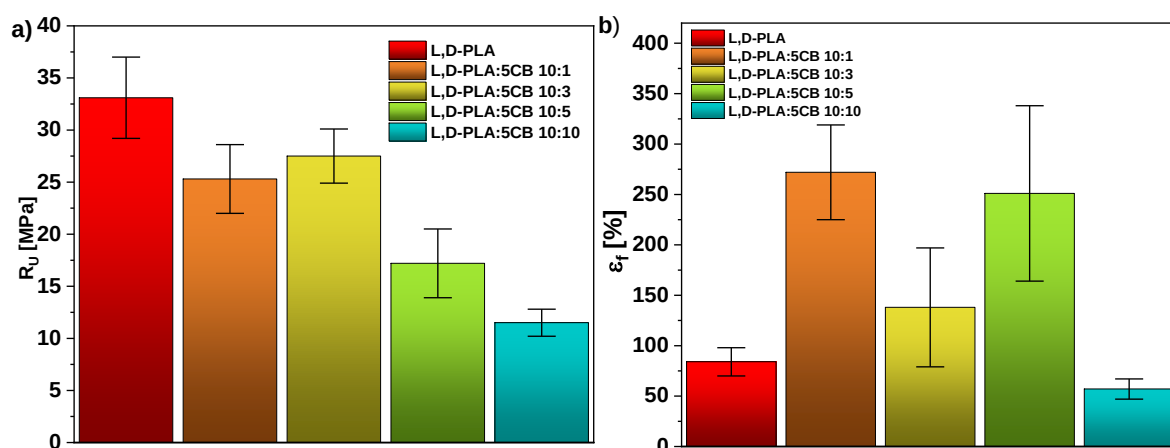
Tabela 5 Parametry wytrzymałościowe dla dwuskładnikowych warstw L,D-PLA:SWCN.

Kompozyt w/w	Grubość [mm]	Pole powierzchni przekroju [mm ²]	Długość [mm]	R_U [MPa]	ε_f [%]
L,D-PLA	0,038	0,38	18,22	$71,0 \pm 8,9$	$112,7 \pm 25,4$
L,D-PLA:SWCN 10:0,001	0,145	1,45	19,82	$21,8 \pm 3,8$	$104,2 \pm 14,0$
L,D-PLA:SWCN 10:0,01	0,047	0,47	17,86	$57,8 \pm 5,6$	$104,4 \pm 28,2$
L,D-PLA:SWCN 10:0,1	0,054	0,54	17,66	$39,4 \pm 5,8$	$103,4 \pm 17,4$
L,D-PLA:SWCN 10:0,5	0,034	0,34	19,9	$45,6 \pm 1,5$	$103,5 \pm 7,8$
L,D-PLA:SWCN 10:0,8	0,044	0,44	19,08	$31,1 \pm 8,7$	$103,4 \pm 9,9$

11.2 Właściwości mechaniczne warstw dwuskładnikowych L,D-PLA:5CB

Domieszka ciekłego kryształu 5CB obniża wytrzymałość matrycy polimerowej L,D-PLA na naprężenia, co jest dobrze widoczne na rysunku 80 oraz w tabeli 6. Zaobserwowano, iż nawet niewielkie stężenie 5CB (L,D-PLA:5CB 10:1) zmniejsza odporność na naprężenia o około 25% (naprężenie zrywające maleje z ok. 33 MPa dla czystego L,D-PLA do ok. 25,3 MPa), natomiast zwiększa elastyczność (wydłużenie względne przy zerwaniu rośnie z ok. 84% dla L,D-PLA do ok. 272%). Podobną tendencję w odniesieniu do warstw polimeru niedomieszkowanego zaobserwowano dla warstw L,D-PLA:5CB przy zawartości 5CB (10:3) i (10:5), natomiast elastyczność oraz wytrzymałość względna na zerwanie warstwy o największym stężeniu 5CB, L,D-PLA:5CB 10:10, zmalała w porównaniu do warstwy polimeru niedomieszkowanego.

Podsumowując, warstwa L,D-PLA:5CB 10:1 charakteryzuje się najwyższą elastycznością spośród badanych dwuskładnikowych warstw L,D-PLA:5CB. Na podstawie wniosków wyciągniętych z pomiarów wytrzymałościowych jak i przeprowadzonych badań dotyczących właściwości termicznych (metoda DSC) oraz właściwości dielektrycznych zaproponowano wybrać kompozycję L,D-PLA:5CB 10:1 jako podstawową do wytwarzania warstw domieszkowanych nanorurkami węglowymi.



Rys. 80 Napężenie zrywające (a) oraz wydłużenie względne przy zerwaniu (b) dla warstw dwuskładnikowych L,D-PLA:5CB o różnym stężeniu 5CB.

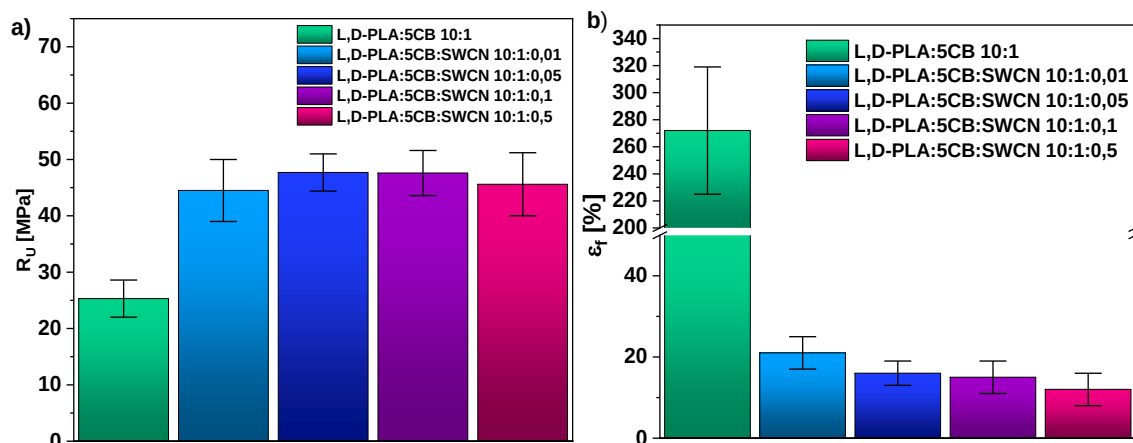
Tabela 6 Parametry wytrzymałościowe dla dwuskładnikowych warstw L,D-PLA:5CB.

Kompozyt w/w	Grubość [mm]	Pole powierzchni przekroju [mm ²]	Długość [mm]	R_U [MPa]	ϵ_f [%]
L,D-PLA	0,080 ± 0,005	0,89	8,2	33,1 ± 3,9	84 ± 14
L,D-PLA:5CB 10:1	0,089 ± 0,004	1,10	9,4	25,3 ± 3,3	272 ± 47
L,D-PLA:5CB 10:3	0,048 ± 0,004	0,60	10,0	27,5 ± 2,6	138 ± 59
L,D-PLA:5CB 10:5	0,057 ± 0,010	0,69	9,2	17,2 ± 3,3	251 ± 87
L,D-PLA:5CB 10:10	0,072 ± 0,004	0,86	10,6	11,5 ± 1,3	57 ± 10

11.3 Właściwości mechaniczne warstw trójskładnikowych L,D-PLA:5CB:SWCN

Przeprowadzone badania wykazały, że w granicach błędu napężenie zrywające dla wszystkich warstw trójskładnikowych L,D-PLA:5CB:SWCN jest takie samo i wynosi ok. 45 MPa (Rys. 81, Tabela 7). Z kolei wydłużenie względne przy zerwaniu maleje wraz ze wzrostem stężenia nanorurek węglowych w warstwie L,D-PLA:5CB:SWCN, zatem inaczej niż dla warstw dwuskładnikowych L,D-PLA:SWCN, gdzie stężenie SWCN nie miało wpływu na wydłużenie względne (wszystkie warstwy domieszkowane nanorurkami węglowymi wykazywały podobne wartości, Rys. 79b). Porównując wyniki badań wytrzymałościowych dla warstw kompozytów L,D-PLA:5CB:SWCN i L,D-PLA:SWCN (rozdz. 11.1) zaobserwowano, że obecność ciekłego kryształu 5CB w warstwie trójskładnikowej wpływa na zmniejszenie elastyczności (Rys. 81b i Rys. 79b) oraz zwiększenie wytrzymałości, o czym świadczy wzrost napężenia przy zerwaniu (Rys. 81a i Rys. 79a). Takie zachowanie jest najprawdopodobniej spowodowane wpływem 5CB

na modyfikację wewnętrznej struktury warstwy, co zaobserwowano w badaniach poliwęglanu domieszkowanego 5CB (jako plastifikator) [121].



Rys. 81 Naprężenie zrywające (a) oraz wydłużenie względne przy zerwaniu (b) dla warstw trójskładnikowych L,D-PLA:5CB:SWCN.

Tabela 7 Parametry wytrzymałościowe dla warstw trójskładnikowych L,D-PLA:5CB:SWCN.

Kompozyt w/w	Grubość [mm]	Pole powierzchni przekroju [mm ²]	Długość [mm]	R_U [MPa]	ϵ_f [%]
L,D-PLA:5CB 10:1	0,089 ± 0,004	1,10	9,4	25,3 ± 3,3	272 ± 47
L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,01	0,043 ± 0,002	0,50	9,7	44,5 ± 5,5	21 ± 4
L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,05	0,047 ± 0,001	0,60	8,5	47,7 ± 3,,3	16 ± 3
L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,1	0,055 ± 0,002	0,70	9,7	47,6 ± 4,0	15 ± 4
L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5	0,050 ± 0,002	0,60	9,7	45,6 ± 5,6	12 ± 4

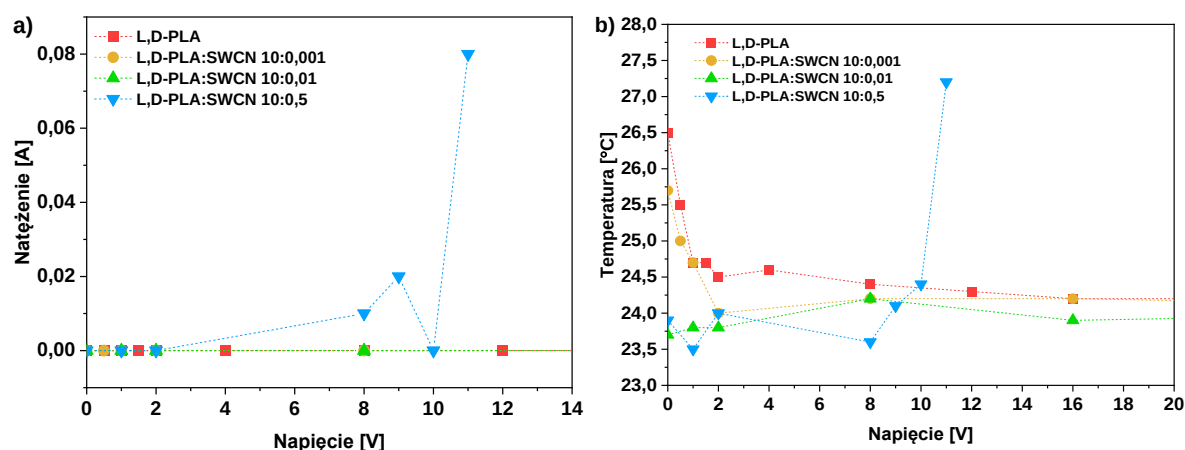
Podsumowując, dodatek SWCN do polimeru L,D-PLA obniża naprężenie zrywające a wydłużenie przy zerwaniu spada o 8-9 pkt procentowych względem warstwy polimeru niedomieszkowanego. Dodatek 5CB zmniejsza odporność na naprężenia oraz zwiększa elastyczność warstwy (zwiększone wydłużenie podczas zerwania). W przypadku wpływu SWCN na L,D-PLA:5CB 10:1 zaobserwowano malejące wydłużenie podczas zerwania natomiast naprężenie zrywające w granicach niepewności było takie samo dla wszystkich badanych warstw.

12 Badania przewodnictwa

Podobnie jak w przypadku badań wytrzymałościowych, badania przewodnictwa zostały wykonane dla warstw dwu- i trójskładnikowych opartych na polimerze L,D-PLA w aspekcie analizy wpływu stężenia SWCN na parametry elektryczne wytworzonych kompozytów.

12.1 Właściwości elektryczne warstw dwuskładnikowych L,D-PLA:SWCN

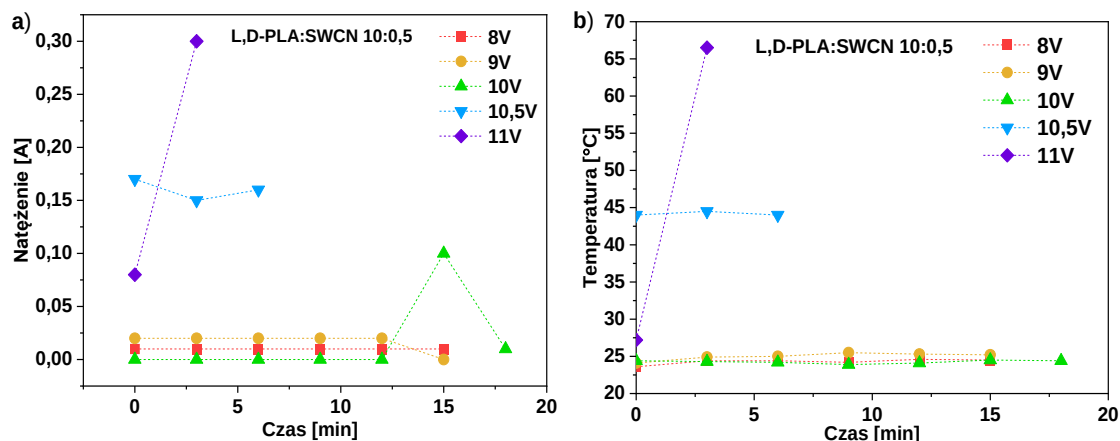
Na rysunek 82 zaprezentowano zależność natężenia prądu oraz temperatury od przyłożonego napięcia, odpowiednio charakterystyki I-U oraz T-U, dla badanych warstw dwuskładnikowych L,D-PLA:SWCN, dla różnego stężenia nanorurek węglowych. Pomiar temperatury wykonano kamerą termowizyjną w celu obserwacji rozkładu temperatury w badanych próbkach podczas przepływu prądu (ciepło Joule'a). Warstwy L,D-PLA:SWCN o stężeniach 10:0,001, 10:0,01 i 10:0,1 nie wykazały zmian temperatury w całym zakresie przyłożonego napięcia (0V do 32V), nie zaobserwowano również natężenia prądu powyżej 0,01A dla wytworzonych kompozytów. Z kolei dla warstwy L,D-PLA:SWCN 10:0,5 zaobserwowano przepływ prądu oraz wzrost temperatury przy 9V. W przypadku warstwy L,D-PLA:SWCN 10:0,5 odnotowano nietypowy spadek prądu poniżej 0,01A przy zwiększaniu napięcia z 9V do 10V (Rys. 82a). Może to sugerować lokalną polaryzację i akumulację ładunku na powierzchni warstwy w domenach izolatora [122], tj. polimeru L,D-PLA.



Rys. 82 Zależność natężenia prądu (a) i temperatury (b) od przyłożonego potencjału dla warstw dwuskładnikowych L,D-PLA:SWCN.

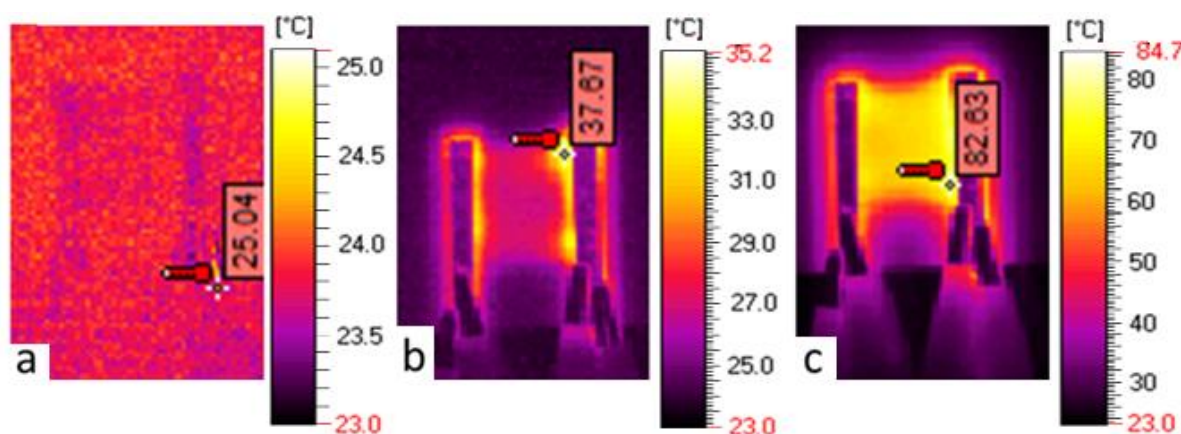
Właściwości warstwy L,D-PLA:SWCN 10:0,5 (wykazującą przepływ prądu i wzrost temperatury pod wpływem przyłożonego napięcia) zbadano także w funkcji czasu. Rysunek 83 prezentuje zależności natężenia prądu oraz temperatury w próbce od różnych wartości przyłożonego napięcia w funkcji czasu dla warstwy L,D-PLA:SWCN 10:0,5. Zaobserwowano, że dla wartości napięć powodujących przepływ prądu powyżej 0,1A wzrasta znacząco temperatura próbki. Dla napięcia poniżej 9V nie obserwowano przepływu prądu oraz zmiany temperatury warstwy.

Dla napięcia 10,5V obserwowane było natężenie prądu ok. 0,15A, przy względnie stałej temperaturze warstwy ok. 44°C. W przypadku napięcia 11V obserwuje się gwałtowny wzrost natężenia prądu (ok. 0,3A) wraz ze wzrostem temperatury (ok. 66,5°C).



Rys. 83 Zależność natężenia prądu (a) i temperatury próbki (b) w funkcji czasu działania ustalonego napięcia dla warstwy L,D-PLA:SWCN o stężeniu 10:0,5.

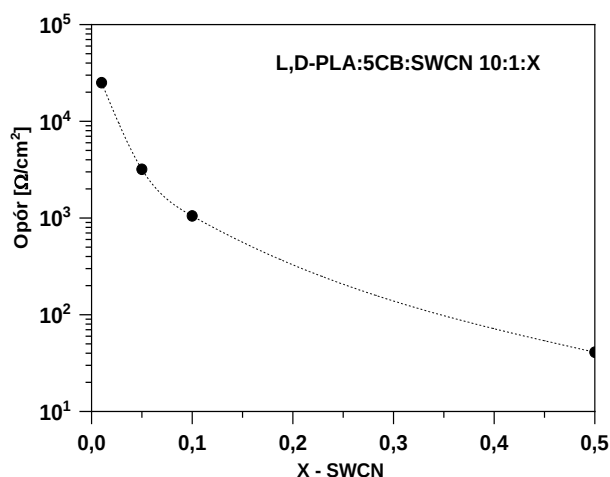
Obrazy termowizyjne zarejestrowane dla warstwy L,D-PLA:SWCN 10:0,5 przy wybranych przyłożonych napięciach przedstawiono na rysunku 84 w postaci zdjęć warstwy z przyłączonymi elektrodami doprowadzającymi napięcie. Na rysunku 84a do próbki przyłożone jest napięcie 2V. Jest ono za małe aby spowodować przepływ prądu, a przy okazji wyemitować ciepło, stąd bardzo trudno dostrzec na zdjęciu termowizyjnym kontury badanej warstwy. Sytuacja się zmieniała, kiedy do warstwy przyłożono napięcie 11V, a rejestrowana wartość natężenia prądu wynosiła 0,08A (Rys. 84b). Na zdjęciu widać wyraźne kontury badanej warstwy ze względu na rozkład temperatury na próbce. W szczególności widocznym jest, że strefa podwyższonej temperatury w warstwie pojawia się głównie w miejscach doprowadzających napięcie. Na rysunku 84c przedstawiono zdjęcie warstwy pod napięciem 11V, przez którą płynie prąd o natężeniu 0,3A. Średnia temperatura warstwy na rysunku 84b wynosi 27,2°C a na rysunku 84c 66,5°C.



Rys. 84 Termogramy warstwy L,D-PLA:SWCN 10:0,5 dla wartości napięcia i natężenia: 2V, 0A (a); 11V, 0,08A (b); i 11V, 0,3A (c).

12.2 Właściwości elektryczne warstw L,D-PLA:5CB:SWCN

Zarówno polimer L,D-PLA jak i ciekły kryształ 5CB są izolatorami i dopiero domieszka SWCN czyni je materiałami przewodzącymi. Dlatego też skupiono się na wytworzeniu kompozytów o ustalonym stosunku L,D-PLA:5CB 10:1 i różnym stężeniu SWCN. Przygotowano warstwy L,D-PLA:5CB:SWCN o stężeniach 10:1:0,5, 10:1:0,1, 10:1:0,05 i 10:1:0,01, dla których uzyskano wartości średniej rezystancji równe odpowiednio 41,0Ω, 1051,5Ω, 3186,8Ω oraz 25061,4Ω. Jak zobrazowano na wykresie przedstawiającym zależność oporu od stężenia nanorurek węglowych (Rys. 85), rezystancja warstw zmienia się wykładniczo wraz ze wzrostem stężenia SWCN w warstwie.

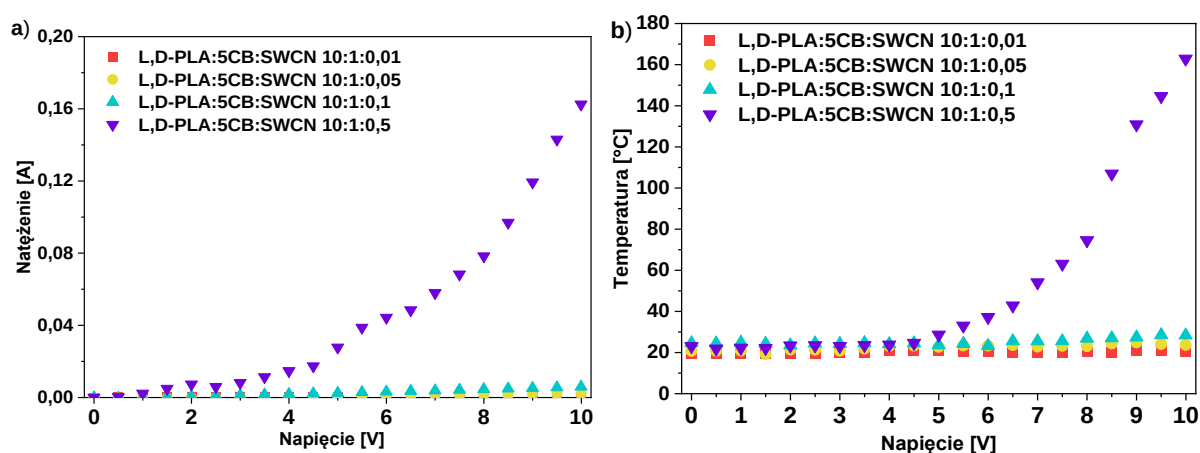


Rys. 85 Zależność oporu od stężenia nanorurek węglowych w warstwach L,D-PLA:5CB:SWCN.

Charakterystyki prądowo-napięciowe oraz temperaturowo-napięciowe dla kompozytów L,D-PLA:5CB:SWCN przedstawiono odpowiednio na rysunku 86a i 86b. Wszystkie badane warstwy, poza warstwą L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5, wykazują liniową zależność natężenia prądu od przyłożonego napięcia. W przypadku warstwy L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5, zależność I-U można podzielić na dwa obszary liniowe o różnym nachyleniu prostej, z ugięciem między 5V a 7V, przy czym dla

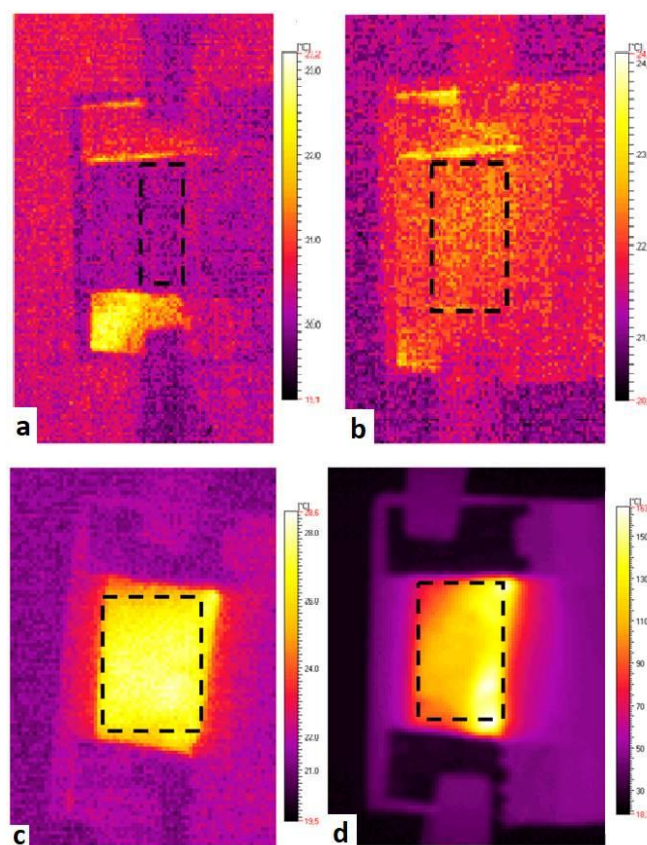
wyższych napięć nachylenie jest większe. Takie zachowanie może być związane z przejściem fazowym w próbce, podczas którego nanorurki węglowe w matrycy polimerowej ulegają przeorientowaniu poprawiając przewodnictwo [123]. Potwierdzeniem tego wniosku jest fakt, że zakrzywienie krzywej (Rys. 86b) występuje w zakresie temperatur odpowiadającej zimnej krystalizacji (90-140°C) jaką zaobserwowano w badaniach DSC i POM (Rys. 23 i Rys. 67).

Porównując rysunki 82a oraz 86a można zauważyć znaczącą poprawę przewodnictwa warstwy L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 względem warstwy bez dodatku ciekłego kryształu 5CB. Wynika z tego, że ciekły kryształ 5CB ułatwia przepływ prądu przez warstwę powodując niewielki przepływ nawet dla małych wartości napięć przyłożonych do warstwy.



Rys. 86 Zależność natężenia prądu (a) i temperatury (b) od przyłożonego napięcia dla warstw L,D-PLA:5CB:SWCN.

Obrazy termowizyjne dla wszystkich badanych warstw L,D-PLA:5CB:SWCN dla przyłożonego napięcia 10V wraz z zaznaczonym badanym obszarem zaprezentowano na rysunku 87a-d. Analiza termogramów wskazuje, że warstwy nagrzewają się jednorodnie, bez widocznych defektów. Dla napięcia 10 V, temperatury warstw L,D-PLA:5CB:SWCN o stężeniach 10:1:0,01 , 10:1:0,05 i 10:1:0,1 nie przekraczają 30°C, natomiast warstwa 10:1:0,5 nagrzewa się do ok. 160°C. Sugeruje to silną korelację rejestrowanego natężenia prądu z temperaturą warstwy.



Rys. 87 Termogramy warstw L,D-PLA:5CB:SWCN o stężeniach 10:1:0,01 (a), 10:1:0,05 (b), 10:1:0,1 (c), 10:1:0,5 (d); napięcie 10V. Wyróżniony obszar był poddawany analizie.

Podsumowując, przepływ prądu o wartości co najmniej 0,01A zarejestrowano dla warstwy L,D-PLA:SWCN 10:0,5 przy napięciu 9V, obserwując również wzrost temperatury warstwy spowodowany przepływem ładunku elektrycznego (ciepło Joule'a). Obszar podwyższonej temperatury pojawia się głównie na łączeniu warstwy z przewodami doprowadzającym napięcie. W przypadku warstwy L,D-PLA:SWCN 10:0,5 dla napięcia 11V bardzo szybko rośnie natężenie prądu do 0,3A a temperatura warstwy osiąga 66,5°C. Warstwa L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 charakteryzuje się kilkukrotnym wzrostem rejestrowanego natężenia prądu względem warstwy bez dodatku 5CB. Nagrzewanie się warstwy jest jednorodne bez defektów. Powyżej 8V warstwa nagrzewa się do temperatury powyżej T_g powodując przejście fazowe polimeru do fazy krystalicznej, w tym przypadku ułatwiając przepływ prądu.

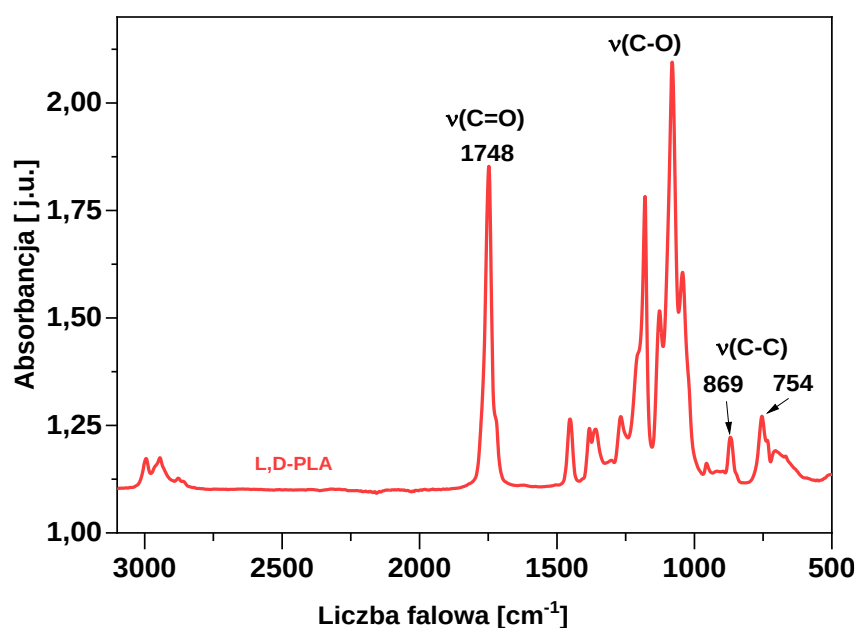
13 Pomiary ATR FT-IR

Wpływ jednościennych przewodzących nanorurek węglowych oraz ciekłego kryształu 5CB na strukturę chemiczną matrycy polimerowej (L,D-PLA, PBAT, PCL) został przeanalizowany metodą ATR FT-IR. Wszystkie badania były prowadzone w temperaturze 20°C.

13.1 Materiały hybrydowe na bazie polimeru L,D-PLA

13.1.1 Widma FT-IR dla polimeru L,D-PLA

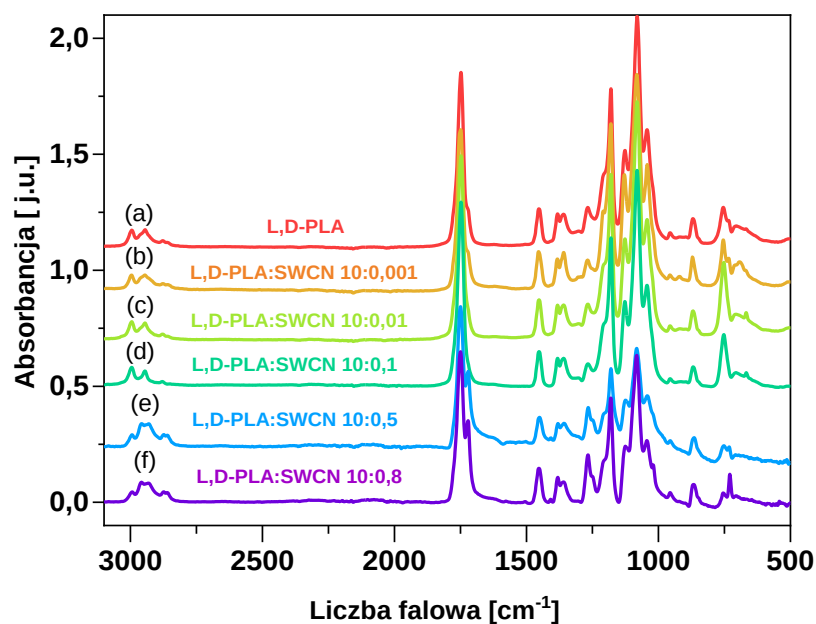
W widmie polimeru L,D-PLA najsilniejsze pasma w zakresie 1300–1000 cm^{-1} oraz 1748 cm^{-1} są związane z drganiami rozciągającymi odpowiednio $\nu(\text{C-O})$ i $\nu(\text{C=O})$ (Rys. 88). Widoczne są również drgania rozciągające i zginające grup metylowych CH_3 w postaci pasm w zakresach 3100–2800 cm^{-1} oraz 1480–1300 cm^{-1} . Dla małych liczb falowych 869 cm^{-1} i 754 cm^{-1} występują drgania $\nu(\text{C-C})$ [124]. Zarejestrowane widmo FT-IR dla polimeru L,D-PLA pokrywa się z danymi literaturowymi [124], zatem potwierdza to dobrą jakość materiału stosowanego jako matryca w wytwarzanych materiałach hybrydowych.



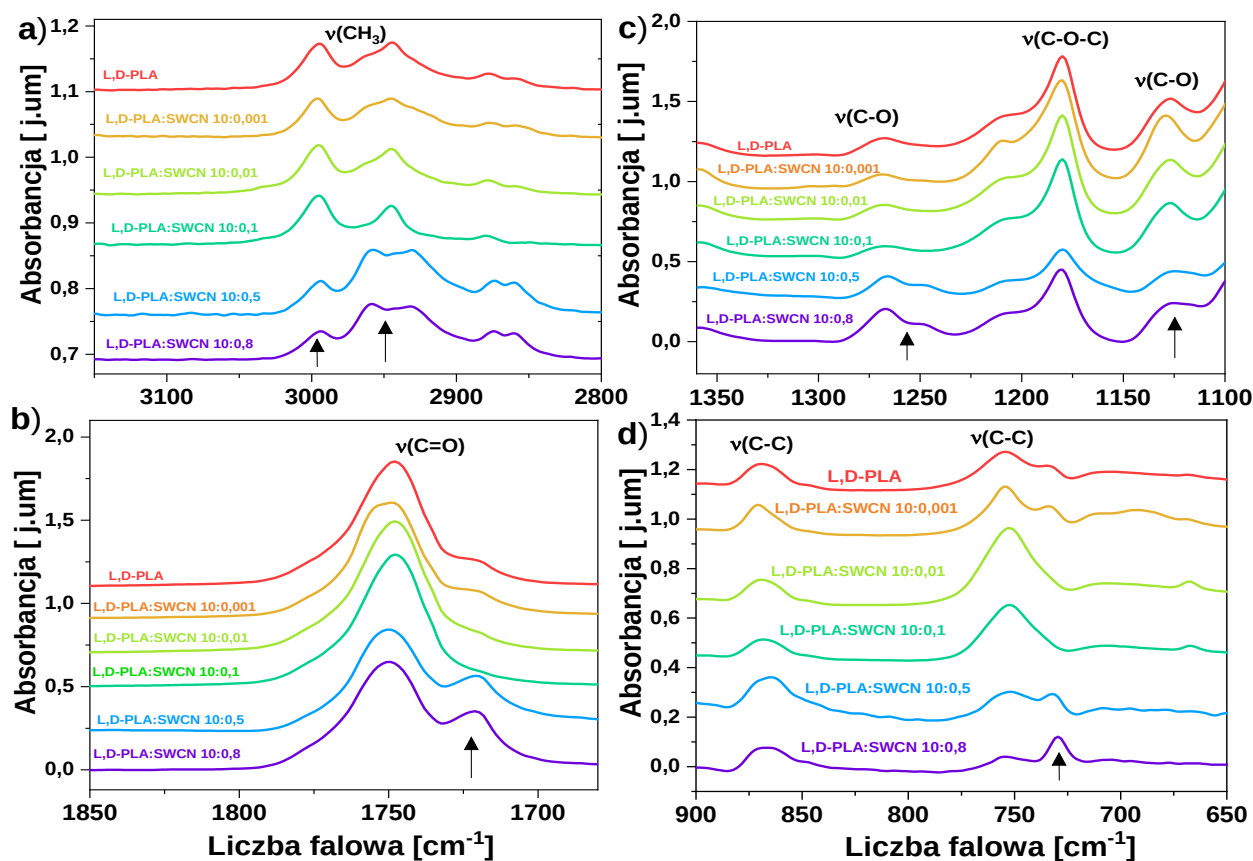
Rys. 88 Widmo FT-IR dla warstwy L,D-PLA.

13.1.2 Wpływ SWCN na właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni polimeru L,D-PLA

Wpływ stężenia SWCN na właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni dla dwuskładnikowych materiałów hybrydowych L,D-PLA:SWCN przedstawiono na rysunku 89, natomiast zakresy widm, dla których pasma uległy modyfikacji na rysunku 90. Widocznym jest, że modyfikacje widma pojawiają się dopiero dla warstw z większą zawartością SWCN tj. L,D-PLA:SWCN 10:0,5 oraz 10:0,8. Oznacza to, że jednościennne nanorurki węglowe nie zmieniają struktury molekularnej polimeru, jednak z nim oddziałują.



Rys. 89 Widma FT-IR dla warstw L,D-PLA:SWCN, temperatura 20°C.



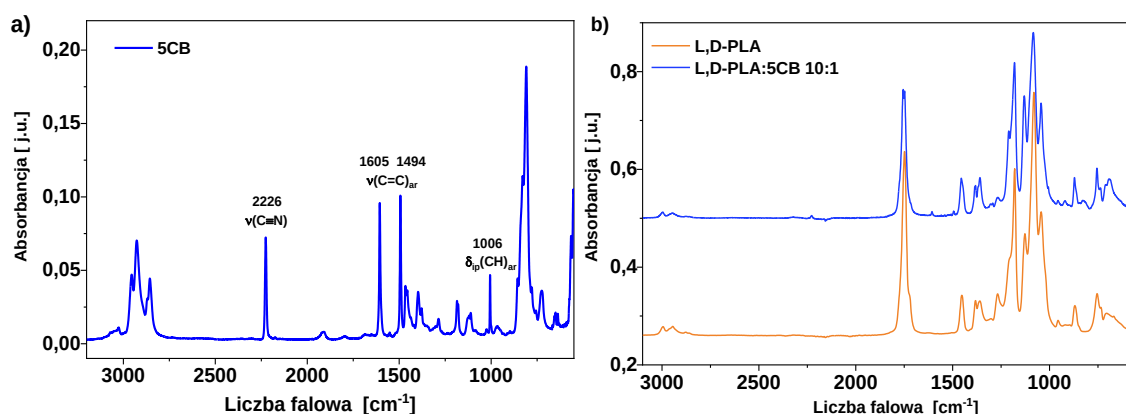
Rys. 90 Wybrane zakresy widma FT-IR dla warstw L,D-PLA:SWCN: 3150–2800 cm⁻¹ (a), 1850–1680 cm⁻¹ (b), 1320–1100 cm⁻¹ (c) i 900–650 cm⁻¹ (d). Strzałkami zaznaczono pasma, które uległy zmianie.

Zaobserwowano modyfikację pasm związanych z drganiami rozciągającymi $\nu(\text{CH}_3)$, oznaczonymi strzałkami na rysunku 90a. Pasma w 2995 cm^{-1} zmniejsza swoją intensywność wraz ze wzrostem stężenia SWCN. Zmienia się również kształt pasma przy 2944 cm^{-1} , w skład którego wchodzi trzy maksima: główne w 2944 cm^{-1} i dwa boczne w 2964 cm^{-1} i 2929 cm^{-1} . Niewielkie stężenie SWCN w warstwie L,D-PLA:SWCN 10:0,01 powoduje zwężenie pasma, natomiast wzrost stężenia nanorurek węglowych w warstwach L,D-PLA:SWCN 10:0,5 i 10:0,8 skutkuje wzrostem intensywności pasm bocznych. Na wykresach zaprezentowanych na rysunku 90b i 90c uwidoczniło się, że pasma o maksimach w 1748 cm^{-1} i 1266 cm^{-1} odpowiadające drganiom $\nu(\text{C}=\text{O})$ i $\nu(\text{CO})$ dzielą się na dwie składowe, a pasmo z maksimum w 1127 cm^{-1} odpowiadające drganiu $\nu(\text{CO})$ ulega znacznemu poszerzeniu dla kompozytów L,D-PLA:SWCN 10:0,5 i 10:0,8. W obszarze małych liczb falowych (Rys. 90d) zaobserwowano zmiany w pasmach związanych z drganiami $\nu(\text{C}-\text{C})$ o maksimach w 754 cm^{-1} i 733 cm^{-1} . Zachowanie tych pasm wraz ze wzrostem stężenia SWCN jest odwrotne: intensywność pasma 733 cm^{-1} rośnie a pasma 754 cm^{-1} maleje. Minimum intensywności pasma 733 cm^{-1} oraz maksimum intensywności pasma 754 cm^{-1} zaobserwowano w warstwie L,D-PLA:SWCN 10:0,1. Zatem wraz ze wzrostem stężenia SWCN początkowo obserwuje się spadek intensywności pasma 733 cm^{-1} a następnie jego wzrost, natomiast w przypadku pasma 754 cm^{-1} najpierw obserwuje się wzrost intensywności a następnie spadek.

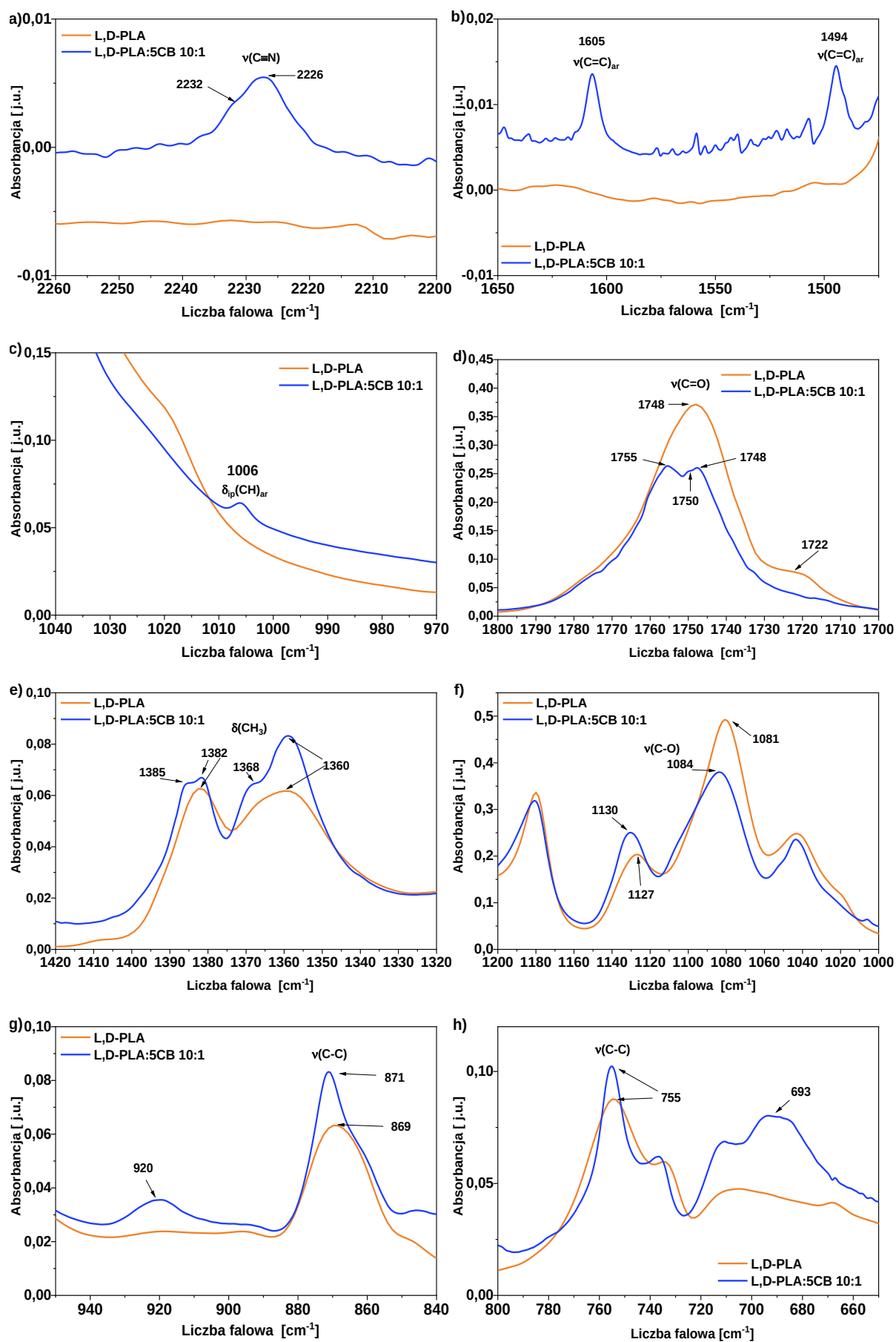
Podsumowując, w dwuskładnikowych materiałach hybrydowych L,D-PLA:SWCN nie pojawiają się wiązania chemiczne a jedynie interakcje wiążące pomiędzy cząsteczkami polimeru L,D-PLA oraz SWCN, i interakcje te dotyczą wszystkich części polimeru.

13.1.3 Wpływ ciekłego kryształu 5CB na właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni dla polimeru L,D-PLA

Widmo FT-IR ciekłego kryształu 5CB z oznaczonymi pasmami charakterystycznymi przedstawiono na rysunku 91a, natomiast widmo dwuskładnikowego materiału hybrydowego L,D-PLA:5CB 10:1 na rysunku 91b. Widocznym jest, że w widmie FT-IR kompozytu L,D-PLA:5CB 10:1 pojawiają się zmiany w porównaniu do warstwy L,D-PLA niedomieszkowanej, m.in. pojawiają się nowe pasma charakterystyczne dla ciekłego kryształu 5CB (2226 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} , 1494 cm^{-1} i 1006 cm^{-1}) (Rys. 92a-c).



Rys. 91 Widmo FT-IR ciekłego kryształu 5CB (a) oraz warstw L,D-PLA:5CB 10:1 i L,D-PLA (b).



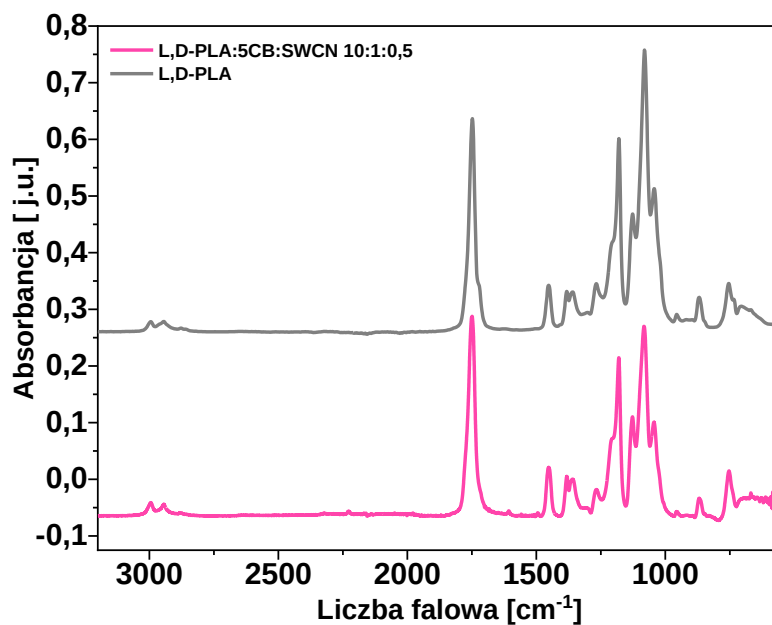
Rys. 92 Wybrane zakresy widm FT-IR dla warstw L,D-PLA i L,D-PLA:5CB 10:1: 2260–2200 cm⁻¹ (a), 1650–1450 cm⁻¹ (b), 1040–970 cm⁻¹ (c), 1800–1700 cm⁻¹ (d), 1420–1320 cm⁻¹ (e), 1200–1000 cm⁻¹ (f), 930–840 cm⁻¹ (g) i 800–650 cm⁻¹ (h).

Pasmo o maksimum w 1748 cm^{-1} związane z drganiami rozciągającymi $\nu(\text{C}=\text{O})$ grupy karbonylowej ulega niewielkiemu przesunięciu (o 3 cm^{-1}) w kierunku większych liczb falowych oraz ulega podziałowi na trzy składowe z maksimami w 1755 cm^{-1} , 1750 cm^{-1} i 1748 cm^{-1} (Rys. 92d). Z kolei pasmo o maksimum w 1722 cm^{-1} w warstwie L,D-PLA nie występuje w warstwie kompozytu L,D-PLA:5CB 10:1 (Rys. 92d). Zmiana intensywności oraz przesunięcie maksimum występuje również dla pasm związanych z drganiami $\nu(\text{C}-\text{O})$ o maksimach w 1081 cm^{-1} oraz 1127 cm^{-1} (Rys. 92f). Pasma związane z drganiami $\delta(\text{CH}_3)$ o maksimach w 1382 cm^{-1} i 1360 cm^{-1} występujące w polimerze L,D-PLA dzielą się na dwie składowe ujawniając istnienie dodatkowych pasm o maksimach w 1385 cm^{-1} oraz 1368 cm^{-1} w warstwie z dodatkiem ciekłego kryształu 5CB (Rys. 92e). Z kolei w obszarze małych liczb falowych pasma o maksimach ok. 869 cm^{-1} i 755 cm^{-1} stają się węższe i bardziej intensywne (Rys. 92g), i pojawiają się dwa nowe pasma o maksimach w 920 cm^{-1} oraz 693 cm^{-1} (Rys. 92g-h). Pasmo przy 2226 cm^{-1} związane z drganiami $\nu(\text{CN})$ w 5CB jest rozszczepione i widoczne jest dodatkowe maksimum w bocznym ramieniu pasma przy 2232 cm^{-1} (Rys. 92a).

Podsumowując, domieszka ciekłego kryształu 5CB do polimeru L,D-PLA wpływa na właściwości absorpcyjne L,D-PLA w zakresie podczerwieni, czego wymiernym efektem są przesunięcia, zmiany intensywności lub pojawienie się albo zanik konkretnych pasm w widmach FT-IR. Może to świadczyć o możliwości istnienia niekowalencyjnych oddziaływań między grupami karbonyłowymi L,D-PLA oraz nitryłowymi 5CB.

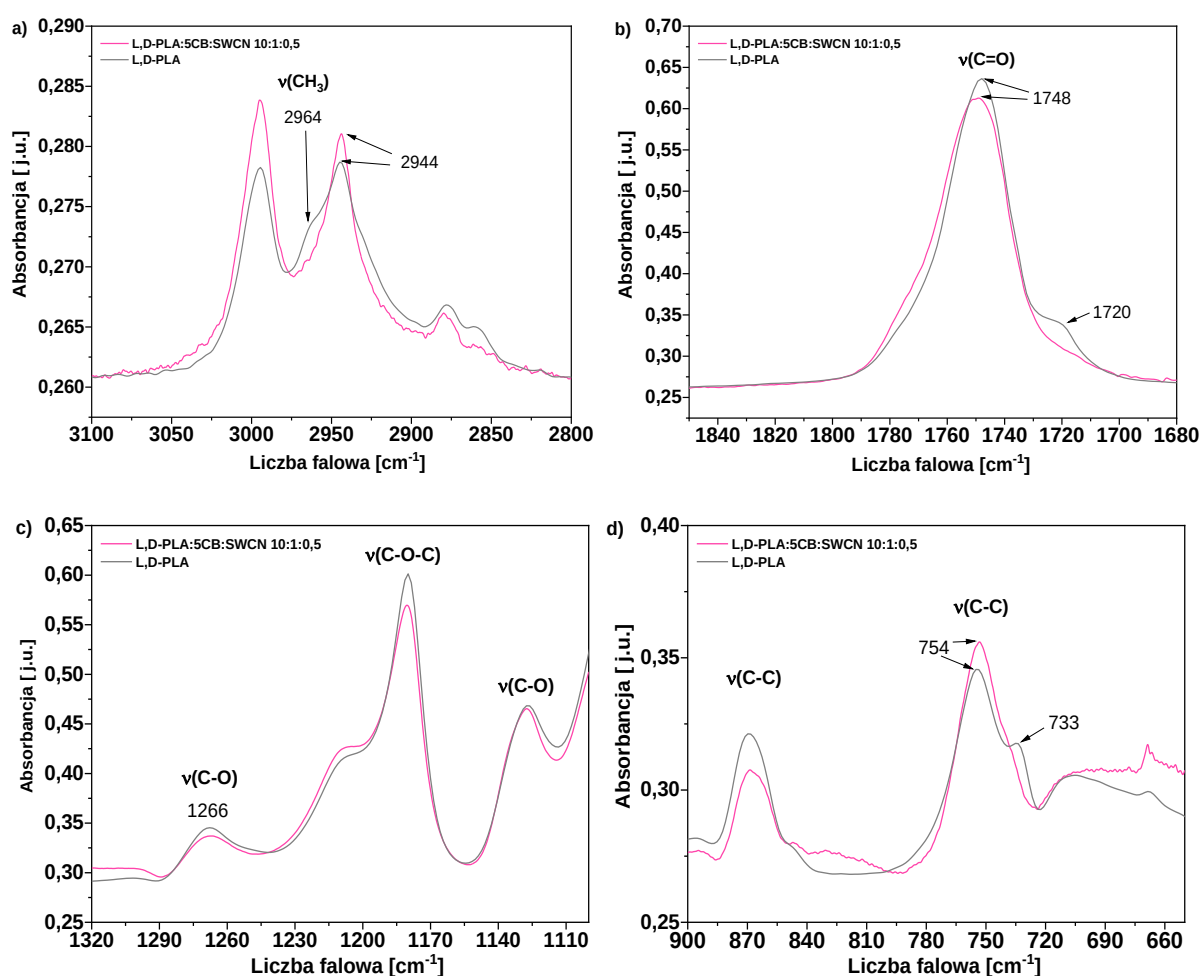
13.1.4 Jednoczesny wpływ SWCN i 5CB na właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni polimeru L,D-PLA

Na rysunku 93 zaprezentowano widmo FT-IR dla trójskładnikowej warstwy L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,05 wraz z widmem dla warstwy polimeru L,D-PLA, a na rysunku 94 zakresy widma FT-IR odpowiadające pasmom, które w przypadku warstw L,D-PLA:SWCN uległy modyfikacji.



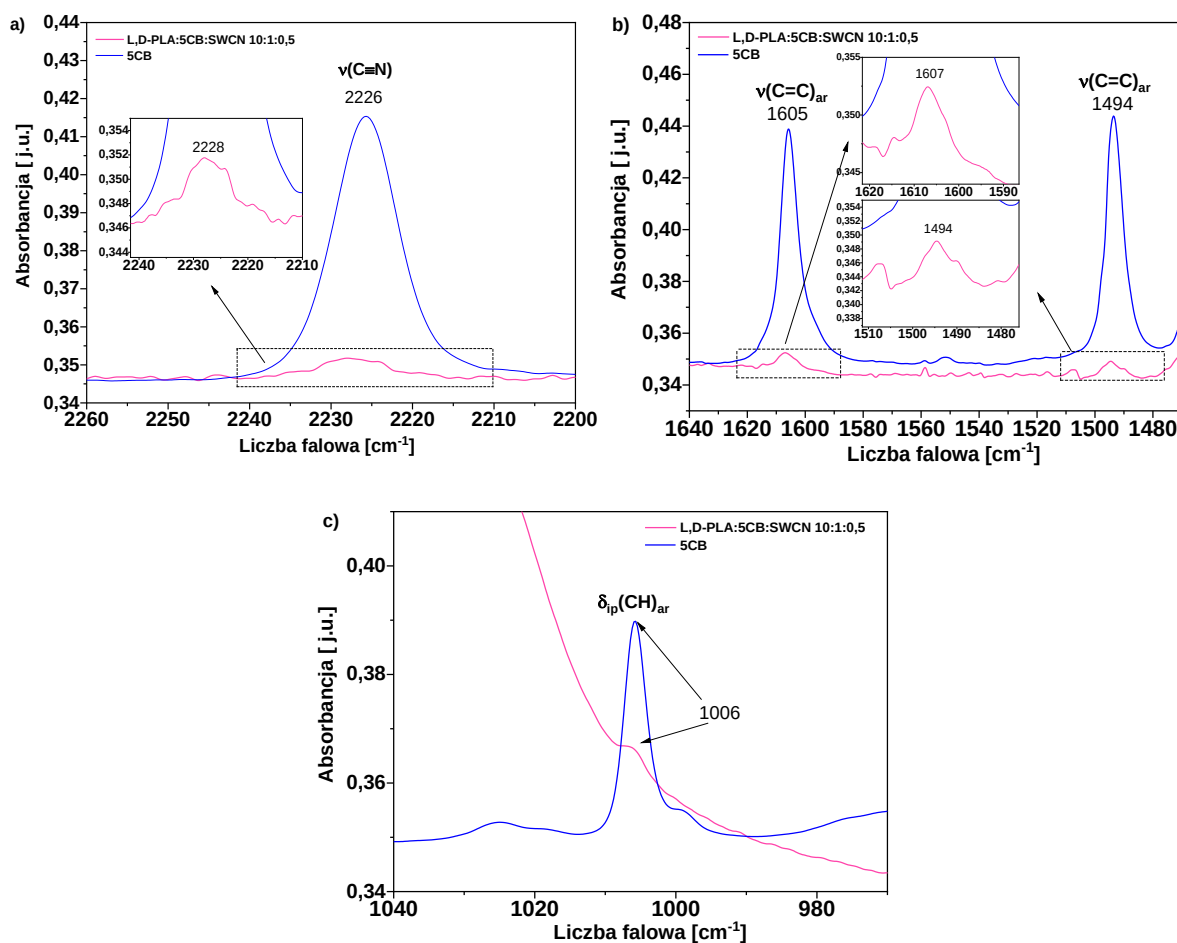
Rys. 93 Widma FT-IR dla warstwy polimeru L,D-PLA oraz warstwy L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5.

Dla warstwy polimeru L,D-PLA pasmo odpowiadające drganiom $\nu(\text{CH}_3)$ o maksimum w 2944 cm^{-1} zawiera pasmo boczne 2964 cm^{-1} które jest nieobecne w warstwie L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 (Rys. 94a). Podobna sytuacja występuje dla pasm 1748 cm^{-1} oraz 754 cm^{-1} (Rys. 94 b i d), odpowiadającym odpowiednio drganiom $\nu(\text{C=O})$ i $\nu(\text{C-C})$. Pasma boczne o maksimach w 1720 cm^{-1} oraz 733 cm^{-1} nie występują w widmie FT-IR warstwy L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5. W przypadku pasma 1266 cm^{-1} odpowiadającego drganiom $\nu(\text{C-O})$ nie obserwuje się podziału na dwie składowe jak to miało miejsce w widmie FT-IR dla warstw L,D-PLA:SWCN (Rys. 94c i Rys. 90c). Wynika z tego, że wpływ SWCN na właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni dla L,D-PLA jest inny w przypadku obecności ciekłego kryształu 5CB.



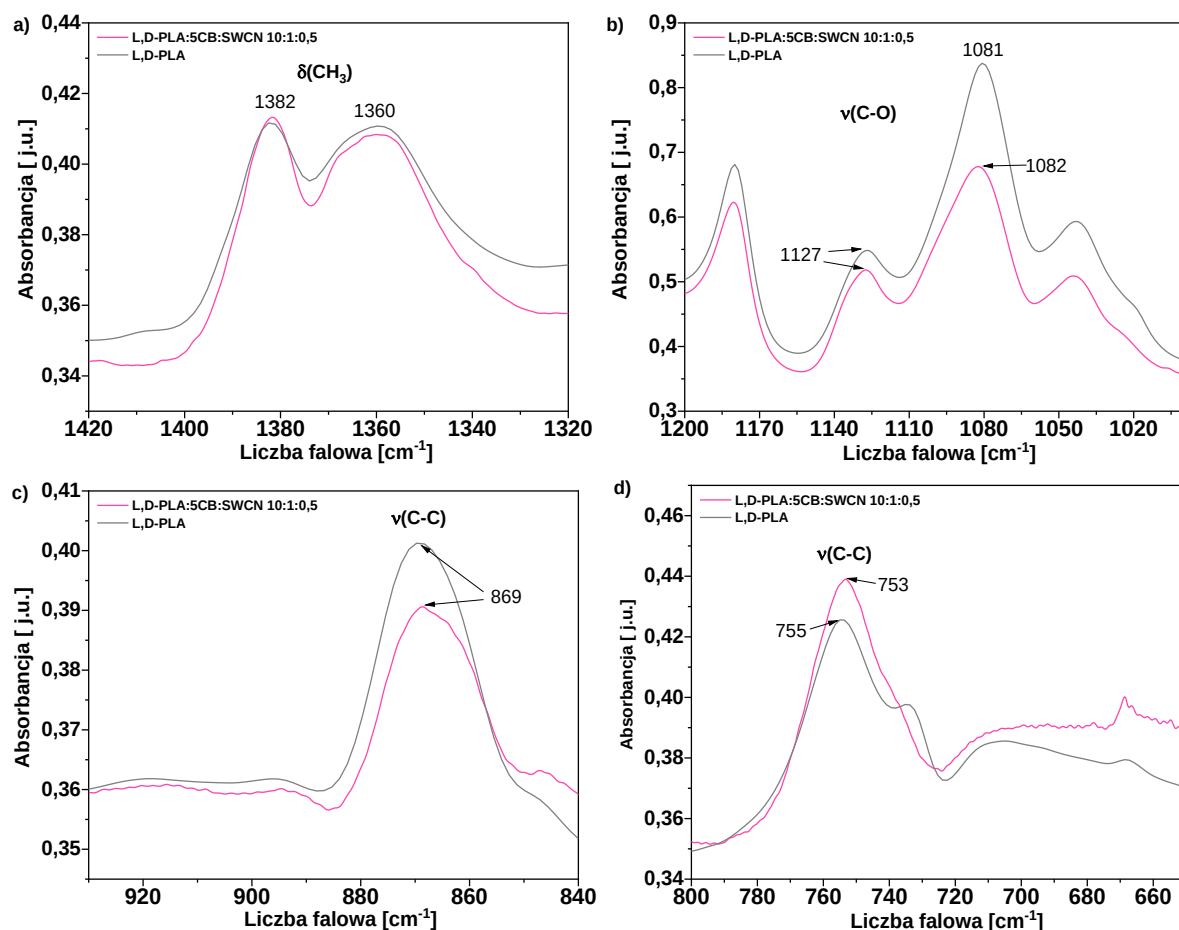
Rys. 94 Wybrane zakresy widma FT-IR dla warstwy L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 oraz L,D-PLA: $3100\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ (a), $1850\text{--}1680 \text{ cm}^{-1}$ (b), $1320\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ (c) i $900\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ (d).

W widmie FT-IR warstwy L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 zaobserwowano ponadto pasma charakterystyczne dla ciekłego kryształu 5CB przy 2226 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} , 1494 cm^{-1} i 1006 cm^{-1} , co jest pokazane na rysunku 95a-c.



Rys. 95 Wybrane zakresy widm FT-IR dla 5CB i L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5: $2260\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ (a), $1640\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ (b), $1040\text{--}970\text{ cm}^{-1}$ (c).

Na rysunku 96 przedstawiono zakresy widma FT-IR dla warstwy L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 w zakresach falowych które uległy modyfikacji dla warstwy L,D-PLA:5CB 10:1. Podobieństwo pomiędzy widmami dla warstw L,D-PLA:5CB 10:1 oraz L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 uwidacznia się w przypadku pasma 1081 cm^{-1} , którego maksimum przesuwają się w kierunku wyższych liczb falowych (Rys. 96 b). W zaprezentowanych widmach FT-IR (Rys. 96 c,d) nie pojawiają się dodatkowe pasma w 920 cm^{-1} i 693 cm^{-1} , jak to miało miejsce dla warstwy L,D-PLA:5CB 10:1 (Rys. 92g,h). Nie dochodzi również do podziału pasm 1382 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} i 1748 cm^{-1} (Rys. 96a,b i Rys. 92d,e). Pasma o maksimum 1127 cm^{-1} oraz 869 cm^{-1} nie ulega przesunięciu jak to miało miejsce dla warstwy L,D-PLA:5CB 10:1 (Rys. 96 b,c), natomiast przesunięciu ulega pasmo o maksimum w 755 cm^{-1} w kierunku niższych liczb falowych o 2 cm^{-1} (Rys. 96 d).

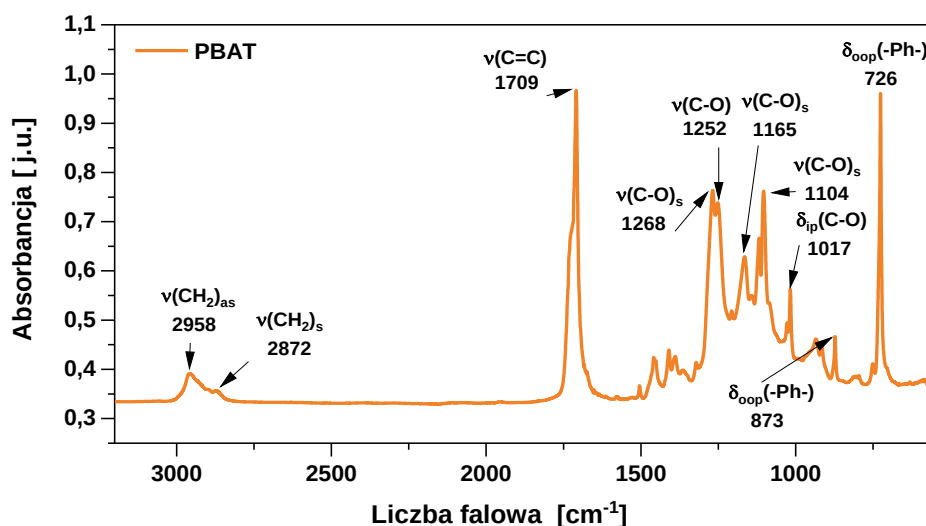


Rys. 96 Wybrane zakresy widm FT-IR dla warstw L,D-PLA i L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5: $1420\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$ (a), $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (b), $930\text{--}840\text{ cm}^{-1}$ (c) i $800\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ (d).

13.2 Materiały hybrydowe na bazie polimeru PBAT

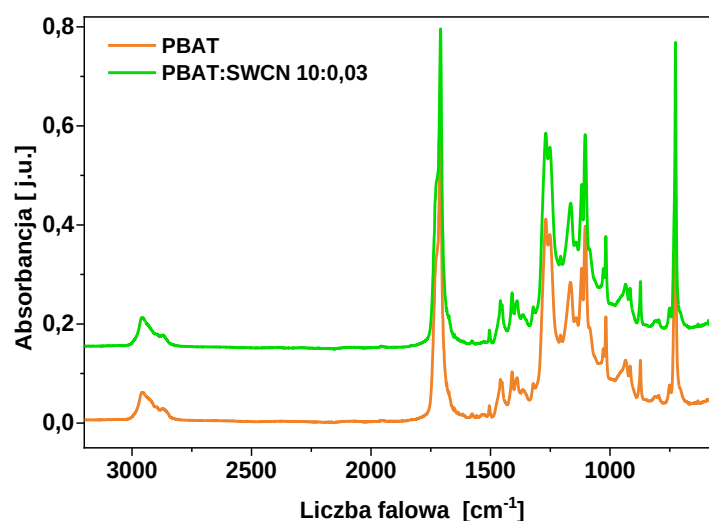
13.2.1 Wpływ SWCN na właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni dla polimeru PBAT

Widmo FT-IR dla warstwy polimeru PBAT przedstawiono na rysunku 97 z zaznaczonym pochodzeniem odpowiednich pasm [125,126].



Rys. 97 Widmo FT-IR dla warstwy polimeru PBAT.

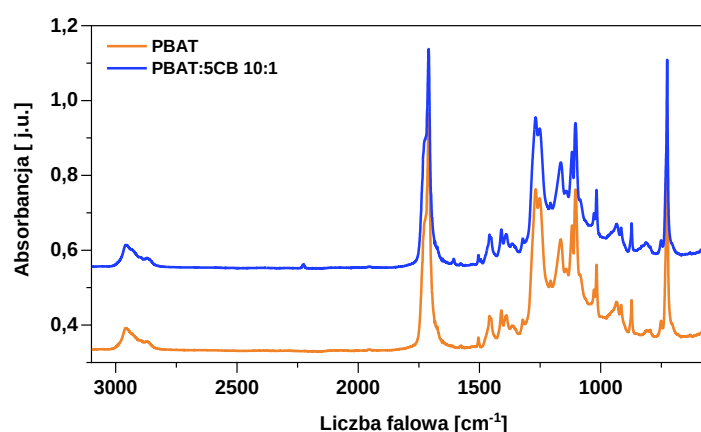
W przeciwieństwie do kompozytu dwuskładnikowego L,D-PLA:SWCN, nie obserwowano widocznego wpływu domieszki jednościennej nanorurek węglowych na widmo FT-IR PBAT:SWCN 10:0,03 (Rys. 98). Sugeruje to brak zmian w wiązaniach chemicznych polimeru bazowego PBAT i nanorurek węglowych.



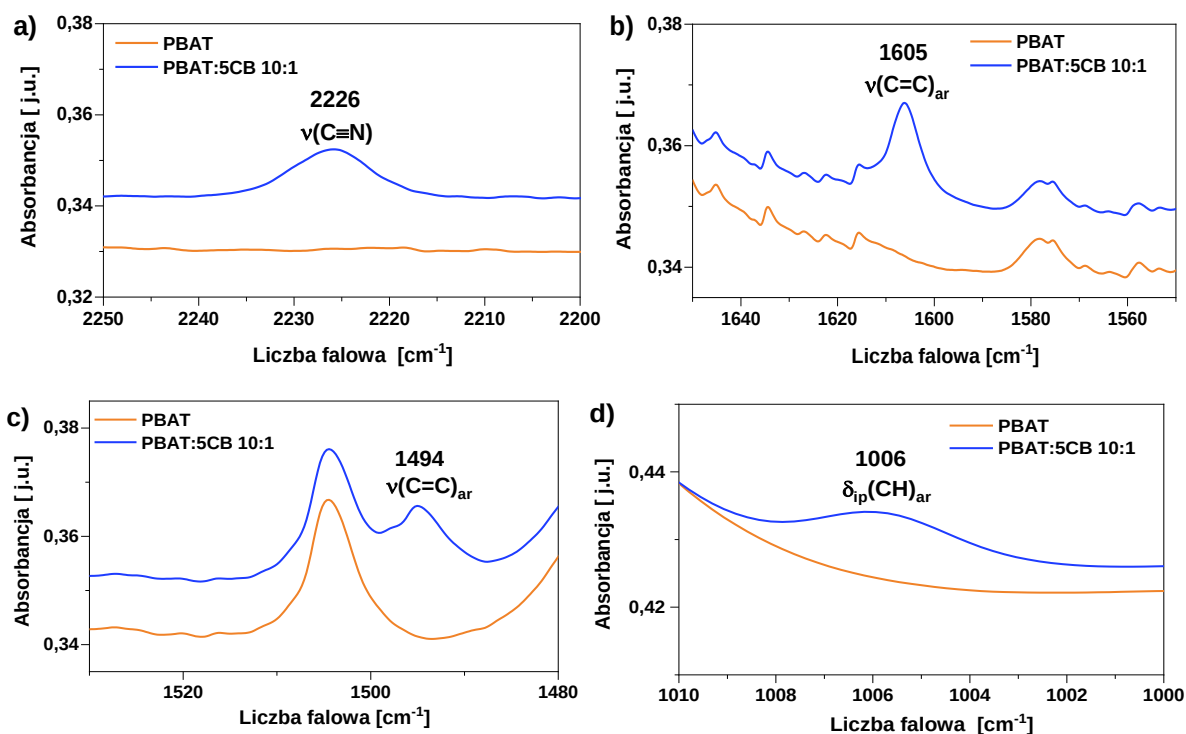
Rys. 98 Widma FT-IR dla warstwy polimeru PBAT oraz warstwy PBAT:SWCN 10:0,03.

13.2.2 Wpływ 5CB na właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni dla polimeru PBAT

Zarejestrowane widmo kompozytu PBAT:5CB 10:1 pokazuje (Rys. 99), że domieszka ciekłego kryształu 5CB nie ma wpływu na zmianę właściwości absorpcyjnych w zakresie podczerwieni dla polimeru PBAT, podobnie jak domieszka SWCN. Pojawiają się jedynie dodatkowe pasma, charakterystyczne dla 5CB (w 2226 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} , 1494 cm^{-1} i 1006 cm^{-1}). Natomiast nie obserwowano żadnych dodatkowych pasm wskazujących na powstanie nowych wiązań lub interakcji pomiędzy łańcuchami matrycy PBAT a molekułami ciekłego kryształu 5CB (Rys. 99).



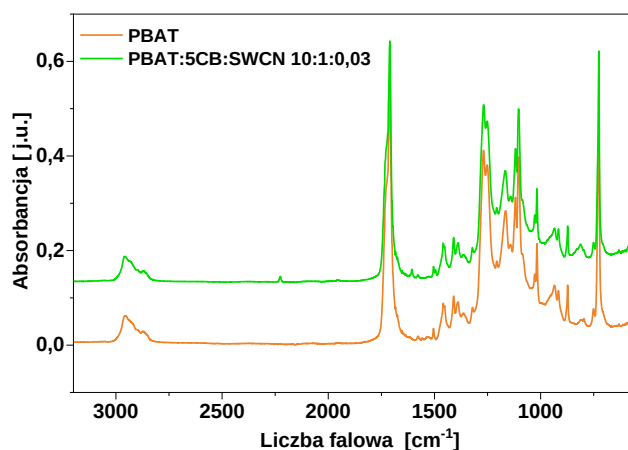
Rys. 99 Widma FT-IR dla warstw PBAT oraz PBAT:5CB 10:1.



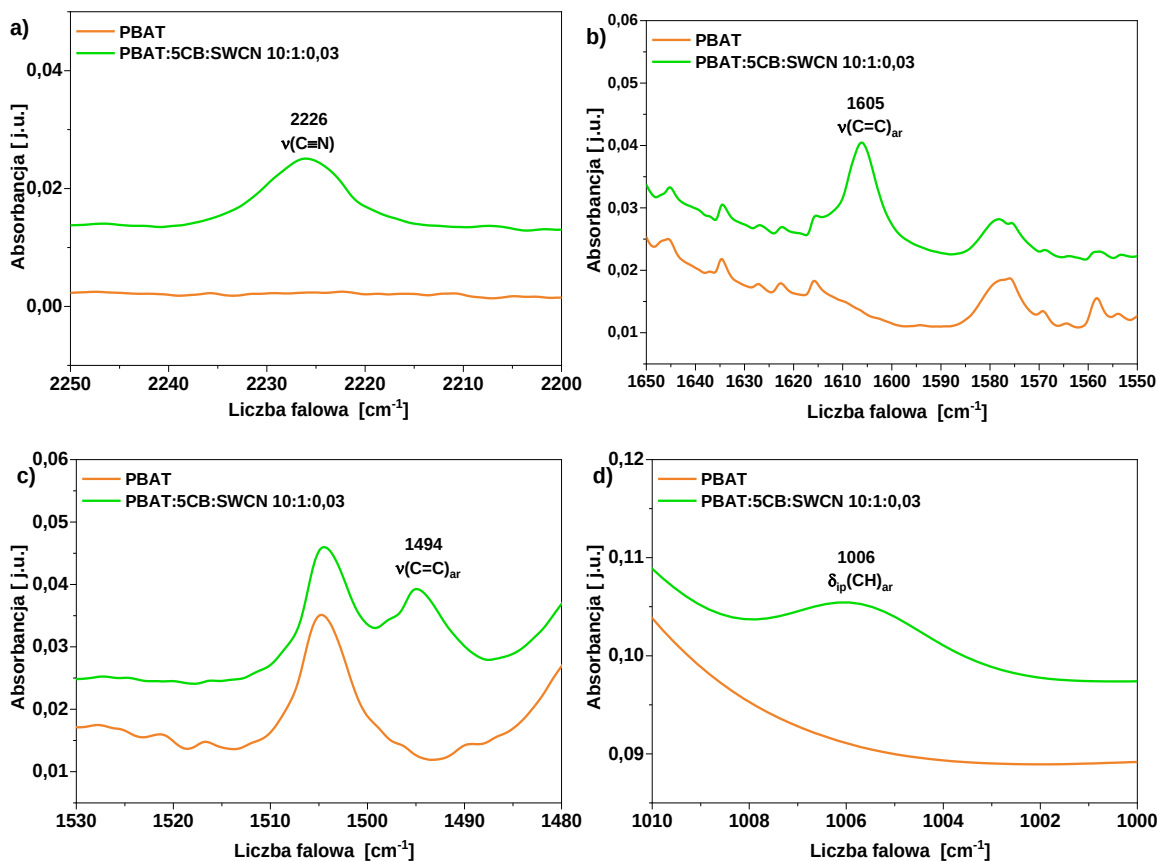
Rys. 100 Wybrane zakresy widm FT-IR dla warstw PBAT i PBAT:5CB 10:1: $2250\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ (a), $1650\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ (b), $1530\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ (c), $1010\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (d).

13.2.3 Wpływ domieszek SWCN i 5CB na właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni dla polimeru PBAT

Otrzymane widmo FT-IR trójskładnikowego materiału hybrydowego PBAT:5CB:SWCN 10:1:0,03 jest takie samo jak dla widma dwuskładnikowego materiału PBAT:5CB 10:1 (Rys. 101 i Rys. 99) – widoczne są pasma świadczące o obecności ciekłego kryształu 5CB, bez dodatkowych zmian w widmie, mogących sugerować łączony efekt oddziaływania trzech składników jakim są matryca polimerowa, ciekły kryształ 5CB oraz jednościenne przewodzące nanorurki węglowe (Rys. 101 i Rys. 102).



Rys. 101 Widma FT-IR dla warstwy PBAT oraz PBAT:5CB:SWCN 10:1:0,03.

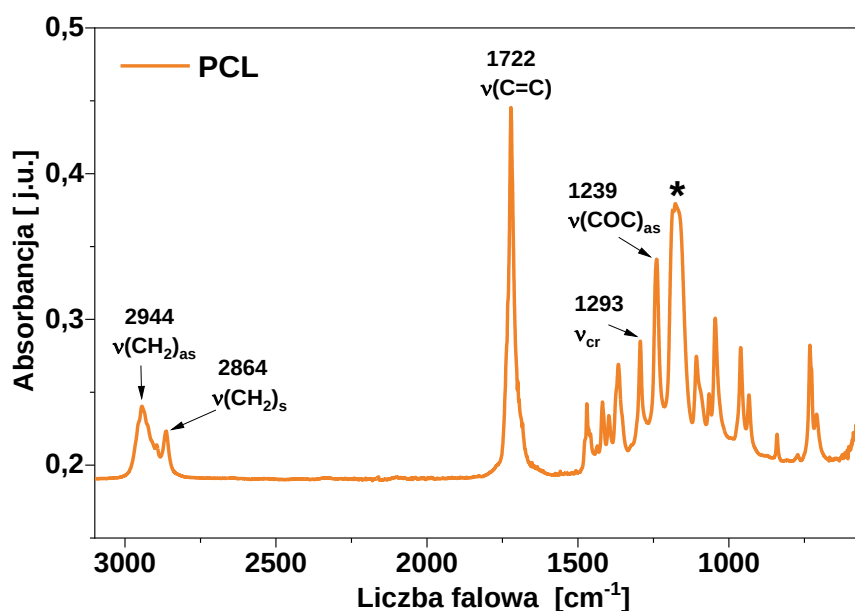


Rys. 102 Wybrane zakresy widm FT-IR dla warstw PBAT i PBAT:5CB:SWCN 10:1:0,03: 2250–2200 cm^{-1} (a), 1650–1550 cm^{-1} (b), 1530–1480 cm^{-1} (c), 1010–1000 cm^{-1} (d).

13.3 Materiały hybrydowe na bazie polimeru PCL

13.3.1 Widma FT-IR dla polimeru PCL

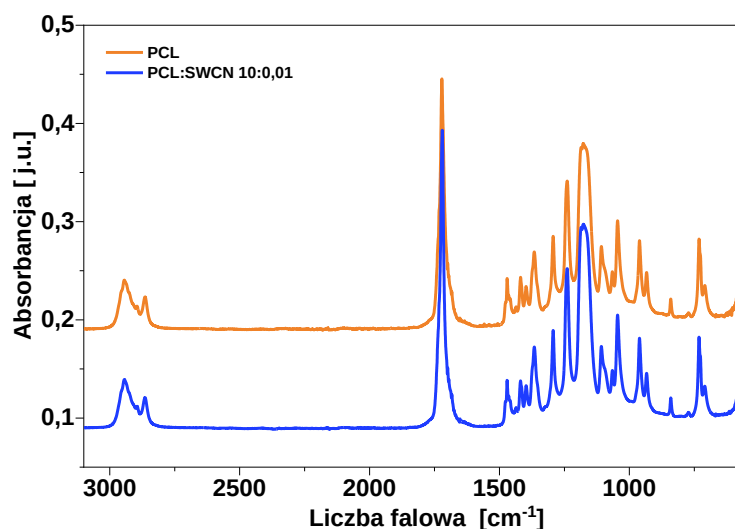
Widmo FT-IR dla warstwy polimeru PCL wraz z zaznaczonymi pasmami charakterystycznymi zaprezentowano na rysunku 103. Zarejestrowane widmo nie odbiega w sposób znaczący od widma raportowanego w literaturze [127]. Pasma ν_{cr} odpowiada drganiom rozciągającym C-O oraz C-C w fazie krystalicznej PCL. W literaturze raportowane są dodatkowo pasma pochodzące od drgań rozciągających $\nu(OC-O)$, $\nu(COC)_s$ oraz ν_{am} (dla C-O oraz C-C w fazie amorficznej) występujące odpowiednio w 1190 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} oraz 1157 cm^{-1} . W widmie zaprezentowanym na rysunku 103, we wspomnianym zakresie, widoczne jest jedno szerokie pasmo (oznaczone gwiazdką) prawdopodobnie będące wynikiem nakładania się tych trzech pasm.



Rys. 103 Widmo FT-IR warstwy polimeru PCL.

13.3.2 Wpływ domieszki SWCN na właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni dla polimeru PCL

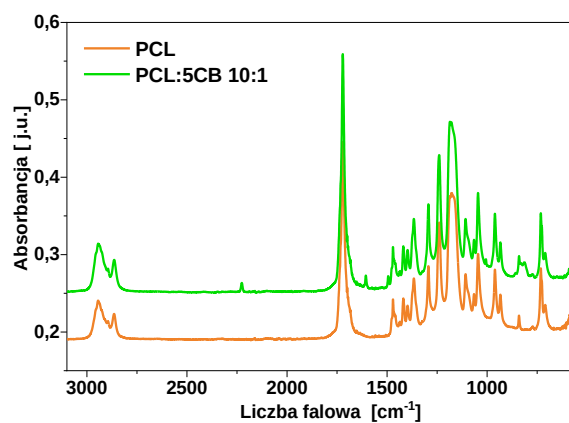
Podobnie jak w przypadku polimeru PBAT, nie stwierdzono różnic pomiędzy właściwościami absorpcyjnymi w zakresie podczerwieni dla polimeru PCL i dwuskładnikowego kompozytu PCL:SWCN 10:0,01 (Rys. 104). Może to oznaczać brak oddziaływania jednościennych nanorurek węglowych z matrycą polimerową PCL, ale nie należy wykluczyć, że zastosowane stężenie nanorurek węglowych w polimerze jest zbyt małe, aby metodą ATR FT-IR można było zarejestrować utworzenie wiązań lub występowanie interakcji SWCN z polimerem PCL.



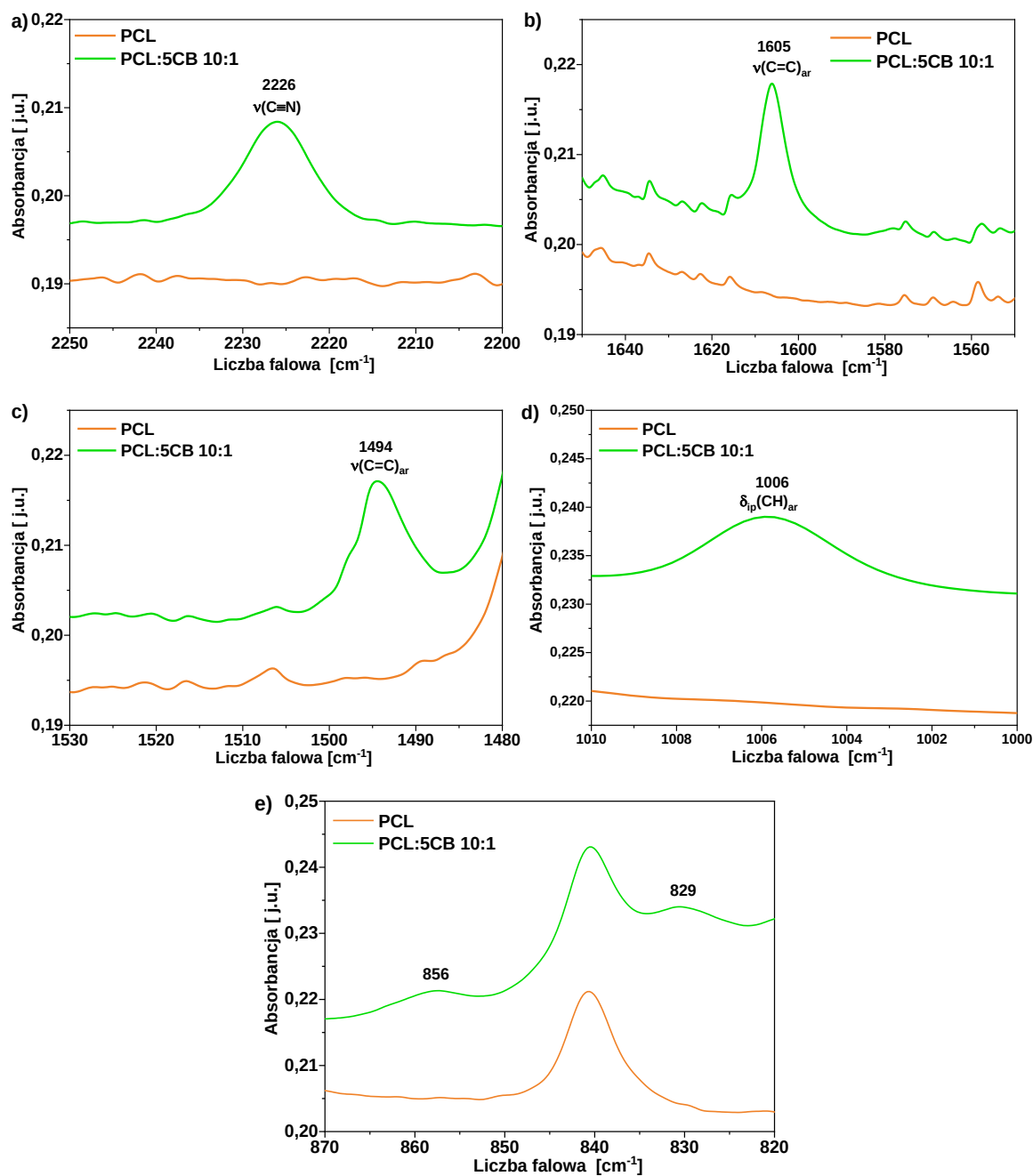
Rys. 104 Widma FT-IR dla warstw PCL oraz PCL:SWCN 10:0,01.

13.3.3 Wpływ domieszki 5CB na właściwości absorpcyjne w zakresie podczerwieni dla polimeru PCL

Porównanie widm FT-IR warstw materiału kompozytowego PCL:5CB 10:1 i polimeru PCL zaprezentowano na rysunku 105. Domieszka ciekłego kryształu 5CB do matrycy polimeru PCL skutkuje pojawieniem się w widmie FT-IR dwuskładnikowego kompozytu PCL:5CB 10:1 pasm charakterystycznych dla 5CB (Rys. 106), podobnie jak to miało miejsce dla matrycy PBAT domieszkowanej 5CB (Rys. 99 i Rys. 100). Jednak dodatkowo pojawiają się dwa nowe pasma o maksimach w 829 cm^{-1} i 856 cm^{-1} (Rys. 106e), związane z drganiami zginającymi poza płaszczyznę pierścienia bifenylowego w ciekłym kryształ 5CB. Obserwowane dodatkowe pasma jednak nie wskazują na pojawienie się nowych wiązań lub oddziaływań pomiędzy składnikami kompozytu, jak to miało miejsce w dwuskładnikowym materiale hybrydowym L,D-PLA:5CB.



Rys. 105 Widmo FT-IR dla warstwy PCL oraz PCL:5CB 10:1.



Rys. 106 Wybrane zakresy widm FT-IR dla warstw PCL i PCL:5CB 10:1:
2250–2200 cm^{-1} (a), 1650–1550 cm^{-1} (b), 1530–1480 cm^{-1} (c), 1010–1000 cm^{-1} (d), 870–820 cm^{-1} (e).

Podsumowując, każdy z badanych polimerów posiada własne charakterystyczne widmo w zakresie podczerwieni. Dodatek 5CB w każdym badanym polimerze biodegradowalnym spowodował pojawienie się charakterystycznych dla 5CB pasm (2226 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} , 1494 cm^{-1} , 1006 cm^{-1}). Dodatkowo, dla PCL pojawiły się pasma w 829 cm^{-1} oraz w 856 cm^{-1} odpowiadające za drgania zginające poza płaszczyznę pierścienia bifenylowego w 5CB, co jednak nie wskazuje na pojawienie się nowych wiązań między PCL a 5CB. Jedynie w materiale L,D-PLA:5CB stwierdzono oddziaływanie domieszki ciekłego kryształu 5CB z L,D-PLA, najprawdopodobniej między grupami karbonyłowymi L,D-PLA oraz nitryłowymi 5CB zachodzą interakcje wiążące. Wpływ SWCN na widmo FT-IR został zaobserwowany jedynie dla warstw L,D-PLA:SWCN o większym stężeniu nanorurek węglowych tj. 10:0,5 oraz 10:0,8. Oznacza to, że domieszka SWCN nie zmienia struktury molekularnej polimeru ale oddziałuje z nim. W przypadku polimeru PBAT oraz PCL dla zastosowanych stężeń nanorurek węglowych widma FT-IR były identyczne z widmami polimerów niedomieszkowanych.

14 Degradacja warstw w środowisku o różnym pH

Proces degradacji jest bardzo istotny w kontekście projektowania nowych materiałów przyjaznych środowisku. Z jednej strony materiał funkcjonalny powinien zachowywać swoje właściwości tak długo jak to potrzebne, a z drugiej strony ważny jest szybki i efektywny recykling po spełnieniu swojej funkcji. Zatem kluczowym jest poznanie warunków i dynamiki degradacji, aby określić potencjalny wpływ środowiska na wytworzony nowy materiał.

W celu zbadania procesu degradacji warstw polimeru L,D-PLA oraz kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 przygotowano świeże warstwy L,D-PLA oraz L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 na szalkach Petriego o średnicach 16cm. Pozwoliło to na swobodne wycięcie z każdej z nich 57 fragmentów o rozmiarach około 1cm x 1cm, a następnie umieszczenie ich w następujących warunkach:

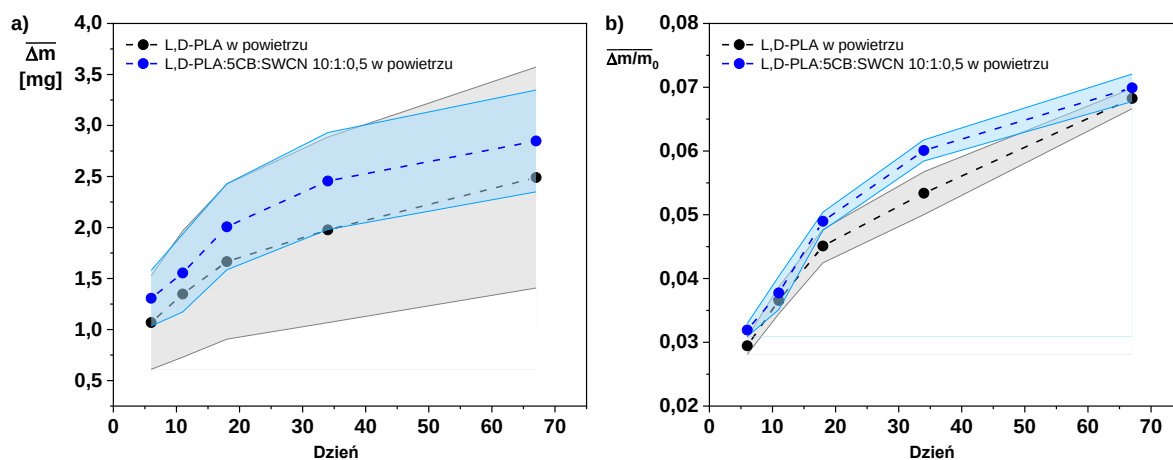
- Pozostawienie 12 warstw pod dygestorium (temperatura pokojowa około 22 °C, ciśnienie atmosferyczne).
- Zanurzenie 15 warstw w wodzie destylowanej, temperatura pokojowa.
- Zanurzenie 15 warstw w 0,1 molowym roztworze wodnym NaOH, temperatura pokojowa.
- Zanurzenie 15 warstw w 0,1 molowym roztworze wodnym HCl, temperatura pokojowa.

Następnie po ustalonym czasie (1, 6, 13, 29, 62 dni) pobierano próbki umieszczone pod dygestorium, w wodzie i roztworach wodnych o różnym pH. Próbki ważono i badano metodami AFM, DSC oraz FT-IR w celu określenia wpływu środowiska neutralnego, kwasowego i zasadowego na ich właściwości. Pomiaru uśredniano po 3 próbkach w przypadku środowiska wodnego i roztworów o różnych pH oraz po 12 próbkach dla próbek przechowanych pod dygestorium. Średnie masy początkowe badanych warstw przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8 Średnie masy początkowe badanych warstw wraz z odchyleniem standardowym.

	Środowisko	$\overline{m}_0 \pm \sigma(m_0)$ [mg]
L,D-PLA	Powietrze	$36,60 \pm 16,07$
	H ₂ O	$23,43 \pm 17,77$
	0,1M NaOH	$29,72 \pm 19,03$
	0,1M HCl	$21,55 \pm 18,72$
L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5	Powietrze	$40,81 \pm 7,55$
	H ₂ O	$24,96 \pm 13,52$
	0,1M NaOH	$27,63 \pm 12,18$
	0,1M HCl	$24,08 \pm 12,44$

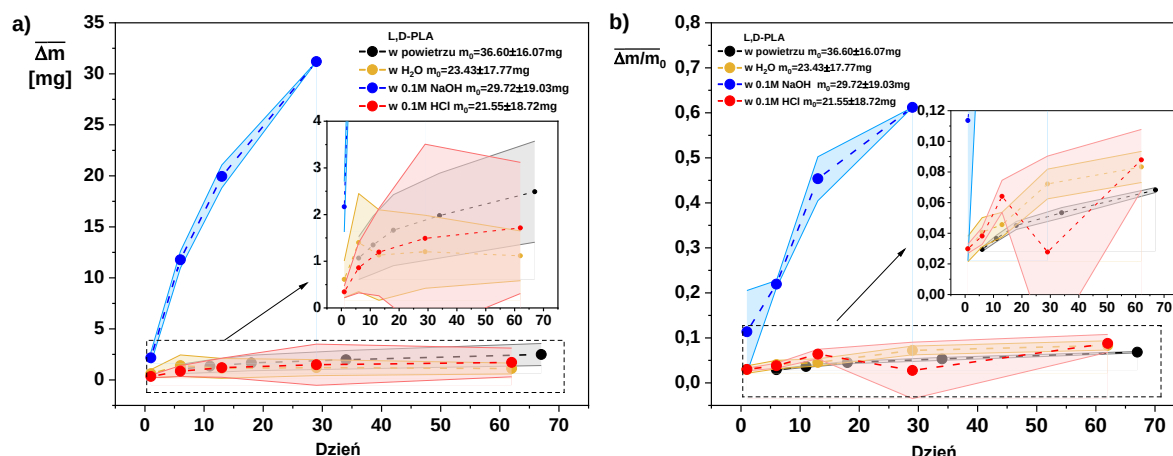
W pierwszej kolejności sprawdzano jak zmieniała się masa próbek wystawionych na działanie środowisk o różnym pH wraz z upływem czasu. W tym celu wyznaczano średni ubytek masy oraz średni względny ubytek masy badanych próbek w funkcji czasu. Na rysunku 107a przedstawiono średni ubytek masy, a na rysunku 107b średni względny ubytek masy dla warstw polimeru L,D-PLA i kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN, znajdujących się pod dygestorium. Widocznym jest, że kompozyt L,D-PLA:5CB:SWCN degraduje w powietrzu w granicach niepewności tak jak polimer L,D-PLA niedomieszkowany.



Rys. 107 Średni bezwzględny (a) i względny (b) ubytek masy polimeru L,D-PLA oraz kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 w powietrzu.

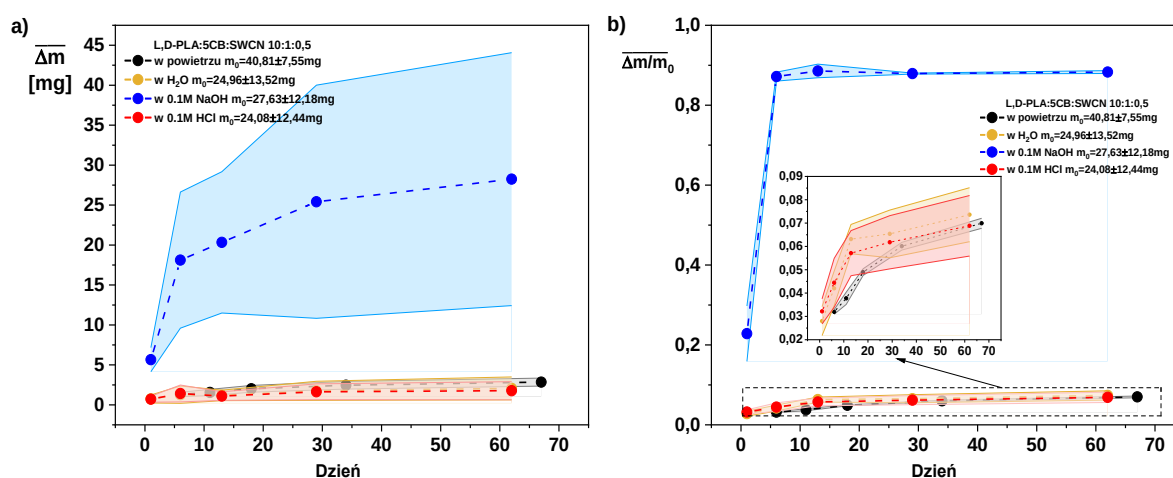
Na rysunku 108 porównano ubytki masy badanych warstw polimeru L,D-PLA dla środowisk o różnym pH. Widoczna jest niewielka zmiana masy w środowisku

wodnym względem referencyjnej zmiany w powietrzu (Rys. 108b). Natomiast najbardziej znaczący jest wpływ 0,1 molowego roztworu wodnego NaOH. Żadna badana warstwa polimeru L,D-PLA umieszczona w 0,1M NaOH nie pozostała trwała powyżej 30 dni (dlatego wykres się urywa). Zatem środowisko zasadowe silnie wpływa na proces degradacji wytworzonych warstw polimeru L,D-PLA.



Rys. 108 Średni bezwzględny (a) i względny (b) ubytek masy polimeru L,D-PLA w zależności od środowiska.

Rysunek 109 przedstawia ubytki masy warstw kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN w różnych środowiskach. Podobnie jak dla polimeru L,D-PLA, ubytek masy w środowisku zasadowym przebiegał najszybciej, jednak znacznie gwałtowniej niż dla czystego polimeru. Warty zauważenia jest fakt, że w przypadku warstwy kompozytowej nie zaobserwowano całkowitej degradacji próbki po 62 dniach przebywania w roztworze zasadowym, w przeciwieństwie do warstwy polimeru niedomieszkowanego. W granicach niepewności ubytek masy warstw L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 w środowisku wodnym, kwasowym oraz w powietrzu przebiegał identycznie w czasie.

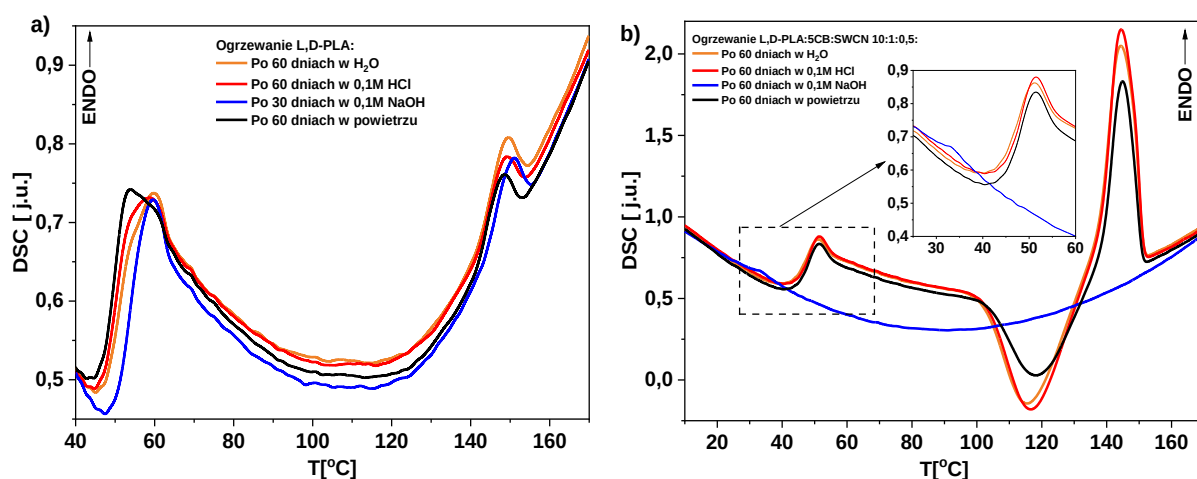


Rys. 109 Średni bezwzględny (a) i względny (b) ubytek masy warstw L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 w różnych środowiskach.

Krzywe DSC zarejestrowane dla warstw polimeru L,D-PLA oraz kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 pobrane po najdłuższym możliwym czasie

z poszczególnych środowisk, są zaprezentowane na rysunku 110. Jako próbkę referencyjną przyjęto warstwy, które znajdowały się pod dygestorium. Ogólny charakter krzywych DSC został odtworzony dla każdej warstwy polimeru L,D-PLA, niezależnie od tego w jakim środowisku się znajdowała. Widoczny jest jednak niewielki wpływ środowiska na temperatury początku (T_{onset}) i końca (T_{end}) przejścia (Tabela 9), odpowiadającego mięknięciu polimeru. Jedynie dla warstwy poddanej wpływowi roztworu wodnego NaOH temperatury T_{onset} i T_{end} przesuwają się w kierunku wyższych temperatur (maksymalnie o 2°C).

W przypadku warstwy kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN odnotowano ciekawe zachowanie w warstwie wystawionej na działanie roztworu wodnego NaOH. Poza małą anomalią ok. 33°C, znikły wszystkie efekty termiczne pochodzące od polimeru, co może świadczyć o znacznej degradacji łańcucha polimeru L,D-PLA na mniejsze fragmenty (oligomery) i wypłukaniu ich do roztworu. Z kolei widoczna anomalia może być efektem odszklenia resztkowej ilości polimeru, który pozostał w warstwie lub śladowej ilości domieszki ciekłego kryształu 5CB. W przypadku próbek kompozytowych pobranych z pozostałych środowisk, obserwuje się niewielkie przesunięcia (około 1°C) w temperaturach przejść fazowych (Tabela 9).

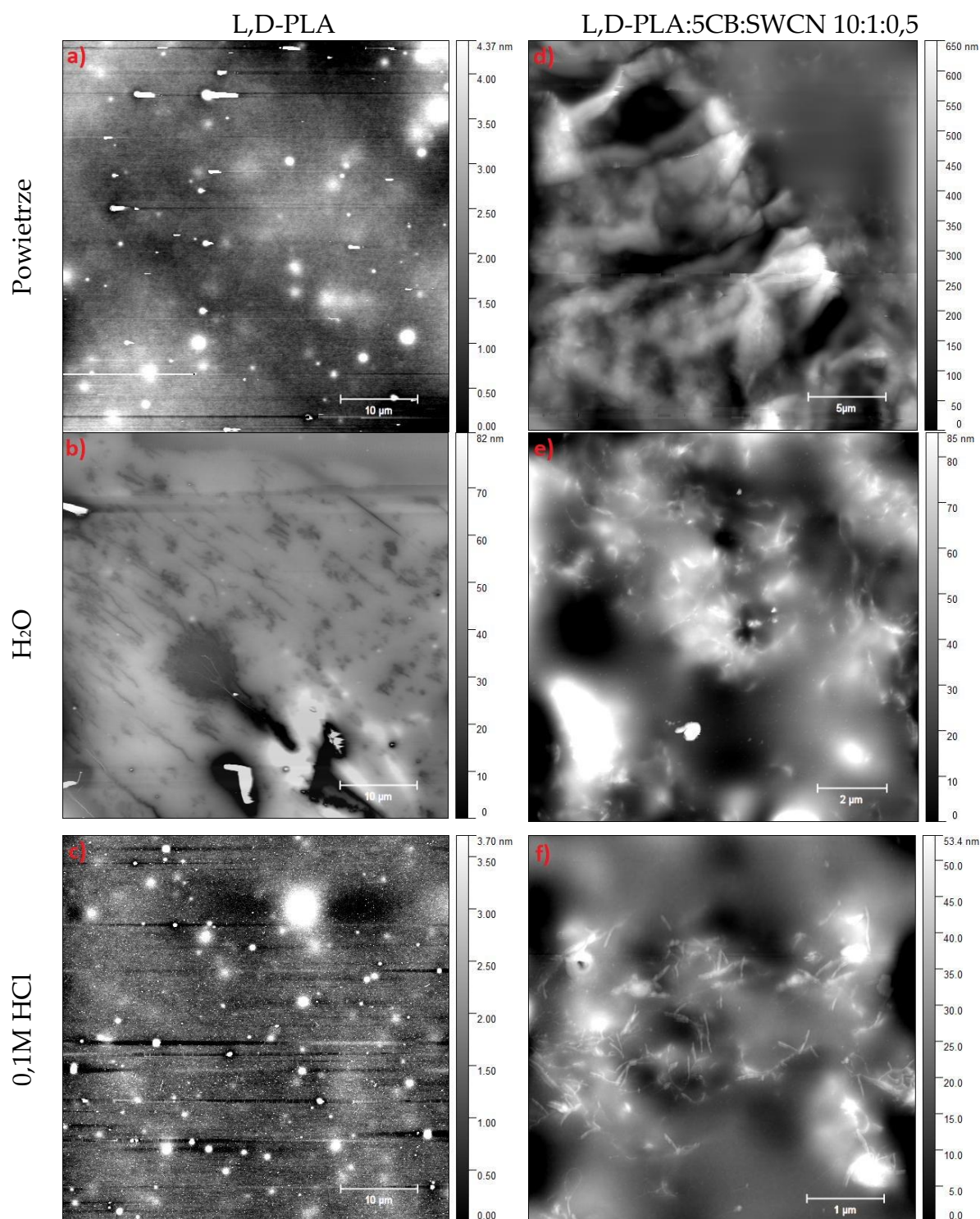


Rys. 110 Krzywe DSC dla warstw L,D-PLA (a) oraz L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 (b) podczas ogrzewania, po ekspozycji na środowiska o różnym pH.

Tabela 9 Temperatury początku i końca anomalii odpowiadającej mięknięciu polimeru.

	Środowisko degradujące	T_{onset} [°C]	T_{end} [°C]
L,D-PLA	Powietrze	141,49	152,75
	H ₂ O	141,78	153,76
	0,1M NaOH	143,41	154,94
	0,1M HCl	141,97	153,58
L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5	Powietrze	137,92	151,02
	H ₂ O	136,68	151,31
	0,1M NaOH		
	0,1M HCl	137,30	151,38

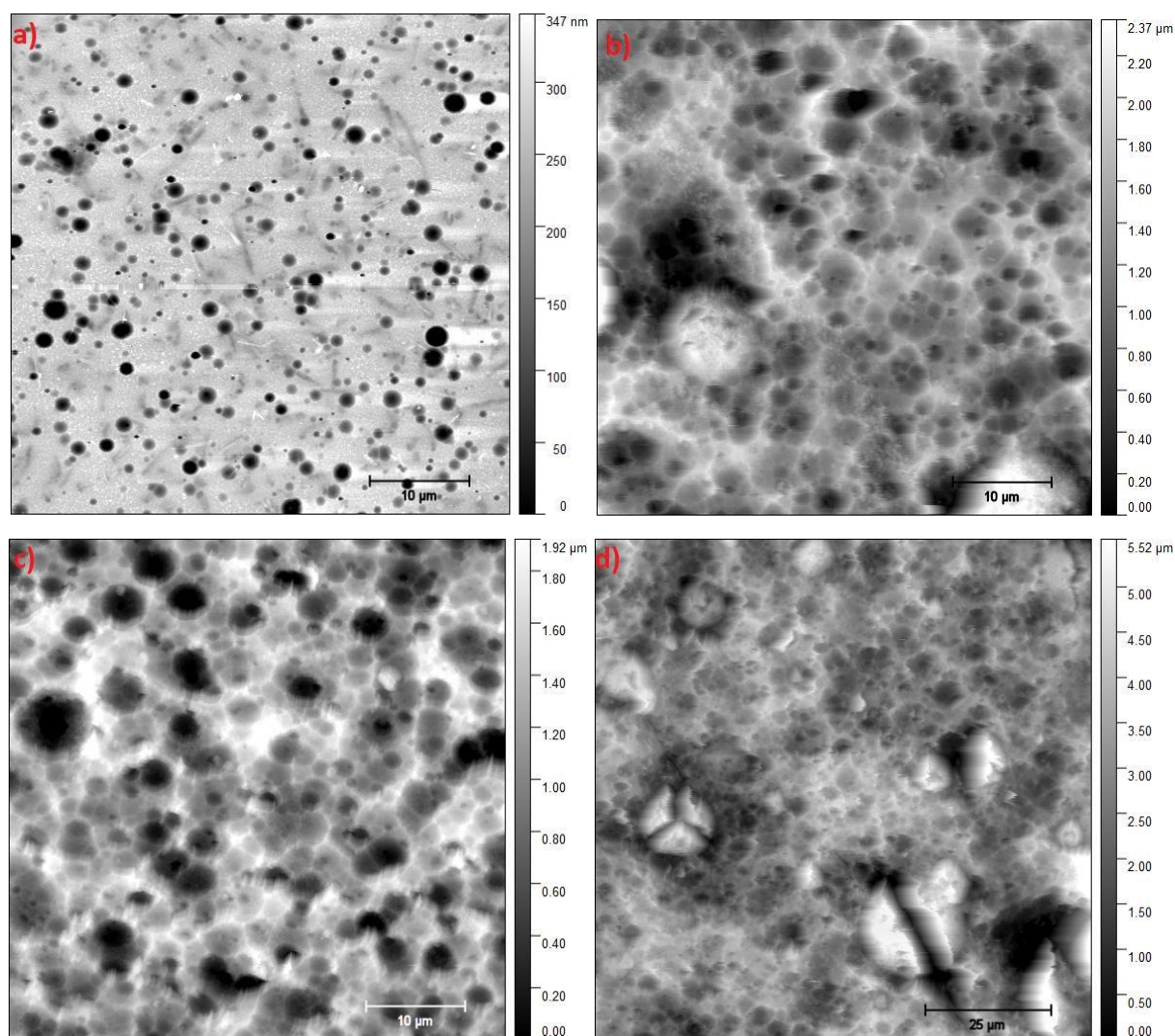
Obrazy topografii powierzchni warstw polimeru L,D-PLA oraz kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5, po 29 dniach przebywania w powietrzu, wodzie destylowanej i 0,1 molowym roztworze wodnym HCl zaprezentowano na rysunku 111, natomiast wpływ roztworu wodnego NaOH przedstawiono na rysunkach 112 i 113. Dla badanych warstw wyznaczono współczynniki chropowatości (wzory 16, 17). W przypadku warstw przebywających pod dygestorium, warstwa polimeru niedomieszkowanego jest powierzchnią ciągłą i gładką (małe współczynniki chropowatości, Tabela 10, Rys. 111a), natomiast na powierzchni warstwy L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 dostrzegalne są nanorurki węglowe (Rys. 111d). Oddziaływanie wody destylowanej przez 29 dni na warstwę polimeru L,D-PLA skutkuje pojawieniem się drobnych szczelin (Rys. 111b), zwiększają się również parametry chropowatości o rząd wielkości (Tabela 10), co sugeruje istotne zmiany na powierzchni tej warstwy. Natomiast warstwa kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 nie zmienia się pod wpływem ekspozycji na wodę destylowaną, (podobieństwo Rys. 111e oraz Rys. 111d). Podobnie powierzchnia warstwy L,D-PLA po wystawieniu na środowisko roztworu wodnego HCl (Rys. 111c) praktycznie się nie zmienia (parametry S_a i S_q są tego samego rzędu co dla warstwy przebywającej w powietrzu). Natomiast powierzchnia warstwy kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 zmienia się znacząco (Rys. 111f), o czym także świadczy zmiana parametrów chropowatości (Tabela 10).



Rys. 111 Topografia powierzchni warstw L,D-PLA (a) oraz L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 (d) tuż po wytworzeniu warstwy, a następnie topografia warstw L,D-PLA (b,c) oraz L,D-PLA:5CB:SWCN (e,f) po 29 dniach przebywania w różnym środowisku.

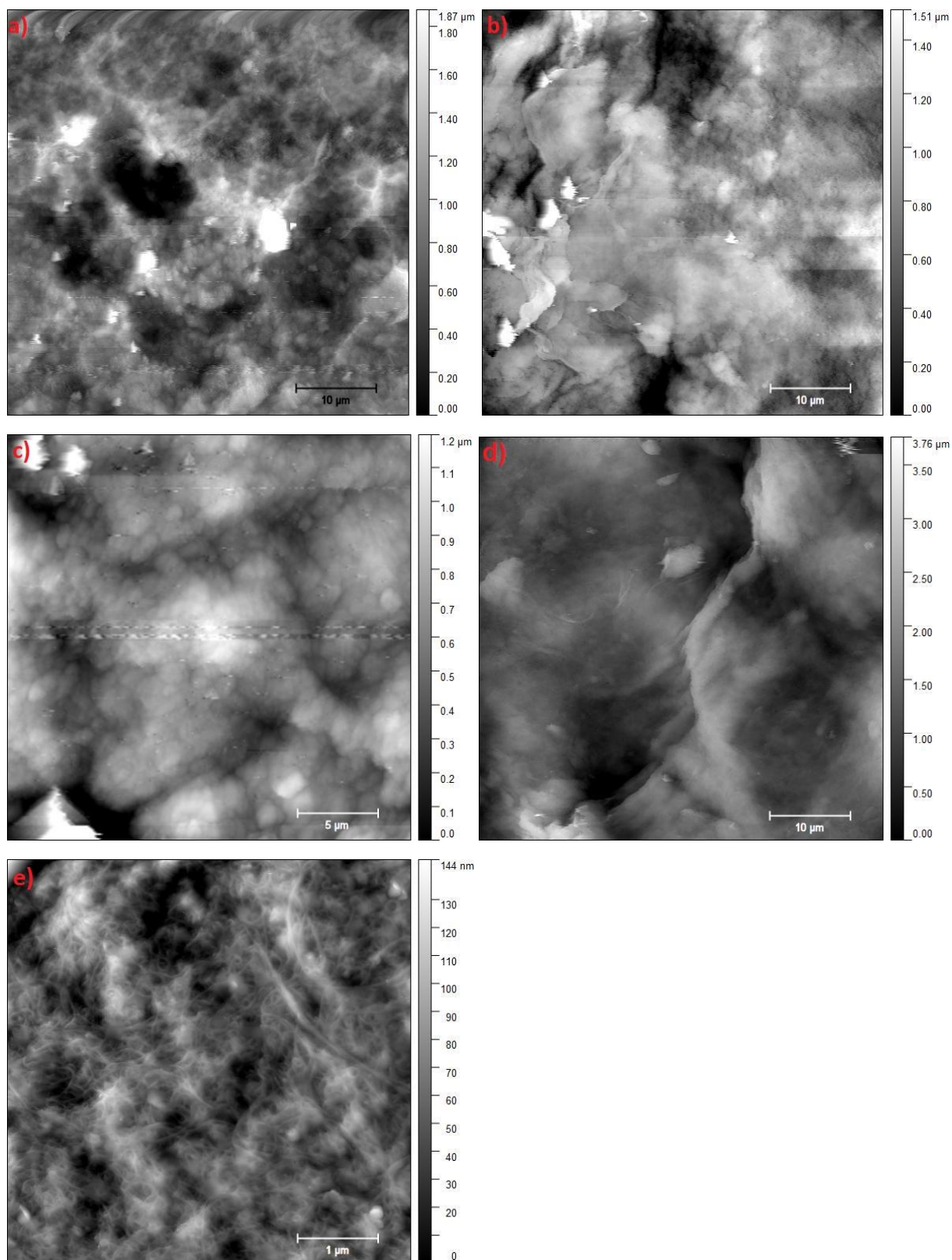
Wpływ roztworu wodnego NaOH na topografię powierzchni warstw polimeru L,D-PLA przedstawiono na rysunku 112, gdzie kolejno zaprezentowano obrazy powierzchni warstw po 1, 6, 13 i 29 dniach. Od pierwszego dnia widać już liczne dziury w warstwie, które w następnych dniach powiększają się. Parametry

chropowatości powierzchni również znacząco rosną wraz z degradacją warstw w środowisku zasadowym (Tabela 10).



Rys. 112 Topografia powierzchni warstw L,D-PLA po 1 dniu (a) oraz po 6 (b), 13 (c) i 29 (d) dniach przebywania w 0,1 molowym roztworze NaOH.

Rysunek 113 przedstawia zmianę topografii powierzchni warstwy kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 po 1, 6, 13 i 29 dniach przebywania w 0,1 molowym roztworze wodnym NaOH. Powierzchnia warstwy kompozytu w roztworze zasadowym różni się od warstwy przebywającej w powietrzu, jednak warstwy nie wykazują istotnych różnic wraz z wydłużeniem czasu ekspozycji na działanie środowiska zasadowego. Na zdjęciu o większej rozdzielczości (Rys. 113e) widoczne są pojedyncze nanorurki węglowe na powierzchni warstwy (Rys. 113d). Obserwowana gęsta sieć nanorurek węglowych świadczyć może o degradacji polimeru pozostawiając same nanorurki węglowe na powierzchni.

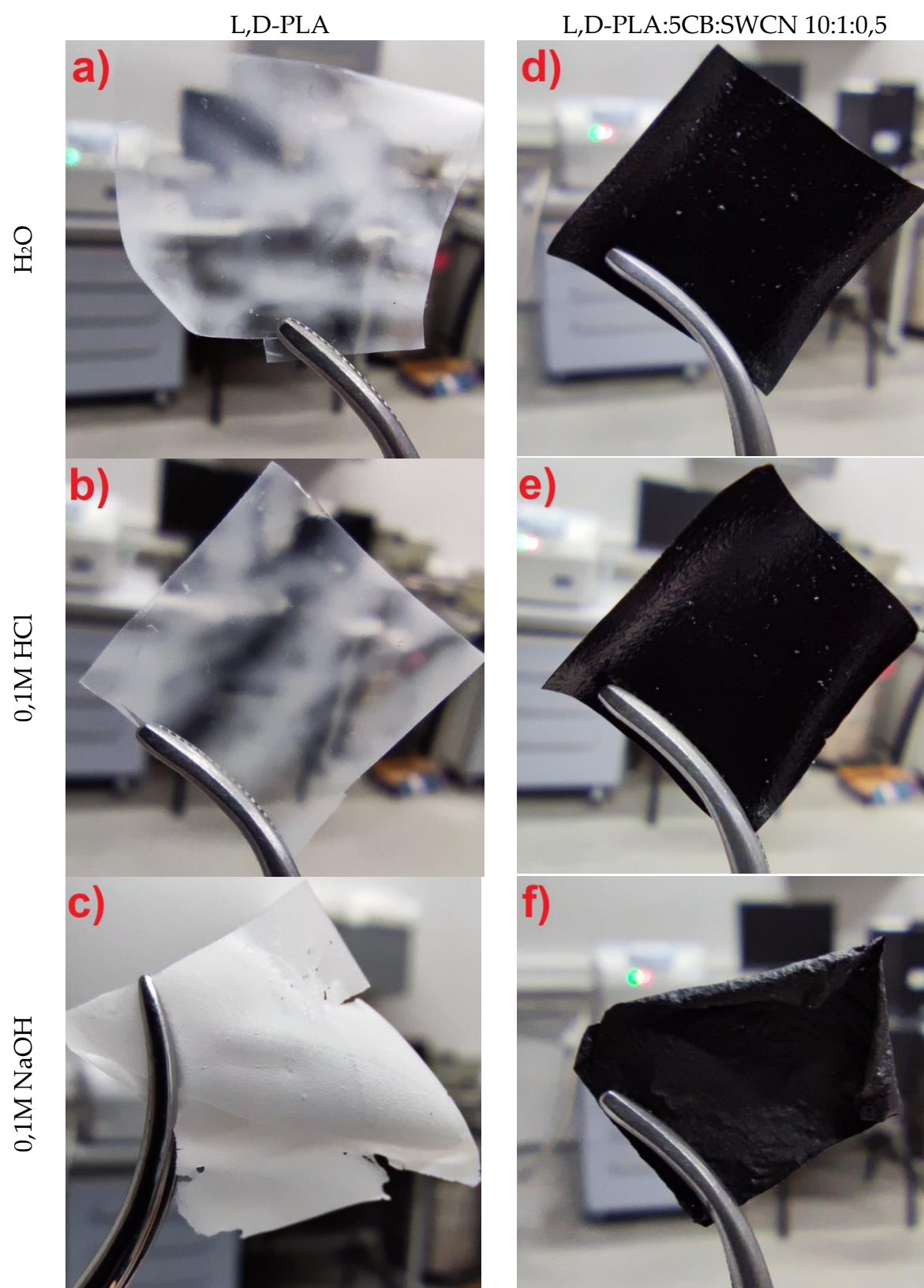


Rys. 113 Topografia powierzchni warstwy L,D -PLA:5CB:SWCN po 1 dniu(a) oraz po 6 (b), 13 (c) i 29 (d,e) dniach przebywania w 0,1 molowym roztworze wodnym NaOH.

Tabela 10 Parametry chropowatości S_q oraz S_a dla powierzchni warstw prezentowanych na Rys. 111-113.

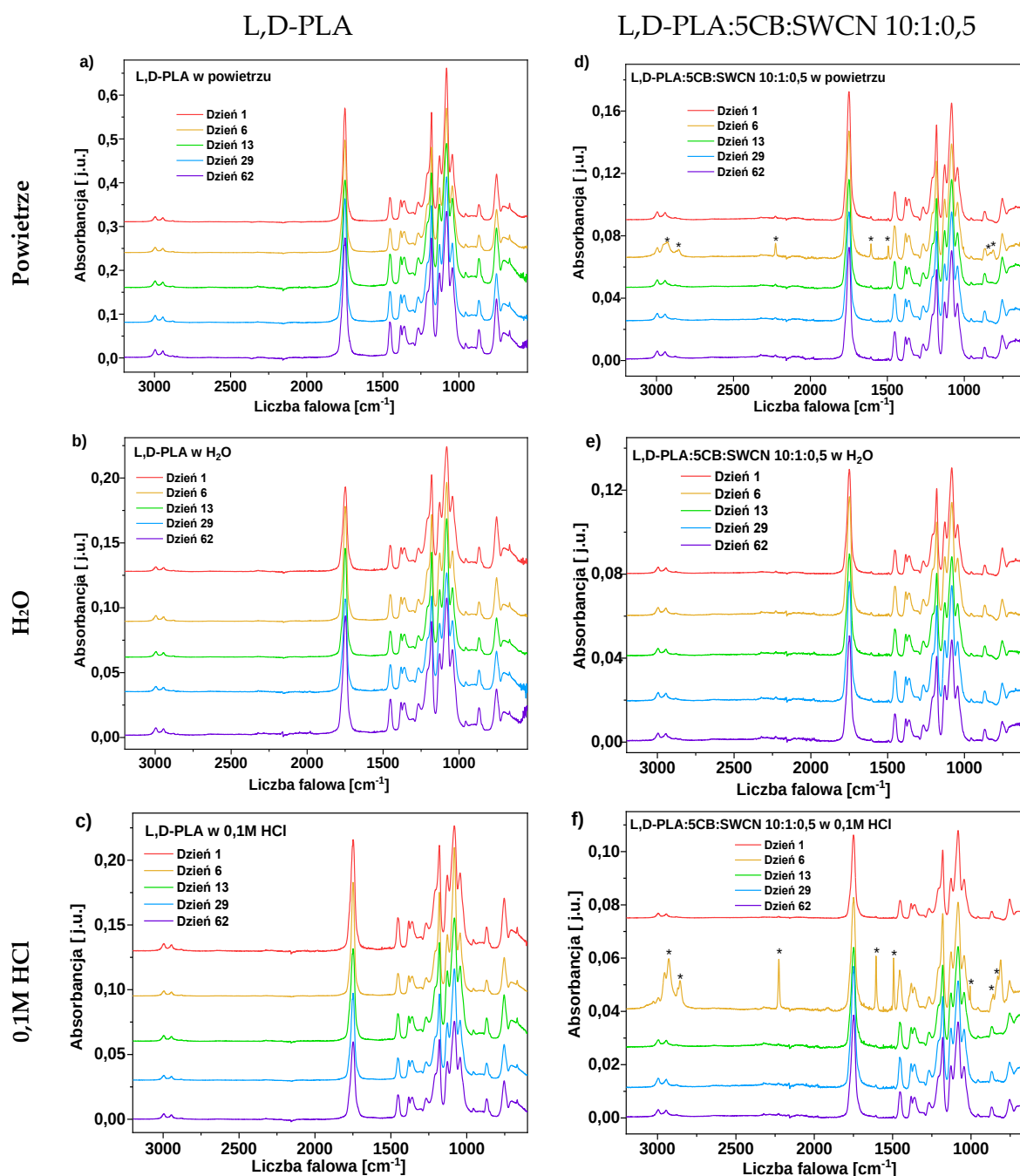
	Środowisko	Dzień	S_q [nm]	S_a [nm]	Powierzchnia [μm^2]
L,D-PLA	powietrze	0	0,89	0,69	2500
	H ₂ O	29	11,16	7,61	2500
	0,1M HCl	29	0,69	0,51	2500
	0,1M NaOH	1	58,37	38,57	2500
		6	429,50	338,84	2500
		13	419,74	337,37	2500
		29	935,63	733,96	9676
L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5	powietrze	0	122,89	93,12	625
	H ₂ O	29	20,95	17,16	126
	0,1M HCl	29	10,55	8,14	25
	0,1M NaOH	1	327,17	248,82	2500
		6	286,63	222,07	2500
		13	210,46	162,28	625
		29 (Rys. 113d)	523,68	413,46	2500
		29 (Rys. 113e)	21,72	17,00	25

Zdjęcia warstw polimeru L,D-PLA oraz kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 po ekspozycji na różne warunki środowiskowe przedstawiono na rysunku 114. W przypadku warstwy polimeru L,D-PLA przebywającego w roztworze zasadowym (0,1M NaOH) pokazano ostatnią istniejącą warstwę, tj. po 29 dniach (Rys. 114c). Każda badana warstwa polimeru L,D-PLA uległa częściowemu zmatowieniu, przy czym obserwowany efekt dla warstwy przebywającej w 0,1M NaOH jest najsilniejszy (Rys. 114a-c). Z kolei warstwy kompozytu przebywające w wodzie destylowanej i w 0,1M roztworze kwasu solnego nie różnią się zbytnio zarówno od siebie jak i od warstwy referencyjnej znajdującej się w powietrzu (Rys. 114d,e). Warstwa kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 przebywająca w 0,1M NaOH po 62 dniach zrobiła się bardzo krucha oraz uległa zmatowieniu (Rys. 114f).



Rys. 114 Warstwy L,D-PLA (a,b) oraz L,D-PLA:5CB:SWCN (d-f) po 62 dniach przebywania w różnym środowisku oraz warstwa L,D-PLA po 29 dniach przebywania w środowisku zasadowym (c).

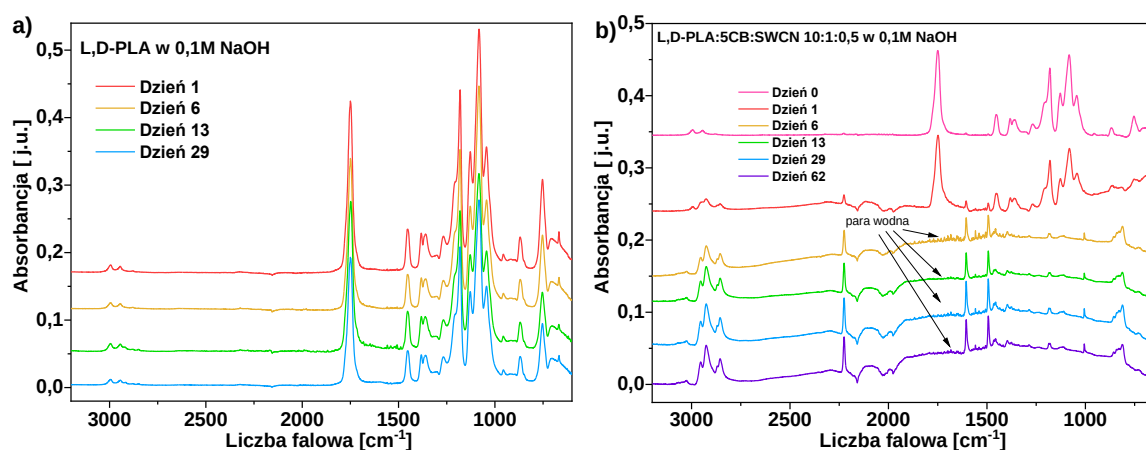
W ramach niniejszej pracy przeanalizowano proces degradacji dla warstw L,D-PLA oraz L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 przebywających w środowiskach o różnym pH metodą FT-IR (Rys. 115a,d). Zarówno dla polimeru jak i kompozytu przebywających pod dygestorium nie zaobserwowano zmian w widmach FT-IR na przestrzeni określonego czasu, co sugeruje brak degradacji w tych warunkach. W przypadku kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN w widmach FT-IR zarejestrowanych po 6 dniach przebywania warstw na powietrzu zaobserwowano bardziej intensywne pasma pochodzące od ciekłego kryształu 5CB co sugeruje większą ilość ciekłego kryształu 5CB w badanym fragmencie próbki jak to było pokazane w rozdziale 9 mikroskopia polaryzacyjna. Podobnie jak dla próbek pozostawionych pod dygestorium, nie zaobserwowano zmian w widmach FT-IR dla próbek pozostawionych pod wpływem zarówno wody destylowanej (Rys. 115b,e) jak i w 0,1 molowym roztworze wodnym HCl (Rys. 115c,f). Jediną różnicę zaobserwowano dla kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN po 6 dniach w roztworze wodnym HCl, gdzie pojawiają się intensywne pasma od 5CB, co znów sugeruje większe stężenie ciekłego kryształu w badanym fragmencie próbki.



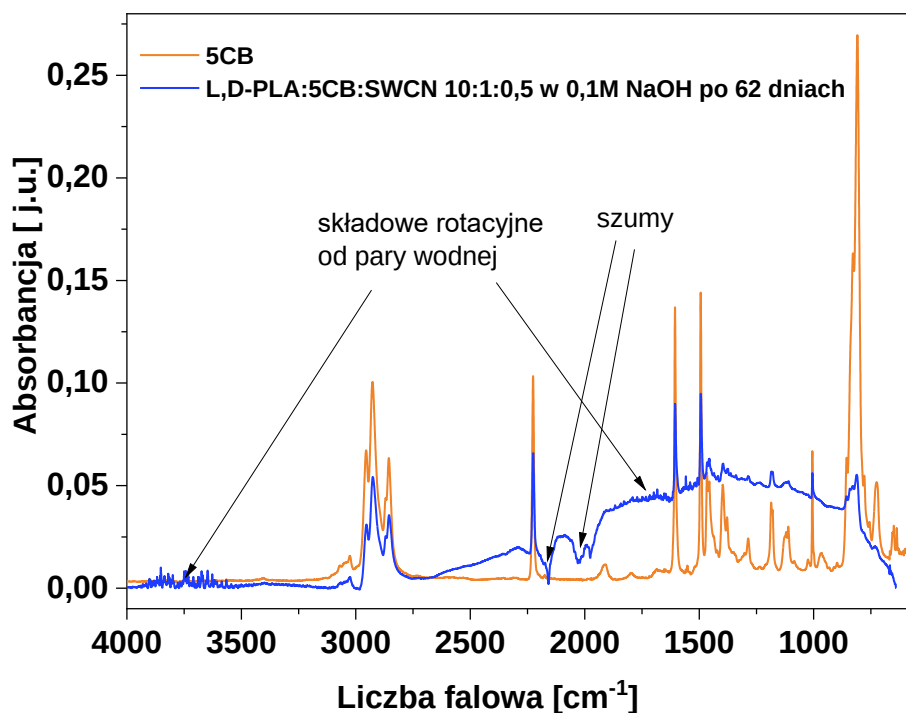
Rys. 115 Widma FT-IR dla warstw L,D-PLA (a-c) oraz L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 (d-f) przebywających w różnych warunkach środowiska.

Z kolei widma FT-IR dla warstw polimeru L,D-PLA umieszczone w 0,1 molowym roztworze wodnym NaOH nie zmieniają się w czasie, jednak dla warstw po 13 i 29 dniach przebywania w roztworze zasadowym pojawiają się dodatkowe pasma ok. 3000 cm⁻¹, związane z drganiami rozciągającymi $\nu(\text{CH})$ lub $\nu(\text{CH}_3)$ (Rys. 116a). Natomiast w przypadku warstw kompozytowych L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5, już po jednym dniu przebywania w roztworze wodnym NaOH obserwowano zmiany we właściwościach absorpcyjnych w zakresie podczerwieni względem próbki niepoddanej działaniu roztworu wodnego NaOH (Rys. 116b). Obserwowane zmiany są niewielkie i dotyczą jedynie większych liczb

falowych (2800 cm^{-1} - 2980 cm^{-1}). Z kolei widma FT-IR próbek kompozytu po 6 dniach i następnych nie różnią się od siebie, co sugeruje że dalsza degradacja w próbce najprawdopodobniej nie postępuje lub nie jest obserwowana za pomocą metody FT-IR. Jednak jak pokazano powyżej, ubytek masy wciąż zachodzi, zatem obserwowane w widmie FT-IR zmiany dotyczą głównie powierzchni warstwy (zastosowana metoda ATR FT-IR jest czuła głównie na zmiany na powierzchni próbki). W widmach FT-IR widoczne są również składowe rotacyjne pochodzące od pary wodnej, która mogła pozostać w widocznych na zdjęciach AFM kratero-podobnych wnękach (Rys. 112). Zaobserwowano także wzrost intensywności pasm pochodzących od ciekłego kryształu 5CB (Rys. 117), a pasma pochodzące od polimeru L,D-PLA zmniejszyły intensywność w widmie FT-IR, co świadczy o działaniu degradacyjnym roztworu wodnego NaOH głównie na matrycę polimerową L,D-PLA.



Rys. 116 Widma FT-IR dla warstw L,D-PLA (a) oraz L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 (b) wystawionych na działanie 0,1 molowego roztworu wodnego NaOH.



Rys. 117 Widma FT-IR dla ciekłego kryształu 5CB oraz dla warstwy L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 po 62 dniach przebywania w 0,1 molowym roztworze wodnym NaOH.

Podsumowując, degradacja warstwy L,D-PLA oraz kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 w granicach niepewności zachodziła podobnie dla warstw pozostawionych w powietrzu, w wodzie destylowanej oraz wodnym roztworze 0,1 mola HCl, co potwierdzono w oparciu o badania DSC, AFM i FT-IR. Istotne zmiany we właściwościach warstw zaobserwowano w środowisku zasadowym, gdzie w przypadku warstw pozostawionych w wodnym roztworze 0,1 mola NaOH degradacja polimeru zachodziła szybciej. Pomiary DSC udowodniły, że warstwy kompozytu poddanego działaniu wodnego roztworu zasadowego wykazywały degradację polimeru oraz wpływają na przesunięcie o około 2°C temperatury odpowiadającej mięknieniu polimeru, czego nie zaobserwowano w przypadku warstw umieszczonych w pozostałych środowiskach. Obrazowanie powierzchni metodą AFM pokazało, że środowisko kwasowe nie wpływa na modyfikację warstwy, woda destylowana powoduje powstanie mikro rowków, a środowisko zasadowe degraduje warstwę powodując powstanie coraz większych kraterów. Warstwy poddane działaniu środowiska zasadowego stawały się kruche oraz matowiały. Badania FT-IR wykazały brak zmian w widmie polimeru i kompozytu w warunkach normalnych pod wpływem wody destylowanej jak i roztworu wodnego 0,1 mola HCl. Zaobserwowano subtelne zmiany w większych wartościach energii dla warstw poddanych działaniu wodnego roztworu 0,1 mola NaOH. Widma FT-IR próbek po 6 dniach i więcej w roztworze zasadowym nie różniły się zasadniczo. Dla kompozytu z czasem intensywność pasm pochodzących od 5CB rosła a intensywność pasm od L,D-PLA malała, co świadczy o działaniu degradacyjnym roztworu zasadowego NaOH głównie na polimer L,D-PLA.

15 Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy wytworzono warstwy hybrydowe na bazie trzech polimerów biodegradowalnych L,D-PLA, PCL, PBAT metodą wylewania z roztworu. Jako domieszki zastosowano ciekły kryształ 5CB i/lub jednościenne nanorurki węglowe (SWCN), o różnych stężeniach. Szczególny nacisk położono na analizę wybranych właściwości warstw na bazie polimeru L,D-PLA ponieważ wykazywały najlepsze właściwości przewodnictwa elektrycznego w mieszaninie z SWCN. Właściwości wytworzonych warstw badano metodami komplementarnymi, takimi jak: skaningowa kalorymetria różnicowa, mikroskopia polaryzacyjna, mikroskopia sił atomowych, spektroskopia dielektryczna, w zakresie UV-Vis i podczerwieni, metoda dwusondowa i czterosondowa, termografia, profilometria, badania mechaniczne. Przeprowadzono również badania wpływu środowiska (woda destylowana, wodny roztwór 0,1 mola NaOH oraz wodny roztwór 0,1 mola HCl) na warstwy polimeru L,D-PLA oraz kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN (10:1:0,5 w/w) pod kątem możliwości ich degradacji.

Przeprowadzone badania pokazały, że warstwy na bazie polimerów L,D-PLA oraz PCL są jednolite i wykazują właściwości foliotwórcze w przeciwieństwie do warstw na bazie PBAT. Maksymalna zarejestrowana transmitancja dla wytworzonych warstw polimerów wynosiła: 92% dla L,D-PLA, 40% dla PCL i 70% dla PBAT. Metodą spektroskopii dielektrycznej dla polimerów PBAT i L,D-PLA zidentyfikowano dwa procesy relaksacyjne charakterystyczne dla polimerów, procesy α i β . Stwierdzono, że zasadowy roztwór wodny 0,1 mola NaOH ma największy wpływ na proces degradacji warstwy L,D-PLA oraz kompozytu L,D-PLA:5CB:SWCN (10:1:0,5 w/w), spośród wszystkich badanych środowisk i degradacja ta dotyczy polimeru bazowego L,D-PLA.

Analizując wpływ domieszki ciekłego kryształu 5CB na właściwości biodegradowalnych polimerów stwierdzono, że:

- Wraz ze wzrostem stężenia 5CB temperatura T_g polimeru obniża się.
- Morfologia powierzchni warstw na bazie wszystkich polimerów nie ulega zmianie.
- Tekstury warstw na bazie polimerów PBAT i PCL nie ulegają zmianie, natomiast zmienia się dwójłomność warstwy na bazie polimeru L,D-PLA.
- Transmitancja warstw poniżej 330nm ulega zmniejszeniu, ponieważ 5CB wykazuje absorpcję promieniowania w tym zakresie.
- Odporność na naprężenia zmniejsza się a zwiększa się wydłużenie podczas zerwania.

- Wzrasta dyspersja i absorpcja dielektryczna powodując pojawienie się dodatkowego procesu w wysokich częstotliwościach, pochodzącego od reorientacji molekuł 5CB wokół krótkiej osi.
- Kilkukrotnie wzrasta natężenia prądu w warstwie L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 w/w i nawet dla małych napięć obserwowany jest przepływ prądu.
- Pojawiają się charakterystyczne dla 5CB pasma w widmie absorpcyjnym w podczerwieni (2226 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} , 1494 cm^{-1} , 1006 cm^{-1}) a modyfikacje widm sugerują jedynie oddziaływanie 5CB z polimerem bazowym, bez tworzenia nowych wiązań.

Z kolei, analizując wpływ domieszki jednościennych nanorurek węglowych na właściwości biodegradowalnych polimerów stwierdzono, że:

- Nieznacznie przesuwają się temperatury przejść fazowych dla polimerów PBAT i PCL.
- Dochodzi do znacznej modyfikacji powierzchni warstw wszystkich badanych polimerów, a polimery PBAT i PCL powlekają nanorurki węglowe.
- Warstwy PBAT:SWCN pozostają dielektryczne i pojawia się proces pochodzący od relaksacji przewodnictwa nanorurek węglowych.
- Niewiele wzrasta dwójłomności warstw.
- Znacząco spada transmitancja wraz ze wzrostem stężenia SWCN.
- Zmniejsza się naprężenie zrywające oraz wydłużenie przy zerwaniu.
- Warstwa L,D-PLA staje się przewodząca, jednak wraz ze wzrostem napięcia temperatura warstwy rośnie prowadząc do jej zniszczenia.
- Dla stężeń wyższych niż 10:0,5 w/w pojawiają się zmiany w widmie FT-IR, sugerujące oddziaływanie z polimerem.

Przedstawione wyniki badań sugerują, że kompozyty na bazie biodegradowalnego polimeru L,D-PLA mogą być stosowane jako elastyczne podłoże przewodzące. Zaproponowany dodatek ciekłego kryształu 5CB do kompozytu L,D-PLA:SWCN znacząco poprawił właściwości elektryczne materiału. Pod względem transparentności biodegradowalny polimer L,D-PLA wyróżniał się najwyższą transparentnością na tle PCL oraz PBAT. Badania metodą spektroskopii dielektrycznej wykazały, że najlepszym kandydatem do zastosowań w układach elektronicznych jest polimer L,D-PLA ze względu na niską dyspersję i absorpcję oraz słabą zależność dyspersji od częstotliwości pola elektrycznego, spośród badanych biodegradowalnych polimerów.

Prezentowane wyniki badań pozwalają poznać relacje pomiędzy budową chemiczną trzech wybranych polimerów biodegradowalnych, ciekłym kryształem 5CB i SWCN w celu optymalizacji właściwości termicznych, mechanicznych

i opto-elektrycznych wytworzonych warstw. Do najważniejszych osiągnięć pracy należą:

1. Wytworzenie i scharakteryzowanie po raz pierwszy hybrydowych warstw trójskładnikowych na bazie polimerów biodegradowalnych oraz 5CB i SWCN.
2. Zastosowanie kamery termowizyjnej do detekcji defektów powierzchniowych oraz właściwości termicznych i elektrycznych wytworzonych kompozycji hybrydowych.
3. Analiza właściwości dielektrycznych dla wytworzonych kompozycji hybrydowych.
4. Opracowanie i analiza procesu formowania kropeł w warstwie L,D-PLA:5CB w oparciu o metodę mikroskopii polaryzacyjnej.
5. Opracowanie i analiza średniego bezwzględnego i względnego ubytku masy polimeru i kompozytu w zależności od pH zastosowanego środowiska.

Podsumowując, z sukcesem udało się przeprowadzić zaplanowane badania oraz udowodnić postawioną na początku pracy tezę, że poprzez optymalizację składu i stosunku wagowego kompozytów hybrydowych na bazie polimerów biodegradowalnych możliwe jest wytworzenie elastycznej i biodegradowalnej elektrody.

Literatura

1. Büyüktanir, E.A.; Gheorghiu, N.; West, J.L.; Mitrokhin, M.; Holter, B.; Glushchenko, A. Field-induced polymer wall formation in a bistable smectic-A liquid crystal display. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 031101, doi:10.1063/1.2221887.
2. Stephenson, S.W.; Johnson, D.M.; Kilburn, J.I.; Mi, X.-D.; Rankin, C.M.; Capurso, R.G. 16.3: Development of a Flexible Electronic Display Using Photographic Technology. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* **2004**, *35*, 774, doi:10.1889/1.1821394.
3. West, J.L.; Zhang, K.; Zhang, M.; Büyüktanir, E.; Glushchenko, A. Stressed liquid crystals and their application. *Liq. Cryst. IX San Diego, CA, USA 20 August 2005* **2005**, 5936, 59360L, doi:10.1117/12.618164.
4. Koncar, V. Optical Fiber Fabric Displays. *Opt. Photonics News* **2005**, *16*, 40–44, doi:10.1364/opn.16.000040.
5. Yase, K.; Suzuki, K.; Hiroshima, M.; Mimura, A.; Shuu, Y.M.; Toda, S.; Koaizawa, H. 64.5L: Late-News Paper: Large Area Flexible Display of Fiber OLED. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* **2006**, *37*, 1870–1873, doi:10.1889/1.2433410.
6. Humphries, R.L.; Luckhurst, G.R. Statistical Theory of Liquid Crystalline Mixtures: Phase Separation. *Proc R Soc London Ser A* **1976**, *352*, 41–56, doi:10.1098/rspa.1976.0162.
7. Flory, P.J. Molecular theory of liquid crystals. In *Advances in Polymer Science*; Springer: Berlin, Germany, 1984; Vol. 59, pp. 1–36 ISBN 3540128182.
8. Mucha, M. Polymer as an important component of blends and composites with liquid crystals. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 837–873, doi:10.1016/S0079-6700(02)00117-X.
9. Soule, E.R.; Rey, A.D. Modelling complex liquid crystal mixtures: From polymer dispersed mesophase to nematic nanocolloids. *Mol. Simul.* **2012**, *38*, 735–750, doi:10.1080/08927022.2012.669478.
10. Gorkunov, M. V.; Shandryuk, G.A.; Shatalova, A.M.; Kutergina, I.Y.; Merekalov, A.S.; Kudryavtsev, Y. V.; Talroze, R. V.; Osipov, M.A. Phase separation effects and the nematic-isotropic transition in polymer and low molecular weight liquid crystals doped with nanoparticles. *Soft Matter* **2013**, *9*, 3578–3588, doi:10.1039/c3sm27467e.
11. Milette, J.; Toader, V.; Soulé, E.R.; Lennox, R.B.; Rey, A.D.; Reven, L. A molecular and thermodynamic view of the assembly of gold nanoparticles in nematic liquid crystal. *Langmuir* **2013**, *29*, 1258–1263, doi:10.1021/la304189n.
12. Kasch, N.; Dierking, I. Phase transitions and separations in a distorted liquid crystalline mixture. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 064907, doi:10.1063/1.4928388.

13. Buyuktanir, E.A.; West, J.L.; Frey, M.W. Liquid crystal microfibers lead to responsive optoelectronic textiles. *Emerg. Liq. Cryst. Technol. VI SanDiego, CA, USA*, 2 Febr. 2011, doi:10.1117/2.1201204.004165.
14. Wu, Y.; An, Q.; Yin, J.; Hua, T.; Xie, H.; Li, G.; Tang, H. Liquid crystal fibers produced by using electrospinning technique. *Colloid Polym. Sci.* **2008**, 286, 897–905, doi:10.1007/s00396-008-1845-7.
15. Lagerwall, J.P.F.; McCann, J.T.; Formo, E.; Scalia, G.; Xia, Y. Coaxial electrospinning of microfibres with liquid crystal in the core. *Chem. Commun.* **2008**, 42, 5420–5422, doi:10.1039/b810450f.
16. Lin, Q.; Huang, H.; Jing, Y.; Fu, H.; Chang, P.; Li, D.; Yao, Y.; Fan, Z. Flexible photovoltaic technologies. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 1233–1247, doi:10.1039/c3tc32197e.
17. Zheng, Q.; Fang, G.; Bai, W.; Sun, N.; Qin, P.; Fan, X.; Cheng, F.; Yuan, L.; Zhao, X. Efficiency improvement in organic solar cells by inserting a discotic liquid crystal. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, 95, 2200–2205, doi:10.1016/j.solmat.2011.03.024.
18. Iwan, A.; Boharewicz, B.; Tazbir, I.; Hamplová, V.; Bubnov, A. Effect of chiral photosensitive liquid crystalline dopants on the performance of organic solar cells. *Solid. State. Electron.* **2015**, 104, 53–60, doi:10.1016/j.sse.2014.11.010.
19. Krebs, F.C.; Biancardo, M.; Winther-Jensen, B.; Spanggaard, H.; Alstrup, J. Strategies for incorporation of polymer photovoltaics into garments and textiles. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, 90, 1058–1067, doi:10.1016/j.solmat.2005.06.003.
20. Lee, Y.H.; Kim, J.S.; Noh, J.; Lee, I.; Kim, H.J.; Choi, S.; Seo, J.; Jeon, S.; Kim, T.S.; Lee, J.Y.; et al. Wearable textile battery rechargeable by solar energy. *Nano Lett.* **2013**, 13, 5753–5761, doi:10.1021/nl403860k.
21. Buyuktanir, E.A.; Frey, M.W.; West, J.L. Self-assembled, optically responsive nematic liquid crystal/polymer core-shell fibers: Formation and characterization. *Polymer (Guildf)*. **2010**, 51, 4823–4830, doi:10.1016/j.polymer.2010.08.011.
22. Li, R.; Wang, L.; Kong, D.; Yin, L. Recent progress on biodegradable materials and transient electronics. *Bioact. Mater.* **2018**, 3, 322–333, doi:10.1016/j.bioactmat.2017.12.001.
23. Feig, V.R.; Tran, H.; Bao, Z. Biodegradable Polymeric Materials in Degradable Electronic Devices. *ACS Cent. Sci.* **2018**, 4, 337–348, doi:10.1021/acscentsci.7b00595.
24. Chen, L.; Pang, X. The assembly of C60 in semicrystalline PLLA matrix. *Nano-Micro Lett.* **2012**, 4, 30–33, doi:10.3786/nml.v4i1.p30-33.
25. Liang, B.; Zhang, Z.; Chen, W.; Lu, D.; Yang, L.; Yang, R.; Zhu, H.; Tang, Z.; Gui, X. Direct Patterning of Carbon Nanotube via Stamp Contact Printing Process for

- Stretchable and Sensitive Sensing Devices. *Nano-Micro Lett.* **2019**, *11*, 92, doi:10.1007/s40820-019-0323-8.
26. Slabov, V.; Kopyl, S.; Soares dos Santos, M.P.; Kholkin, A.L. Natural and Eco-Friendly Materials for Triboelectric Energy Harvesting. *Nano-Micro Lett.* **2020**, *12*, 42, doi:10.1007/s40820-020-0373-y.
 27. Nagarajan, V.; Mohanty, A.K.; Misra, M. Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2899–2916, doi:10.1021/acssuschemeng.6b00321.
 28. Mallegni, N.; Phuong, T.V.; Coltelli, M.B.; Cinelli, P.; Lazzeri, A. Poly(lactic acid) (PLA) based tear resistant and biodegradable flexible films by blown film extrusion. *Materials (Basel)*. **2018**, *11*, 148, doi:10.3390/ma11010148.
 29. Zeng, J.B.; Li, K.A.; Du, A.K. Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 32546–32565, doi:10.1039/c5ra01655j.
 30. DeStefano, V.; Khan, S.; Tabada, A. Applications of PLA in modern medicine. *Eng. Regen.* **2020**, *1*, 76–87, doi:10.1016/j.engreg.2020.08.002.
 31. Malikmammadov, E.; Tanir, T.E.; Kiziltay, A.; Hasirci, V.; Hasirci, N. PCL and PCL-based materials in biomedical applications. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2018**, *29*, 863–893, doi:10.1080/09205063.2017.1394711.
 32. Hori, H.; Urakawa, O.; Adachi, K. Dielectric Relaxation in Phase-Segregated Mixtures of Polystyrene and Liquid Crystal 5CB. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1583–1590, doi:10.1021/ma035430z.
 33. Ma, P.; Lv, P.; Xu, P.; Du, M.; Zhu, H.; Dong, W.; Chen, M. Design of bio-based conductive and fast crystallizing nanocomposites with controllable distribution of multiwalled carbon nanotubes via interfacial stereocomplexation. *Chem. Eng. J.* **2018**, *336*, 223–232, doi:10.1016/j.cej.2017.11.092.
 34. Shi, S.; Chen, Y.; Jing, J.; Yang, L. Preparation and 3D-printing of highly conductive polylactic acid/carbon nanotube nanocomposites: Via local enrichment strategy. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 29980–29986, doi:10.1039/c9ra05684j.
 35. Zare, Y.; Rhee, K.Y. Following the morphological and thermal properties of PLA/PEO blends containing carbon nanotubes (CNTs) during hydrolytic degradation. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *175*, 107132, doi:10.1016/j.compositesb.2019.107132.
 36. Liu, Y.; Zhang, W.; Zhang, F.; Leng, J.; Pei, S.; Wang, L.; Jia, X.; Cotton, C.; Sun, B.; Chou, T.W. Microstructural design for enhanced shape memory behavior of 4D printed composites based on carbon nanotube/polylactic acid filament. *Compos. Sci. Technol.* **2019**, *181*, 107692, doi:10.1016/j.compscitech.2019.107692.
 37. Zhou, Y.; Lei, L.; Yang, B.; Li, J.; Ren, J. Preparation and characterization of

- polylactic acid (PLA) carbon nanotube nanocomposites. *Polym. Test.* **2018**, 68, 34–38, doi:10.1016/j.polymertesting.2018.03.044.
38. Yang, L.; Li, S.; Zhou, X.; Liu, J.; Li, Y.; Yang, M.; Yuan, Q.; Zhang, W. Effects of carbon nanotube on the thermal, mechanical, and electrical properties of PLA/CNT printed parts in the FDM process. *Synth. Met.* **2019**, 253, 122–130, doi:10.1016/j.synthmet.2019.05.008.
39. Liu, S.; Wu, G.; Chen, X.; Zhang, X.; Yu, J.; Liu, M.; Zhang, Y.; Wang, P. Degradation behavior in vitro of carbon nanotubes (CNTs)/poly(lactic acid) (PLA) composite suture. *Polymers (Basel)*. **2019**, 11, 1015, doi:10.3390/polym11061015.
40. Li, M.Q.; Wu, J.M.; Song, F.; Li, D.D.; Wang, X.L.; Chen, L.; Wang, Y.Z. Flexible and electro-induced shape memory Poly(Lactic Acid)-based material constructed by inserting a main-chain liquid crystalline and selective localization of carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.* **2019**, 173, 1–6, doi:10.1016/j.compscitech.2019.01.019.
41. Hu, L.; Hecht, D.S.; Grüner, G. Carbon nanotube thin films: Fabrication, properties, and applications. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 5790–5844, doi:10.1021/cr9002962.
42. Zhu, H.; Wei, J.; Wang, K.; Wu, D. Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, 93, 1461–1470, doi:10.1016/j.solmat.2009.04.006.
43. Jariwala, D.; Sangwan, V.K.; Lauhon, L.J.; Marks, T.J.; Hersam, M.C. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2824–2860, doi:10.1039/c2cs35335k.
44. Po, R.; Carbonera, C.; Bernardi, A.; Tinti, F.; Camaioni, N. Polymer- and carbon-based electrodes for polymer solar cells: Toward low-cost, continuous fabrication over large area. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, 100, 97–114, doi:10.1016/j.solmat.2011.12.022.
45. Coltelli, M.-B.; Maggiore, I. Della; Bertoldo, M.; Signori, F.; Bronco, S.; Ciardelli, F. Poly(lactic acid) Properties as a Consequence of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blending and Acetyl Tributyl Citrate Plasticization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 110, 1250–1262, doi:10.1002/app.28512.
46. Scatto, M.; Salmini, E.; Castiello, S.; Coltelli, M.B.; Conzatti, L.; Stagnaro, P.; Andreotti, L.; Bronco, S. Plasticized and nanofilled poly(lactic acid)-based cast films: Effect of plasticizer and organoclay on processability and final properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 127, 4947–4956, doi:10.1002/app.38042.
47. Chen, J.; Rong, C.; Lin, T.; Chen, Y.; Wu, J.; You, J.; Wang, H.; Li, Y. Stable Co-Continuous PLA/PBAT Blends Compatibilized by Interfacial Stereocomplex Crystallites: Toward Full Biodegradable Polymer Blends with Simultaneously

- Enhanced Mechanical Properties and Crystallization Rates. *Macromolecules* **2021**, *54*, 2852–2861, doi:10.1021/acs.macromol.0c02861.
48. Al-Itry, R.; Lamnawar, K.; Maazouz, A. Rheological, morphological, and interfacial properties of compatibilized PLA/PBAT blends. *Rheol. Acta* **2014**, *53*, 501–517, doi:10.1007/s00397-014-0774-2.
 49. Takayama, T.; Todo, M.; Tsuji, H. Effect of annealing on the mechanical properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI polymer blends. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2011**, *4*, 255–260, doi:10.1016/j.jmbbm.2010.10.003.
 50. Takayama, T.; Todo, M.; Tsuji, H.; Arakawa, K. Effect of LTI content on impact fracture property of PLA/PCL/LTI polymer blends. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 6501–6504, doi:10.1007/s10853-006-0611-9.
 51. Matta, A.K.; Rao, R.U.; Suman, K.N.S.; Rambabu, V. Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends. In Proceedings of the 3rd International Conference on Materials Processing and Characterisation (ICMPC 2014); Elsevier Ltd, 2014; Vol. 6, pp. 1266–1270.
 52. Sousa, F.M.; Costa, A.R.M.; Reul, L.T.A.; Cavalcanti, F.B.; Carvalho, L.H.; Almeida, T.G.; Canedo, E.L. Rheological and thermal characterization of PCL/PBAT blends. *Polym. Bull.* **2019**, *76*, 1573–1593, doi:10.1007/s00289-018-2428-5.
 53. Hasheminejad, K.; Montazeri, A. Enhanced interfacial characteristics in PLA/graphene composites through numerically-designed interface treatment. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *502*, 144150, doi:10.1016/j.apsusc.2019.144150.
 54. Ahmad, A.F.; Ab Aziz, S.; Abbas, Z.; Obaiys, S.J.; Matori, K.A.; Zaid, M.H.M.; Raad, H.K.; Aliyu, U.S. ad Chemically reduced graphene oxide-reinforced poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) nanocomposites: Preparation, characterization, and applications in electromagnetic interference shielding. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11*, 661, doi:10.3390/polym11040661.
 55. Guo, R.; Ren, Z.; Jia, X.; Bi, H.; Yang, H.; Ji, T.; Xu, M.; Cai, L. Preparation and characterization of 3D printed PLA-based conductive composites using carbonaceous fillers by masterbatch melting method. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11*, 1589, doi:10.3390/polym11101589.
 56. Antoniac, I.; Popescu, D.; Zapciu, A.; Antoniac, A.; Miculescu, F.; Moldovan, H. Magnesium filled polylactic acid (PLA) material for filament based 3D printing. *Materials (Basel)*. **2019**, *12*, 719, doi:10.3390/ma12050719.
 57. González, E.A.S.; Olmos, D.; Lorente, M. ángel; Vélaz, I.; González-Benito, J. Preparation and characterization of polymer composite materials based on PLA/TiO₂ for antibacterial packaging. *Polymers (Basel)*. **2018**, *10*, 1365, doi:10.3390/polym10121365.
 58. Kim, I.; Viswanathan, K.; Kasi, G.; Sadeghi, K.; Thanakkasaranee, S.; Seo, J. Poly

- (Lactic Acid) / ZnO Bionanocomposite Films with Positively Charged ZnO as Potential Antimicrobial Food Packaging Materials. *Materials (Basel)*. **2019**, *11*, 1427, doi:10.3390/polym11091427.
59. Lu, X.; Kang, B.; Shi, S. Selective localization of carbon black in bio-based poly (lactic acid)/recycled high-density polyethylene co-continuous blends to design electrical conductive composites with a low percolation threshold. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11*, 1583, doi:10.3390/polym11101583.
 60. Fortunati, E.; D'Angelo, F.; Martino, S.; Orlacchio, A.; Kenny, J.M.; Armentano, I. Carbon nanotubes and silver nanoparticles for multifunctional conductive biopolymer composites. *Carbon N. Y.* **2011**, *49*, 2370–2379, doi:10.1016/j.carbon.2011.02.004.
 61. Wu, C.S. Antibacterial and static dissipating composites of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and multi-walled carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **2009**, *47*, 3091–3098, doi:10.1016/j.carbon.2009.07.023.
 62. Dawid, A.; Gwizdała, W. Dynamical and structural properties of 4-cyano-4-n-pentylbiphenyl (5CB) molecules adsorbed on carbon nanotubes of different chiralities: Computer simulation. *J. Non. Cryst. Solids* **2009**, *355*, 1302–1306, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.05.034.
 63. Lisetski, L.N.; Fedoryako, A.P.; Samoilov, A.N.; Minenko, S.S.; Soskin, M.S.; Lebovka, N.I. Optical transmission of nematic liquid crystal 5CB doped by single-walled and multi-walled carbon nanotubes. *Eur. Phys. J. E* **2014**, *37*, 68, doi:10.1140/epje/i2014-14068-3.
 64. Lisetski, L.N.; Minenko, S.S.; Ponevchinsky, V. V.; Soskin, M.S.; Goncharuk, A.I.; Lebovka, N.I. Microstructure and incubation processes in composite liquid crystalline material (5CB) filled with multi walled carbon nanotubes. *Materwiss. Werksttech.* **2011**, *42*, 5–14, doi:10.1002/mawe.201100721.
 65. Peterson, M.S.E.; Georgiev, G.; Atherton, T.J.; Cebe, P. Dielectric analysis of the interaction of nematic liquid crystals with carbon nanotubes. *Liq. Cryst.* **2018**, *45*, 450–458, doi:10.1080/02678292.2017.1346212.
 66. Basu, R.; Iannacchione, G.S. Nematic anchoring on carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 173113, doi:10.1063/1.3256013.
 67. Lebovka, N.; Melnyk, V.; Mamunya, Y.; Klishevich, G.; Goncharuk, A.; Pivovarova, N. Low-temperature phase transformations in 4-cyano-4'-pentyl-biphenyl (5CB) filled by multiwalled carbon nanotubes. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2013**, *52*, 65–69, doi:10.1016/j.physe.2013.03.029.
 68. Ponevchinsky, V. V.; Goncharuk, A.I.; Vasil'ev, V.I.; Lebovka, N.I.; Soskin, M.S. Self-organized composites of multiwalled carbon nanotubes and nematic liquid crystal 5CB: optical singularities and percolation behavior in electrical conductivity. In Proceedings of the Ninth International Conference on

- Correlation Optics; 2009; Vol. 7388, p. 738802.
69. Minenko, S.S.; Lisetski, L.N.; Goncharuk, A.I.; Lebovka, N.I.; Ponevchinsky, V. V.; Soskin, M.S. Aggregates of multiwalled carbon nanotubes in nematic liquid crystal dispersions: Experimental evidence and a physical picture. *Funct. Mater.* **2010**, *17*, 454–459.
 70. Petrescu, E.; Cirtoaje, C. Dynamic behavior of a nematic liquid crystal with added carbon nanotubes in an electric field. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 233–241, doi:10.3762/bjnano.9.25.
 71. Uzun, M. Developments in nonwovens for wound dressings. In *Advances in Technical Nonwovens*; Kellie, G., Ed.; Elsevier Ltd, 2016; pp. 443–472 ISBN 9780081005842.
 72. Moss, G.P.; Smith, P.A.S.; Tavernier, D. Glossary of class names of organic compounds and reactive intermediates based on structure (IUPAC recommendations 1995). *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307–1375, doi:10.1351/pac199567081307.
 73. Södergård, A.; Stolt, M. Industrial Production of High Molecular Weight Poly(Lactic Acid). In *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*; Auras, R., Lim, L.-T., Selke, S.E.M., Tsuj, H., I, Eds.; John Wiley & Sons, Inc., 2010; pp. 27–41 ISBN 9780470293669.
 74. Garlotta, D. A Literature Review of Poly (Lactic Acid). *J. Polym. Environ.* **2001**, *9*, 63–84, doi:10.1023/A:1020200822435.
 75. Hunt, E.J.; Zhang, C.; Anzalone, N.; Pearce, J.M. Polymer recycling codes for distributed manufacturing with 3-D printers. *Resour. Conserv. Recycl.* **2015**, *97*, 24–30, doi:10.1016/j.resconrec.2015.02.004.
 76. Singh, S.; Ray, S.S. Polylactide based nanostructured biomaterials and their applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7*, 2596–2615, doi:10.1166/jnn.2007.909.
 77. Obuchi, S.; Ogawa, S. Packaging and Other Commercial Applications. In *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*; Auras, R., Lim, L.-T., Selke, S.E.M., Tsuji, H., Eds.; John Wiley & Sons, Inc., 2010; pp. 457–467 ISBN 9780470293669.
 78. Mochizuki, M. Textile Applications. In *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*; Auras, R., Lim, L.-T., Selke, S.E.M., Tsuji, H., Eds.; John Wiley & Sons, Inc., 2010; pp. 469–476 ISBN 9780470293669.
 79. Tokiwa, Y.; Calabia, B.P.; Ugwu, C.U.; Aiba, S. Biodegradability of plastics. *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, *10*, 3722–3742, doi:10.3390/ijms10093722.
 80. Castro-Aguirre, E.; Iñiguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang, X.; Auras, R. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *107*, 333–366, doi:10.1016/j.addr.2016.03.010.

81. Sabzi, M.; Jiang, L.; Liu, F.; Ghasemi, I.; Atai, M. Graphene nanoplatelets as poly(lactic acid) modifier: Linear rheological behavior and electrical conductivity. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 8253–8261, doi:10.1039/c3ta11021d.
82. Omelczuk, M.O.; McGinity, J.W. The Influence of Polymer Glass Transition Temperature and Molecular Weight on Drug Release from Tablets Containing Poly(DL-lactic Acid). *Pharm. Res.* **1992**, *9*, 26–32, doi:10.1023/A:1018967424392.
83. Dichtl, C.; Sippel, P.; Krohns, S. Dielectric Properties of 3D Printed Polylactic Acid. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2017**, *2017*, 6913835, doi:10.1155/2017/6913835.
84. Labet, M.; Thielemans, W. Synthesis of polycaprolactone: A review. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3484–3504, doi:10.1039/b820162p.
85. Ferreira, F. V.; Cividanes, L.S.; Gouveia, R.F.; Lona, L.M.F. An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)–PBAT based composites. *Polym. Eng. Sci.* **2019**, *59*, E7–E15, doi:10.1002/pen.24770.
86. Jian, J.; Xiangbin, Z.; Xianbo, H. An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **2020**, *3*, 19–26, doi:10.1016/j.aiepr.2020.01.001.
87. Coban, O.; Bora, M.O.; Kutluk, T.; Ozkoc, G. Mechanical and Thermal Properties of Volcanic Particle Filled PLA/PBAT Composites. *Polym. Compos.* **2018**, *39*, E1500–E1511, doi:10.1002/pc.24393.
88. Yu, M.F.; Lourie, O.; Dyer, M.J.; Moloni, K.; Kelly, T.F.; Ruoff, R.S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science (80-.)*. **2000**, *287*, 637–640, doi:10.1126/science.287.5453.637.
89. Wang, H.; Yuan, Y.; Wei, L.; Goh, K.; Yu, D.; Chen, Y. Catalysts for chirality selective synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **2015**, *81*, 1–19, doi:10.1016/j.carbon.2014.09.063.
90. Lu, X.; Chen, Z. Curved Pi-conjugation, aromaticity, and the related chemistry of small fullerenes (<C₆₀) and single-walled carbon nanotubes. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3643–3696, doi:10.1021/cr030093d.
91. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56–58, doi:10.1038/354056a0.
92. Guo, T.; Nikolaev, P.; Rinzler, A.G.; Tomdnek, D.; Colbert, D.T.; Richard, E. Self-Assembly of Tubular Fullerenes. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10694–10697, doi:10.1021/j100027a002.
93. Terranova, M.L.; Sessa, V.; Rossi, M. The world of carbon nanotubes: An overview of CVD growth methodologies. *Chem. Vap. Depos.* **2006**, *12*, 315–325, doi:10.1002/cvde.200600030.
94. Nikolaev, P. Gas-phase production of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide: A review of the HiPco process. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2004**,

- 4, 307–316, doi:10.1166/jnn.2004.066.
95. Qiao, X.; Zhang, X.; Guo, Y.; Yang, S.; Tian, Y.; Meng, Y. Boundary layer viscosity of CNT-doped liquid crystals: Effects of phase behavior. *Rheol. Acta* **2013**, *52*, 939–947, doi:10.1007/s00397-013-0732-4.
 96. Ibragimov, T.D.; Rzayev, R.M. Dielectric relaxation, electric conductivity, and electro-optic properties of SWCNT-doped liquid crystal 5CB. *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures* **2020**, *28*, 982–988, doi:10.1080/1536383X.2020.1788543.
 97. Donth, E.-I. *The glass transition*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001; ISBN 9781118065624.
 98. Dierking, I. Polarizing Microscope. In *Textures of Liquid Crystals*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003; pp. 33–42 ISBN 3527307257.
 99. Zieliński, W.; Rajca, A. *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*; Wydawnictwo Naukowo-Techniczne: Warszawa, 1995;
 100. Kamińska-Bach, G. Spektroskopia w podczerwieni w analizie tworzyw polimerowych: charakterystyka metody i różne obszary zastosowań. *Przetwórstwo Tworzyw* **2008**, *14*, 70–74.
 101. Singh, Y. Electrical Resistivity Measurements: a Review. *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.* **2013**, *22*, 745–756, doi:10.1142/s2010194513010970.
 102. Naftaly, M.; Das, S.; Gallop, J.; Pan, K.; Alkhalil, F.; Kariyapperuma, D.; Constant, S.; Ramsdale, C.; Hao, L. Sheet resistance measurements of conductive thin films: A comparison of techniques. *Electronics* **2021**, *10*, 960, doi:10.3390/electronics10080960.
 103. Kremer, F.; Schonhals, A. *Broadband dielectric spectroscopy*; Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2003;
 104. Davis, J.R. *Tensile Testing Second Edition*; ASM International, Materials Park, OH 44073-0002, 2004;
 105. Bruker STYLUS PROFILOMETER DektakXT Available online: <https://www.bruker.com/pl/products-and-solutions/test-and-measurement/stylus-profilometers/dektakxt.html>.
 106. Tisserat, B.; Joshee, N.; Mahapatra, A.K.; Selling, G.W.; Finkenstadt, V.L. Physical and mechanical properties of extruded poly(lactic acid)-based *Paulownia elongata* biocomposites. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *44*, 88–96, doi:10.1016/j.indcrop.2012.10.030.
 107. Luckachan, G.E.; Pillai, C.K.S. Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *J. Polym. Environ.* **2011**, *19*, 637–676, doi:10.1007/s10924-011-0317-1.
 108. Blázquez-Blázquez, E.; Pérez, E.; Lorenzo, V.; Cerrada, M.L. Crystalline

- Characteristics and Their Influence in the Mechanical Performance in Poly(ϵ -Caprolactone) / High Density Polyethylene Blends. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11*, 1874, doi:10.3390/polym11111874.
109. Pietrosanto, A.; Scarfato, P.; Di Maio, L.; Nobile, M.R.; Incarnato, L. Evaluation of the Suitability of Poly(Lactide)/Poly(Butylene-Adipate co-Terephthalate) Blown Films for Chilled and Frozen Food Packaging Applications. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12*, 804, doi:10.3390/polym12040804.
 110. Nečas, D.; Klapetek, P. Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis. *Cent. Eur. J. Phys.* **2012**, *10*, 181–188, doi:10.2478/s11534-011-0096-2.
 111. Aver'yanova, I.O.; Bogomolov, D.Y.; Poroshin, V. V. ISO 25178 standard for three-dimensional parametric assessment of surface texture. *Russ. Eng. Res.* **2017**, *37*, 513–516, doi:10.3103/S1068798X17060053.
 112. Ren, J.; Adachi, K. Dielectric relaxation in blends of amorphous poly(DL-lactic acid) and semicrystalline poly(L-lactic acid). *Macromolecules* **2003**, *36*, 5180–5186, doi:10.1021/ma034420v.
 113. Sinha, G.; Leys, J.; Glorieux, C.; Thoen, J. Dielectric spectroscopy of aerosil-dispersed liquid crystal embedded in Anopore membranes. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2005**, *72*, 051710, doi:10.1103/PhysRevE.72.051710.
 114. Sasabe, H.; Saito, S. Dielectric relaxations and electrical conductivities of poly(alkyl methacrylates) under high pressure. *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* **1968**, *6*, 1401–1418, doi:10.1002/pol.1968.160060801.
 115. Schönhals, A. Molecular Dynamics in Polymer Model Systems. In *Broadband Dielectric Spectroscopy*; Kremer, F., Schönhals, A., Eds.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003; pp. 241–261 ISBN 978-3-642-56120-7.
 116. *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials: Fundamentals and Applications*; Runt, J.P., Fitzgerald, J.J., Eds.; 1st ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1997; ISBN 08412-3335-7.
 117. Farrag, E.A.M. Dielectric relaxation behavior of three-phase MWCNTs-PANI polystyrene nanocomposites. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2019**, *32*, 884–894, doi:10.1177/0892705718797159.
 118. Abràmoff, M.D.; Magalhães, P.J.; Ram, S.J. Image processing with ImageJ. *Biophotonics Int.* **2004**, *11*, 36–43.
 119. Shanbhag, A.G. Utilization of Information Measure as a Means of Image Thresholding. *CVGIP Graph. Model. Image Process.* **1994**, *56*, 414–419, doi:10.1006/CGIP.1994.1037.
 120. Bhattacharya, M. Polymer nanocomposites-A comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers. *Materials (Basel)*. **2016**, *9*, 1–35, doi:10.3390/ma9040262.

121. Liang, Y.; Zhou, X.; Wu, J.; Liao, Y.; Zhu, J.; Xie, X.; Zhou, H. Peanut-Like Crystals in Polycarbonate/Plasticizer Blends. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218*, 1600471, doi:10.1002/macp.201600471.
122. Zhang, B.; Zhang, G.; Wang, Q.; Li, C.; He, J.; An, Z. Suppression of surface charge accumulation on Al₂O₃-filled epoxy resin insulator under dc voltage by direct fluorination. *AIP Adv.* **2015**, *5*, 127207, doi:10.1063/1.4937626.
123. Beigmoradi, R.; Samimi, A.; Mohebbi-Kalhari, D. Engineering of oriented carbon nanotubes in composite materials. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 415–435, doi:10.3762/bjnano.9.41.
124. Doganay, D.; Coskun, S.; Kaynak, C.; Unalan, H.E. Electrical, mechanical and thermal properties of aligned silver nanowire/polylactide nanocomposite films. *Compos. Part B Eng.* **2016**, *99*, 288–296, doi:10.1016/j.compositesb.2016.06.044.
125. Pokhrel, S.; Sigdel, A.; Lach, R.; Slouf, M.; Sirc, J.; Katiyar, V.; Bhattarai, D.R.; Adhikari, R. Starch-based biodegradable film with poly(butylene adipate-co-terephthalate): preparation, morphology, thermal and biodegradation properties. *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **2021**, *58*, 610–621, doi:10.1080/10601325.2021.1920838.
126. Tavares, L.B.; Ito, N.M.; Salvadori, M.C.; dos Santos, D.J.; Rosa, D.S. PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability. *Polym. Test.* **2018**, *67*, 169–176, doi:10.1016/j.polymertesting.2018.03.004.
127. Elzubair, A.; Elias, C.N.; Suarez, J.C.M.; Lopes, H.P.; Vieira, M.V.B. The physical characterization of a thermoplastic polymer for endodontic obturation. *J. Dent.* **2006**, *34*, 784–789, doi:10.1016/j.jdent.2006.03.002.

Spis rysunków

Rys. 1 POLIMERYZACJA Z OTWARCIEM PIERŚCIENIA LAKTYDU.	25
Rys. 2 POLIKONDENSACJA KWASU MLEKOWEGO DO POLILAKTYDU.	25
Rys. 3 ENANCJOMERY KWASU MLEKOWEGO: Kwas L-MLEKOWY (A) ORAZ Kwas D-MLEKOWY (B).	26
Rys. 4 IZOMERY DIMERYCZNE LAKTYDU: L-LAKTYD (A), MEZO-LAKTYD (B), D-LAKTYD (C).	26
Rys. 5 IZOMERY POLILAKTYDU: POLI-L-LAKTYD (A), POLI-L,D-LAKTYD (B) ORAZ POLI-D-LAKTYD (C).	26
Rys. 6 SCHEMAT REAKCJI OTRZYMYWANIA PCL W WYNIKU POLIMERYZACJI Z OTWARCIEM PIERŚCIENIA E-KAPROLAKTONU.	28
Rys. 7 SCHEMAT REAKCJI POLIKONDENSACJI KOPOLIMERU PBAT.	28
Rys. 8 PRZYKŁAD NOTACJI (N,M) DLA NANORUREK WĘGLOWYCH.	30
Rys. 9 WZÓR STRUKTURALNY CIEKŁEGO KRYSZTAŁU 5CB.	31
Rys. 10 PRZYKŁADOWA ANOMALIA NA KRZYWEJ DSC Z ZAZNACZONYMI TEMPERATURAMI CHARAKTERYSTYCZNYMI.	33
Rys. 11 PRZYKŁAD DZIAŁANIA POLARYZATORÓW LINIOWYCH: USTAWIONYCH WZGLĘDEM SIEBIE RÓWNOLEGLE OSIAMI OPTYCZNYMI (A) ORAZ POD KĄTEM 90 STOPNI (B). PRZYKŁAD MATERIAŁU DWÓJŁOMNEGO UMIESZCZONEGO POMIĘDZY SKRZYŻOWANYMI POLARYZATORAMI (C).	34
Rys. 12 SCHEMAT DZIAŁANIA MIKROSKOPU SIŁ ATOMOWYCH Z OPTYCZNĄ DETEKcją UGIĘCIA MIKRODŹWIGNI.	35
Rys. 13 SCHEMAT INTERFEROMETRU MICHELSONA.	38
Rys. 14 IDEA DZIAŁANIA MODUŁU ATR DO POMIARÓW FT-IR.	39
Rys. 15 RODZAJE DRGAŃ WEWNĄTRZCZĄSTECZKOWYCH: ROZCIĄGAJĄCE (A) I ZGINAJĄCE (B).	40
Rys. 16 SCHEMAT POMIARU PRZEWODNICTWA METODĄ DWUSONDOWĄ.	41
Rys. 17 SCHEMAT POMIARU PRZEWODNICTWA METODĄ CZTEROSONDOWĄ.	42
Rys. 18 PRZYKŁADOWE WIDMO DYSERSJI I ABSORPCJI DIELEKTRYCZNEJ ZASYMULOWANE DLA RELAKSACJI TYPU DEBYE' A.	44
Rys. 19 PRZYKŁADOWY PROFIL POWIERZCHNI UZYSKANY PRZY POMOCY PROFILOMETRU DEKTA XT FIRMY BRUKER.	46
Rys. 20 PRZYKŁADOWE WYTWORZONE WARSTWY POLIMERU PCL: POLIMER (A), PCL:5CB 10:1 (B), PCL:SWCN 10:0,5 (C).	47
Rys. 21 WYTWORZONE WARSTWY NA BAZIE POLIMERU L,D-PLA: POLIMER L,D-PLA (A, B), KOMPOZYT DWUSKŁADNIKOWY L,D-PLA:5CB 10:1 POMIĘDZY SKRZYŻOWANYMI POLARYZATORAMI (C), KOMPOZYTY DWUSKŁADNIKOWE L,D-PLA:SWCN 10:0,1 I 10:0,01 NA SZALKACH PETRIEGO (D) ORAZ CZĘŚCIOWA TRANSPARENTNOŚĆ WARSTWY L,D-PLA:SWCN 10:0,01 (E).	48
Rys. 22 PRZYKŁADY WYTWORZONYCH WARSTW OTRZYMANYCH Z POLIMERU PBAT: CIENIKA WARSTWA POLIMERU KTÓRA MOCNO PRZYLEGA DO PODŁOŻA SZKLANEGO (A), WARSTWA POLIMERU O WIĘKSZEJ GRUBOŚCI SAMOCZYNINIE ODKLEJAJĄCA SIĘ OD PODŁOŻA (B), WARSTWA PBAT:5CB 10:1 (C), WARSTWA PBAT:SWCN 10:0,06 (D).	49
Rys. 23 KRZYWE DSC DLA WARSTW POLIMERU L,D-PLA W ZALEŻNOŚCI OD METODY WYTWORZENIA WARSTWY: OGRZEWANIE (A) I OCHŁADZANIE (B), ZMIANA TEMPERATURY 5°C/MIN.	52
Rys. 24 KRZYWE DSC DLA WARSTW L,D-PLA DOMIESZKOWANYCH SWCN O RÓŻNYCH STĘŻENIACH: OGRZEWANIE (A) I OCHŁADZANIE (B), ZMIANA TEMPERATURY 5°C/MIN.	53
Rys. 25 KRZYWE DSC DLA CIEKŁEGO KRYSZTAŁU 5CB UZYSKANE PODCZAS OGRZEWANIA I OCHŁADZANIA, ZMIANA TEMPERATURY 5°C/MIN.	53
Rys. 26 KRZYWE DSC DLA WARSTW POLIMERU L,D-PLA DOMIESZKOWANYCH CIEKŁYM KRYSZTAŁEM 5CB: OGRZEWANIE (A) I OCHŁADZANIE (B), ZMIANA TEMPERATURY 5°C/MIN.	54
Rys. 27 KRZYWE DSC DLA WARSTW NA BAZIE POLIMERU L,D-PLA DOMIESZKOWANEGO CIEKŁYM KRYSZTAŁEM 5CB ORAZ SWCN: OGRZEWANIE (A) I OCHŁADZANIE (B), ZMIANA TEMPERATURY 5°C/MIN.	55
Rys. 28 KRZYWE DSC DLA KOMPOZYTÓW NA BAZIE POLIMERU PCL: OGRZEWANIE (A) I OCHŁADZANIE (B), ZMIANA TEMPERATURY 10°C/MIN.	57
Rys. 29 KRZYWE DSC DLA KOMPOZYTÓW NA BAZIE POLIMERU PBAT: OGRZEWANIE (A) I OCHŁADZANIE (B), ZMIANA TEMPERATURY 10°C/MIN.	58
Rys. 30 OBRAZY AFM DLA WARSTW POLIMEROWYCH ORAZ KOMPOZYTÓW DWU- I TRÓJSKŁADNIKOWYCH.	61
Rys. 31 MAPY DYSERSJI (A) ORAZ ABSORPCJI (B) DIELEKTRYCZNEJ DLA WARSTWY POLIMERU L,D-PLA PODCZAS OGRZEWANIA.	66
Rys. 32 MAPY DYSERSJI (A) ORAZ ABSORPCJI (B) DIELEKTRYCZNEJ DLA WARSTWY POLIMERU L,D-PLA PODCZAS OCHŁADZANIA.	66
Rys. 33 DYSERSJA (A) I ABSORPCJA (B) DIELEKTRYCZNA POLIMERU L,D-PLA DLA KILKU WYBRANYCH TEMPERATUR PODCZAS OGRZEWANIA.	66

Rys. 34 DYSPERSJA (A) I ABSORPCJA (B) DIELEKTRYCZNA POLIMERU L,D-PLA DLA KILKU WYBRANYCH TEMPERATUR PODCZAS OCHŁADZANIA.....	67
Rys. 35 FRAGMENT AMORFICZNEJ WARSTWY L,D-PLA (A) ORAZ WARSTWY CZĘŚCIOWO SKRYSTALIZOWANEJ (B).	67
Rys. 36 MAPY DYSPERSJI (A) I ABSORPCJI (B) DIELEKTRYCZNEJ DLA KOMPOZYTU L,D-PLA:5CB 10:1.	68
Rys. 37 MAPY DYSPERSJI (A) I ABSORPCJI (B) DIELEKTRYCZNEJ DLA KOMPOZYTU L,D-PLA:5CB 10:3.	68
Rys. 38 MAPY DYSPERSJI (A) I ABSORPCJI (B) DIELEKTRYCZNEJ DLA KOMPOZYTU L,D-PLA:5CB 10:5.	69
Rys. 39 MAPY DYSPERSJI (A) I ABSORPCJI (B) DIELEKTRYCZNEJ DLA KOMPOZYTU L,D-PLA:5CB 10:10.	69
Rys. 40 MAPY DYSPERSJI (A) I ABSORPCJI (B) DIELEKTRYCZNEJ DLA 5CB PODCZAS OGRZEWANIA.	69
Rys. 41 MAPY DYSPERSJI (A) I ABSORPCJI (B) DIELEKTRYCZNEJ DLA 5CB PODCZAS OCHŁADZANIA.	70
Rys. 42 ZALEŻNOŚĆ DYSPERSJI DIELEKTRYCZNEJ OD TEMPERATURY DLA KOMPOZYTÓW (A) I 5CB (B), CZĘSTOTLIWOŚĆ 0,5Hz.....	70
Rys. 43 DYSPERSJA (A) I ABSORPCJA (B) DIELEKTRYCZNA DLA POLIMERU L,D-PLA, CIEKŁEGO KRYSZTAŁU 5CB ORAZ KOMPOZYTÓW L,D-PLA:5CB, TEMPERATURA 35°C.....	70
Rys. 44 DYSPERSJA (A) I ABSORPCJA (B) DIELEKTRYCZNA DLA KOMPOZYTU L,D-PLA:SWCN 10:0,01, TEMPERATURA 20°C.	71
Rys. 45 MAPY DYSPERSJI (A) I ABSORPCJI (B) DIELEKTRYCZNEJ PCL PODCZAS OGRZEWANIA.	72
Rys. 46 MAPY DYSPERSJI (A) I ABSORPCJI (B) DIELEKTRYCZNEJ PCL PODCZAS OCHŁADZANIA.	72
Rys. 47 DYSPERSJA (A) I ABSORPCJA (B) DLA PCL DLA KILKU WYBRANYCH TEMPERATUR PODCZAS OGRZEWANIA.	72
Rys. 48 DYSPERSJA (A) I ABSORPCJA (B) DIELEKTRYCZNA DLA PCL DLA KILKU WYBRANYCH TEMPERATUR PODCZAS OCHŁADZANIA.	72
Rys. 49 MAPY DYSPERSJI (A) I ABSORPCJI (B) DLA WARSTWY PCL:5CB 10:1 PODCZAS OGRZEWANIA.	73
Rys. 50 MAPY DYSPERSJI (A) I ABSORPCJI (B) DLA WARSTWY PCL:5CB 10:1 PODCZAS OCHŁADZANIA.	73
Rys. 51 DYSPERSJA (A) I ABSORPCJA (B) DIELEKTRYCZNA DLA WARSTWY PCL:5CB 10:1 DLA KILKU WYBRANYCH TEMPERATUR PODCZAS OGRZEWANIA.	73
Rys. 52 DYSPERSJA (A) I ABSORPCJA (B) DLA WARSTWY PCL:5CB 10:1 DLA KILKU WYBRANYCH TEMPERATUR PODCZAS OCHŁADZANIA.	74
Rys. 53 DYSPERSJA (A) I ABSORPCJA (B) DIELEKTRYCZNA DLA WARSTWY PCL:SWCN 10:0,01, TEMPERATURA 20°C.	75
Rys. 54 MAPY DYSPERSJI (A) I ABSORPCJI (B) DIELEKTRYCZNEJ WARSTWY POLIMERU PBAT PODCZAS OGRZEWANIA, TEMPERATURY UJEMNE.	76
Rys. 55 MAPY DYSPERSJI (A) I ABSORPCJI (B) DIELEKTRYCZNEJ WARSTWY POLIMERU PBAT PODCZAS OCHŁADZANIA, TEMPERATURY UJEMNE.	76
Rys. 56 MAPY DYSPERSJI (A) I ABSORPCJI (B) DIELEKTRYCZNEJ WARSTWY POLIMERU PBAT PODCZAS OGRZEWANIA, TEMPERATURY DODATNE.	76
Rys. 57 MAPY DYSPERSJI (A) I ABSORPCJI (B) DIELEKTRYCZNEJ WARSTWY POLIMERU PBAT PODCZAS OCHŁADZANIA, TEMPERATURY DODATNE.	77
Rys. 58 DYSPERSJA (A) I ABSORPCJA (B) DIELEKTRYCZNA DLA WARSTWY POLIMERU PBAT DLA KILKU WYBRANYCH TEMPERATUR PODCZAS OGRZEWANIA.	77
Rys. 59 DYSPERSJA (A) I ABSORPCJA (B) DIELEKTRYCZNA DLA WARSTWY POLIMERU PBAT DLA KILKU WYBRANYCH TEMPERATUR PODCZAS OCHŁADZANIA.	77
Rys. 60 MAPY DYSPERSJI (A) I ABSORPCJI (B) DIELEKTRYCZNEJ WARSTWY PBAT:5CB 10:1 PODCZAS OGRZEWANIA.	78
Rys. 61 MAPY DYSPERSJI (A) I ABSORPCJI (B) DIELEKTRYCZNEJ WARSTWY PBAT:5CB 10:1 PODCZAS OCHŁADZANIA.	78
Rys. 62 DYSPERSJA (A) I ABSORPCJA (B) DIELEKTRYCZNA DLA WARSTWY PBAT:5CB 10:1 DLA KILKU WYBRANYCH TEMPERATUR PODCZAS OGRZEWANIA.	79
Rys. 63 DYSPERSJA (A) I ABSORPCJA (B) DIELEKTRYCZNA DLA WARSTWY PBAT:5CB 10:1 DLA KILKU WYBRANYCH TEMPERATUR PODCZAS OCHŁADZANIA.	79
Rys. 64 DYSPERSJA (A) I ABSORPCJA (B) DIELEKTRYCZNA WARSTWY PBAT:SWCN, TEMPERATURA 20°C.....	80
Rys. 65 DYSPERSJA (A) I ABSORPCJA (B) DIELEKTRYCZNA WARSTWY PBAT:SWCN 10:0,03 DLA KILKU WYBRANYCH TEMPERATUR.	80
Rys. 66 DYSPERSJA (A) I ABSORPCJA (B) DIELEKTRYCZNA ORAZ TANGENS KĄTA STRAT DIELEKTRYCZNYCH (C) DLA WARSTWY PBAT:5CB:SWCN 10:1:0,03 DLA KILKU WYBRANYCH TEMPERATUR.	81
Rys. 67 TEKSTURY WARSTWY POLIMERU L,D-PLA W FAZIE AMORFICZNEJ (A) I W FAZIE KRYSZTAŁICZNEJ (B).	83
Rys. 68 TEKSTURY WARSTW NA BAZIE POLIMERU L,D-PLA W TEMPERATURZE POKOJOWEJ W SKRZYŻOWANYCH POLARYZATORACH I BEZ ANALIZATORA: BEZ DODATKÓW (A I B), Z DODATKIEM 5CB (C I D), Z DODATKIEM SWCN (E I F) I Z JEDNOCZESNYM DODATKIEM 5CB I SWCN (G I H).	85

Rys. 69 TEKSTURY WARSTW L,D-PLA:5CB O RÓŻNYM STĘŻENIU CIEKŁEGO KRYSZTAŁU 5CB PRZED (A,C,E,G) I PO (B,D,F,H) CYKLU OGRZANIA DO 120°C I OCHŁODZENIU DO TEMPERATURY POKOJOWEJ, SKRZYŻOWANE POLARYZATORY.	87
Rys. 70 SZKIEŁKO NAKRYWKOWE Z KROPLAMI CIEKŁEGO KRYSZTAŁU 5CB (A) I SZKIEŁKO PODSTAWOWE Z WARSTWĄ L,D-PLA:5CB 10:5, PO CYKLU OGRZANIA DO 120 I OCHŁODZENIA DO TEMPERATURY POKOJOWEJ.	88
Rys. 71 TEKSTURA WARSTWY L,D-PLA:5CB 10:5 W KONFIGURACJI BEZ ANALIZATORA TUŻ PO OGRZANIU (A), PO 2 MINUTACH (B), PO 4 MINUTACH (C) ORAZ PO 6 MINUTACH (D); TEMPERATURA 120°C	88
Rys. 72 TEKSTURY WARSTW NA BAZIE POLIMERU PCL W TEMPERATURZE POKOJOWEJ W SKRZYŻOWANYCH POLARYZATORACH I BEZ ANALIZATORA: BEZ DODATKÓW (A I B), Z DODATKIEM 5CB (C I D), Z DODATKIEM SWCN (E I F) I Z JEDNOCZESNYM DODATKIEM 5CB I SWCN (G I H).....	90
Rys. 73 TEKSTURY WARSTW NA BAZIE POLIMERU PBAT W TEMPERATURZE POKOJOWEJ W SKRZYŻOWANYCH POLARYZATORACH I BEZ ANALIZATORA: BEZ DODATKÓW (A I B), Z DODATKIEM 5CB (C I D), Z DODATKIEM SWCN (E I F) I Z JEDNOCZESNYM DODATKIEM 5CB I SWCN (G I H).....	92
Rys. 74 ABSORBANCJA (A) I TRANSMITANCJA (B) CIENKICH WARSTW POLIMERÓW L,D-PLA, PCL, PBAT.....	93
Rys. 75 WPLYW DOMIESZKI 5CB NA ABSORBANCJĘ POLIMERÓW L,D-PLA (A), PCL (B) I PBAT (C) ROZPUSTWIONYCH W CHLOROFORMIE.	94
Rys. 76 TRANSMITANCJA DLA WARSTW L,D-PLA ORAZ L,D-PLA:5CB 10:1.....	94
Rys. 77 WPLYW DOMIESZKI 5CB I SWCN NA ABSORBANCJĘ POLIMERÓW L,D-PLA (A), PCL (B) ORAZ PBAT (C) ROZPUSTWIONYCH W CHLOROFORMIE.	95
Rys. 78 WPLYW DOMIESZKI SWCN NA ABSORBANCJĘ (A) I TRANSMITANCJĘ (B) WARSTW L,D-PLA:SWCN.....	96
Rys. 79 NAPRĘŻENIE ZRYWAJĄCE (A) ORAZ WYDŁUŻENIE WZGLĘDNE PRZY ZERWANIU (B) DLA WARSTW DWUSKŁADNIKOWYCH L,D-PLA:SWCN O RÓŻNYM STĘŻENIU SWCN.	97
Rys. 80 NAPRĘŻENIE ZRYWAJĄCE (A) ORAZ WYDŁUŻENIE WZGLĘDNE PRZY ZERWANIU (B) DLA WARSTW DWUSKŁADNIKOWYCH L,D-PLA:5CB O RÓŻNYM STĘŻENIU 5CB.....	99
Rys. 81 NAPRĘŻENIE ZRYWAJĄCE (A) ORAZ WYDŁUŻENIE WZGLĘDNE PRZY ZERWANIU (B) DLA WARSTW TRÓJSKŁADNIKOWYCH L,D-PLA:5CB:SWCN.	100
Rys. 82 ZALEŻNOŚĆ NATĘŻENIA PRĄDU (A) I TEMPERATURY (B) OD PRZYŁOŻONEGO POTENCJAŁU DLA WARSTW DWUSKŁADNIKOWYCH L,D-PLA:SWCN.	101
Rys. 83 ZALEŻNOŚĆ NATĘŻENIA PRĄDU (A) I TEMPERATURY PRÓBK (B) W FUNKCJI CZASU DZIAŁANIA USTALONEGO NAPIĘCIA DLA WARSTW L,D-PLA:SWCN O STĘŻENIU 10:0,5.....	102
Rys. 84 TERMOGRAMY WARSTWY L,D-PLA:SWCN 10:0,5 DLA WARTOŚCI NAPIĘCIA I NATĘŻENIA: 2V, 0A (A); 11V, 0,08A (B); I 11V, 0,3A (C).	103
Rys. 85 ZALEŻNOŚĆ OPORU OD STĘŻENIA NANORUREK WĘGLOWYCH W WARSTWACH L,D-PLA:5CB:SWCN.....	103
Rys. 86 ZALEŻNOŚĆ NATĘŻENIA PRĄDU (A) I TEMPERATURY (B) OD PRZYŁOŻONEGO NAPIĘCIA DLA WARSTW L,D-PLA:5CB:SWCN.....	104
Rys. 87 TERMOGRAMY WARSTW L,D-PLA:5CB:SWCN O STĘŻENIACH 10:1:0,01 (A), 10:1:0,05 (B), 10:1:0,1 (C), 10:1:0,5 (D); NAPIĘCIE 10V. WYRÓŻNIONY OBSZAR BYŁ PODDAWANY ANALIZIE.	105
Rys. 88 WIDMO FT-IR DLA WARSTWY L,D-PLA.....	107
Rys. 89 WIDMA FT-IR DLA WARSTW L,D-PLA:SWCN, TEMPERATURA 20°C.	108
Rys. 90 WYBRANE ZAKRESY WIDMA FT-IR DLA WARSTW L,D-PLA:SWCN: 3150–2800 cm ⁻¹ (A), 1850–1680 cm ⁻¹ (B), 1320–1100 cm ⁻¹ (C) I 900–650 cm ⁻¹ (D). STRZAŁKAMI ZAZNACZONO PASMA, KTÓRE ULEGŁY ZMIANIE.....	108
Rys. 91 WIDMO FT-IR CIEKŁEGO KRYSZTAŁU 5CB (A) ORAZ WARSTW L,D-PLA:5CB 10:1 I L,D-PLA (B).....	110
Rys. 92 WYBRANE ZAKRESY WIDM FT-IR DLA WARSTW L,D-PLA I L,D-PLA:5CB 10:1: 2260–2200 cm ⁻¹ (A), 1650–1450 cm ⁻¹ (B), 1040–970 cm ⁻¹ (C), 1800–1700 cm ⁻¹ (D), 1420–1320 cm ⁻¹ (E), 1200–1000 cm ⁻¹ (F), 930–840 cm ⁻¹ (G) I 800–650 cm ⁻¹ (H).....	111
Rys. 93 WIDMA FT-IR DLA WARSTWY POLIMERU L,D-PLA ORAZ WARSTWY L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5.....	113
Rys. 94 WYBRANE ZAKRESY WIDMA FT-IR DLA WARSTWY L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 ORAZ L,D-PLA: 3100–2800 cm ⁻¹ (A), 1850–1680 cm ⁻¹ (B), 1320–1100 cm ⁻¹ (C) I 900–650 cm ⁻¹ (D).....	114
Rys. 95 WYBRANE ZAKRESY WIDM FT-IR DLA 5CB I L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5: 2260–2200 cm ⁻¹ (A), 1640–1470 cm ⁻¹ (B), 1040–970 cm ⁻¹ (C).	115
Rys. 96 WYBRANE ZAKRESY WIDM FT-IR DLA WARSTW L,D-PLA I L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5: 1420–1320 cm ⁻¹ (A), 1200–1000 cm ⁻¹ (B), 930–840 cm ⁻¹ (C) I 800–650 cm ⁻¹ (D).	116
Rys. 97 WIDMO FT-IR DLA WARSTWY POLIMERU PBAT.	117
Rys. 98 WIDMA FT-IR DLA WARSTWY POLIMERU PBAT ORAZ WARSTWY PBAT:SWCN 10:0,03.....	117
Rys. 99 WIDMA FT-IR DLA WARSTW PBAT ORAZ PBAT:5CB 10:1.....	118

Rys. 100 WYBRANE ZAKRESY WIDM FT-IR DLA WARSTW PBAT I PBAT:5CB 10:1: 2250–2200 cm^{-1} (A), 1650–1550 cm^{-1} (B), 1530–1480 cm^{-1} (C), 1010–1000 cm^{-1} (D).....	118
Rys. 101 WIDMA FT-IR DLA WARSTWY PBAT ORAZ PBAT:5CB:SWCN 10:1:0,03.....	119
Rys. 102 WYBRANE ZAKRESY WIDM FT-IR DLA WARSTW PBAT I PBAT:5CB:SWCN 10:1:0,03: 2250–2200 cm^{-1} (A), 1650–1550 cm^{-1} (B), 1530–1480 cm^{-1} (C), 1010–1000 cm^{-1} (D).....	119
Rys. 103 WIDMO FT-IR WARSTWY POLIMERU PCL.	120
Rys. 104 WIDMA FT-IR DLA WARSTW PCL ORAZ PCL:SWCN 10:0,01.	121
Rys. 105 WIDMO FT-IR DLA WARSTWY PCL ORAZ PCL:5CB 10:1.	122
Rys. 106 WYBRANE ZAKRESY WIDM FT-IR DLA WARSTW PCL I PCL:5CB 10:1: 2250–2200 cm^{-1} (A), 1650–1550 cm^{-1} (B), 1530–1480 cm^{-1} (C), 1010–1000 cm^{-1} (D), 870–820 cm^{-1} (E).	122
Rys. 107 ŚREDNI BEZWZGLĘDNY (A) I WZGLĘDNY (B) UBYTEK MASY POLIMERU L,D-PLA ORAZ KOMPOZYTU L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 W POWIETRZU.	126
Rys. 108 ŚREDNI BEZWZGLĘDNY (A) I WZGLĘDNY (B) UBYTEK MASY POLIMERU L,D-PLA W ZALEŻNOŚCI OD ŚRODOWISKA.	127
Rys. 109 ŚREDNI BEZWZGLĘDNY (A) I WZGLĘDNY (B) UBYTEK MASY WARSTW L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 W RÓŻNYCH ŚRODOWISKACH.	127
Rys. 110 KRZYWE DSC DLA WARSTW L,D-PLA (A) ORAZ L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 (B) PODCZAS OGRZEWANIA, PO EKSPOZYCJI NA ŚRODOWISKA O RÓŻNYM pH.	128
Rys. 111 TOPOGRAFIA POWIERZCHNI WARSTW L,D-PLA (A) ORAZ L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 (D) TUŻ PO WYTWORZENIU WARSTWY, A NASTĘPNIE TOPOGRAFIA WARSTW L,D-PLA (B,C) ORAZ L,D-PLA:5CB:SWCN (E,F) PO 29 DNIACH PRZEBYWANIA W RÓŻNYM ŚRODOWISKU.	130
Rys. 112 TOPOGRAFIA POWIERZCHNI WARSTW L,D-PLA PO 1 DNIU (A) ORAZ PO 6 (B), 13 (C) I 29 (D) DNIACH PRZEBYWANIA W 0,1 MOLOWYM ROZTWORZE NaOH.	131
Rys. 113 TOPOGRAFIA POWIERZCHNI WARSTWY L,D-PLA:5CB:SWCN PO 1 DNIU (A) ORAZ PO 6 (B), 13 (C) I 29 (D,E) DNIACH PRZEBYWANIA W 0,1 MOLOWYM ROZTWORZE WODNYM NaOH.	132
Rys. 114 WARSTWY L,D-PLA (A,B) ORAZ L,D-PLA:5CB:SWCN (D-F) PO 62 DNIACH PRZEBYWANIA W RÓŻNYM ŚRODOWISKU ORAZ WARSTWA L,D-PLA PO 29 DNIACH PRZEBYWANIA W ŚRODOWISKU ZASADOWYM (C).	134
Rys. 115 WIDMA FT-IR DLA WARSTW L,D-PLA (A-C) ORAZ L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 (D-F) PRZEBYWAJĄCYCH W RÓŻNYCH WARUNKACH ŚRODOWISKA.	136
Rys. 116 WIDMA FT-IR DLA WARSTW L,D-PLA (A) ORAZ L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 (B) WYSTAWIONYCH NA DZIAŁANIE 0,1 MOLOWEGO ROZTWORU WODNEGO NaOH.	137
Rys. 117 WIDMA FT-IR DLA CIEKŁEGO KRYSZTAŁU 5CB ORAZ DLA WARSTWY L,D-PLA:5CB:SWCN 10:1:0,5 PO 62 DNIACH PRZEBYWANIA W 0,1 MOLOWYM ROZTWORZE WODNYM NaOH.	138

Spis tabel

TABELA 1 WPŁYW STĘŻENIA DODATKÓW: 5CB ORAZ SWCN NA TEMPERATURY T_G ORAZ T_{END} L,D-PLA PODCZAS PROCESU OCHŁADZANIA.	56
TABELA 2 TEMPERATURY PRZEJŚĆ FAZOWYCH ORAZ ODPOWIEDAJĄCE IM ZMIANY ENTALPI W BADANYCH WARSTWACH KOMPOZYTOWYCH WYZNACZONE METODĄ DSC.	59
TABELA 3 PARAMETRY POWIERZCHNIOWE WYTWORZONYCH WARSTW.	62
TABELA 4 PARAMETRY KSZTAŁTU I ILOŚCI OBIEKTÓW NA ANALIZOWANYCH OBRAZACH MIKROSKOPOWYCH.	88
TABELA 5 PARAMETRY WYTRZYMAŁOŚCIOWE DLA DWUSKŁADNIKOWYCH WARSTW L,D-PLA:SWCN.	98
TABELA 6 PARAMETRY WYTRZYMAŁOŚCIOWE DLA DWUSKŁADNIKOWYCH WARSTW L,D-PLA:5CB.	99
TABELA 7 PARAMETRY WYTRZYMAŁOŚCIOWE DLA WARSTW TRÓJSKŁADNIKOWYCH L,D-PLA:5CB:SWCN.	100
TABELA 8 ŚREDNIE MASY POCZĄTKOWE BADANYCH WARSTW WRAZ Z ODCHYLENIEM STANDARDOWYM.	126
TABELA 9 TEMPERATURY POCZĄTKU I KOŃCA ANOMALII ODPOWIEDAJĄCEJ MIĘKNIĘCIU POLIMERU.	129
TABELA 10 PARAMETRY CHROPOWATOŚCI S_Q ORAZ S_A DLA POWIERZCHNI WARSTW PREZENTOWANYCH NA RYS. 111-113.	133