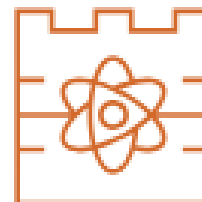




Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki
Dyscyplina: Inżynieria materiałowa



ROZPRAWA DOKTORSKA

Opracowanie kompozytów o podwyższonych właściwościach
antyadhezyjnych i biobójczych wytwarzanych na podstawie
polioksymetylenu (POM) na elementy aparatury medycznej o zwiększonej
odporności na starzenie i udarowe obciążenia zewnętrzne

mgr inż. Paulina Kaczor

Promotor: dr hab. inż. Stanisław Kuciel, prof. PK

Promotor pomocniczy: dr inż. Patrycja Bazan

Opiekun pomocniczy (Elektro Med): dr. n. med. Aleksandra Musiał Wysocka

Praca zrealizowana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy V”, umowa: DWD/5/0234/2021

Kraków, 2025

Praca zrealizowana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy V”, umowa: DWD/5/0234/2021
„Opracowanie kompozytów o podwyższonych właściwościach antyadhezyjnych i biobójczych
wytwarzanych na osnowie polioksymetylenu (POM) na elementy aparatury medycznej
o zwiększonej odporności na starzenie i udarowe obciążenia zewnętrzne”

Praca wykonana w Katedrze Inżynierii Materiałowej,
Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki, Politechniki Krakowskiej



Politechnika Krakowska
Wydział Inżynierii
Materiałowej i Fizyki

we współpracy z firmą Elektro Med Grzegorz Pałkowski



Spis treści

1. Wstęp.....	10
2. Polioksymetylen jako osnowa termoplastycznych kompozytów do zastosowań biomedycznych	12
2.1.1. Wybrane właściwości polioksymetylenu.....	12
2.1.2. Odporność chemiczna	14
2.1.3. Odporność na starzenie fotooksydacyjne.....	16
2.2. Zastosowanie polioksymetylenu.....	17
2.3. Nanokompozyty POM.....	19
3. Charakterystyka wybranych dodatków do tworzyw sztucznych.....	20
3.1. Antybakteryjne nanocząstki metali tlenków metali.....	20
3.2. Modyfikatory udarności oraz antyadhezyjności kompozytów polimerowych. 23	
3.2.1. Charakterystyka różnych rodzajów włókien.....	24
3.2.2. Dodatki polimerowe.....	28
3.3. Stabilizatory UV	29
4. Kompozyty hybrydowe	33
5. Cel i zakres pracy	35
6. Plan badawczy	37
7. Badania własne	42
7.1. Materiały.....	42
7.2. Metodyka badań	45
7.2.1. Oznaczenie gęstości	45
7.2.2. Oznaczenie chłonności wod.....	45
7.2.3. Badania właściwości mechanicznych	46
7.2.4. Obserwacje mikroskopowe.....	46
7.2.5. Badanie kąta zwilżania i napięcia powierzchniowego.....	47
7.2.6. Analiza termiczna	47
7.2.7. Przyspieszone starzenie	48
7.2.8. Badania antybakteryjności	48
7.2.9. Statystyka.....	49

7.3.	Kompozyty z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali	50
7.3.1.	Działanie antybakteryjne	50
7.3.2.	Właściwości fizykomechaniczne	52
7.3.3.	Pętle histerezy mechanicznej	57
7.3.4.	Degradacja hydrolityczna	62
7.3.5.	Analiza termiczna	65
7.3.6.	Podsumowanie	67
7.4.	Kompozyty na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni.....	69
7.4.1	Właściwości fizykomechaniczne	69
7.4.2.	Mikrofotografie SEM.....	75
7.4.3.	Pętle histerezy mechanicznej	78
7.4.4.	Zwilżalność i napięcie powierzchniowe	83
7.4.5.	Degradacja hydrolityczna	85
7.4.6.	Podsumowanie	88
7.5.	Kompozyty na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV	89
7.5.1.	Właściwości fizykomechaniczne	89
7.5.2.	Przyspieszone starzenie	93
7.5.3.	Degradacja hydrolityczna	96
7.5.4.	Analiza termiczna z uwzględnieniem wpływu przyspieszonego starzenia .	99
7.5.5.	Podsumowanie	103
7.6.	Antybakteryjne kompozyty hybrydowe o podwyższonej udarności, zmniejszonej zwilżalności z dodatkiem stabilizatorów UV.....	104
7.6.1.	Właściwości fizykomechaniczne z uwzględnieniem wpływu przyspieszonego starzenia i degradacji hydrolitycznej	104
7.6.2.	Pętle histerezy mechanicznej	110
7.6.3.	Działanie antybakteryjne	112
7.6.4.	Zwilżalność i napięcie powierzchniowe	113
7.6.5.	Podsumowanie	114
8.	Wnioski.....	116
	Spis literatury	118
	Spis rysunków.....	134

Spis tabel.....	142
Streszczenie	143
Abstract.....	145

Wykaz najważniejszych oznaczeń

DSC	różnicowa kalorymetria skaningowa
HALS	aminowe stabilizatory światła
MVR	objętościowy wskaźnik płynięcia
POM	polioksymetylen Tarnoform 500 CE
POM-C	kopolimer polioksymetylenu
POM-H	homopolimer polioksymetylenu
POM+2%Ag	polioksymetylen Tarnoform 500 CE z 2% wag. zawartością nanocząstek srebra
POM+2%ZnO	polioksymetylen Tarnoform 500 CE z 2% wag. zawartością nanocząstek tlenku cynku
POM+2%TiO ₂ / PT	polioksymetylen Tarnoform 500 CE z 2% wag. zawartością nanocząstek tlenku tytanu (IV)
POM+2%CuO _s	polioksymetylen Tarnoform 500 CE z 2% wag. zawartością nanocząstek tlenku miedzi (II) o rozmiarze: 40 - 60 nm
POM+2%CuO _i	polioksymetylen Tarnoform 500 CE z 2% wag. zawartością tlenku miedzi (II) o rozmiarze: 10 - 20 μm
PTSM10	polioksymetylen Tarnoform 500 CE z 2% wag. zawartością nanocząstek tlenku tytanu (IV) i 10% wag. silikonowego dodatku Dow Corning MB40-006
PTSM20	polioksymetylen Tarnoform 500 CE z 2% wag. zawartością nanocząstek tlenku tytanu (IV) i 20% wag. silikonowego dodatku Dow Corning MB40-006
PCT	polioksymetylen Hostaform C2521 z 2% wag. zawartością nanocząstek tlenku tytanu (IV)
PCTSM10	polioksymetylen Hostaform C2521 z 2% wag. zawartością nanocząstek tlenku tytanu (IV) i 10% wag. silikonowego dodatku Dow Corning MB40-006

PTAF _s 5S5	polioksymetylen Tarnoform 500 CE z 2% wag. zawartością nanocząstek tlenku tytanu (IV) i 5% wag włókien aramidowych krótszych z dodatkiem 5% wag. kompatybilizatora
PTAF _l 5S5	polioksymetylen Tarnoform 500 CE z 2% wag. zawartością nanocząstek tlenku tytanu (IV) i 5% wag włókien aramidowych dłuższych z dodatkiem 5% wag. kompatybilizatora
PTUV ₁	polioksymetylen Tarnoform 500 CE z 2% wag. zawartością nanocząstek tlenku tytanu (IV) i 2% wag. stabilizatora UV1
PTUV ₂	polioksymetylen Tarnoform 500 CE z 2% wag. zawartością nanocząstek tlenku tytanu (IV) i 2% wag. stabilizatora UV2
PTUV ₃	polioksymetylen Tarnoform 500 CE z 2% wag. zawartością nanocząstek tlenku tytanu (IV) i 2% wag. stabilizatora UV3
PTUV ₄	polioksymetylen Tarnoform 500 CE z 2% wag. zawartością nanocząstek tlenku tytanu (IV) i 2% wag. stabilizatora UV4
PCTUV ₁	polioksymetylen Hostaform C2521 z 2% wag. zawartością nanocząstek tlenku tytanu (IV) i 2% wag. stabilizatora UV1
PCTUV ₃	polioksymetylen Hostaform C2521 z 2% wag. zawartością nanocząstek tlenku tytanu (IV) i 2% wag. stabilizatora UV3
PTFE	politetrafluoroetylen
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa

1. Wstęp

Termoplastyczne kompozyty techniczne znajdują zastosowanie w różnych branżach, takich jak: przemysł motoryzacyjny, elektrotechnika, robotyka, automatyzacja produkcji oraz lotnictwo [1]. Niska gęstość, wysoka sztywność i wytrzymałość, odporność chemiczna, przejrzystość optyczna, trwałość, dobre właściwości izolacyjne, odporność na korozję to jedne z wielu cech, które determinują ich popularność do zastosowań badawczych i przemysłowych. Dodatkowo materiały te można poddawać recyklingowi, a stosunkowo niska masa pozwala na redukcję śladu węglowego dla przemysłu transportowego, co ma ogromne znaczenie dla ekologii i wspiera realizację celów związanych ze zrównoważonym rozwojem [2, 3].

Ciągły postęp związany z możliwością funkcjonalizacji polimerów sprawił, że obecnie tworzywa sztuczne stały się wiodącą kategorią materiałów stosowanych w przemyśle medycznym [4]. Wyzwaniem współczesnej medycyny jest ciągłe doskonalenie i oferowanie pacjentom wysokiej jakości spersonalizowanej opieki. Oczekiwania rynku, takie jak: wysoki poziom bezpieczeństwa oraz niezaprzeczalna jakość w przystępnej cenie, powodują istotny wzrost nakładów naukowych i finansowych na biomedycynę. Ten zauważalny od lat trend napędza rozwój nowoczesnych technologii medycznych poprzez projektowanie i wytwarzanie biokompatybilnych materiałów, które są ekologiczne, charakteryzują się lepszą wydajnością oraz posiadają szczególne właściwości zależne od ich planowanego zastosowania [5].

Istotną grupą tworzyw sztucznych stosowanych w biomedycynie są kompozyty antybakteryjne. Bakterie chorobotwórcze stale ewoluują, zwiększając swoją oporność na wcześniej znane antybiotyki. Materiały o działaniu przeciwdrobnoustrojowym dają nadzieję na poprawę efektywności ich zwalczania, a nanokompozyty wzbudzają duże zainteresowanie badawcze, gdyż z uwagi na dużą powierzchnię oraz wysoką reaktywność, charakteryzują się większą skutecznością w porównaniu do tradycyjnych antybiotyków [6]. Wyjątkowe właściwości fizykochemiczne nanokompozytów oraz ich różnorodne synergiczne działanie antyseptyczne powodują, iż są one niezwykle skuteczne w zapobieganiu i leczeniu chorób zakaźnych [7, 8].

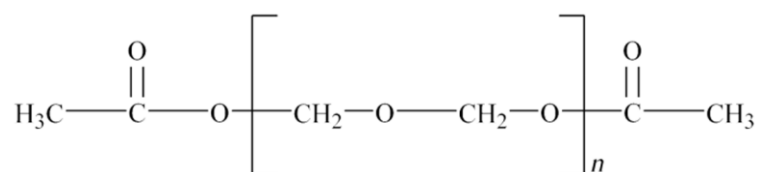
W przypadku tworzyw sztucznych do zastosowań medycznych nie da się pominąć istotnego znaczenia odpowiednich właściwości mechanicznych, takich jak: wytrzymałość, udurowienie lub sztywność. Istnieje szereg tworzyw termoplastycznych, np.: poliwęglan, polipropylen, polisulfon fenylenu, nylon czy polioksymetylen (POM), które zachowują odpowiednie właściwości zarówno w niskiej jak i wysokiej temperaturze eksploatacji, co może być istotne dla stabilności wyrobu, gdy bierze się pod uwagę różne warunki występujące podczas transportu i przechowywania [9].

Inną kluczową cechą wielu materiałów do zastosowań biomedycznych jest wysoka odporność chemiczna. Regularne czyszczenie i dezynfekcja wyrobów stosowanych w szpitalach obejmuje wykorzystanie różnych preparatów, które mogą uszkodzić tworzywo. Środki chemiczne, takie jak między innymi alkohol izopropylowy, nadtlenki czy wybielacze, mogą reagować z łańcuchami polimerowymi niektórych materiałów termoplastycznych, co często prowadzi do ich uszkodzenia [10].

Podsumowując, z uwagi na stale prężnie rozwijający się przemysł wyrobów medycznych, przed materiałami termoplastycznymi, które wykorzystywane są do ich wytwarzania stoi wiele specjalistycznych wymagań. Kluczowym aspektem jest odpowiedni dobór polimeru oraz technologii wytwarzania. Nie mniej ważne jest również dopasowanie dodatków, które mogą wpłynąć na właściwości definiowane zastosowaniem. W niniejszej pracy doktorskiej prowadzono badania mające na celu modyfikację polioksymetylenu pod kątem zwiększania właściwości antyadhezyjnych i biobójczych oraz o zwiększonej odporności na starzenie i udarowe obciążenia zewnętrzne.

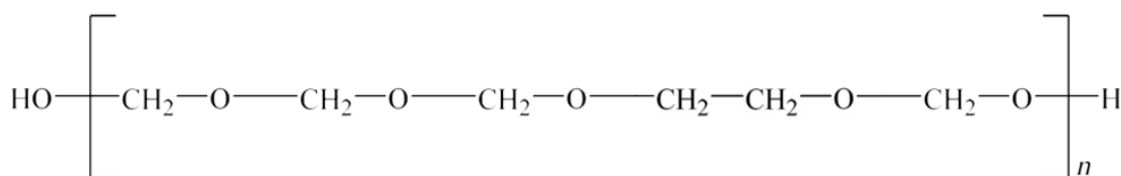
2. Polioksymetylen jako osnowa termoplastycznych kompozytów do zastosowań biomedycznych

Polioksymetylen (POM) jest termoplastycznym polimerem semikrystalicznym. Budowa łańcucha polimerowego skutkująca różnicami w właściwościach materiałowych determinuje podział polioksymetylenu na dwa typy: homopolimery i kopolimery. Homopolimer (POM-H) powstaje w wyniku reakcji kondensacji poliformaldehydu i kwasu octowego lub bezwodnika octowego (rys.2.1) [11].



Rys. 2.1 Wzór chemiczny strukturalny homopolimeru polioksymetylenu

Kopolimer (POM-C) jest wytwarzany poprzez reakcję trioksanu, cyklicznego trimeru formaldehydu i cyklicznego eteru, takiego jak tlenek etylenu lub 1,3 dioksolan (rys.2.2).



Rys. 2.2 Wzór chemiczny strukturalny kopolimeru polioksymetylenu [12]

2.1.1. Wybrane właściwości polioksymetylenu

Właściwości homopolimerów i kopolimerów polioksymetylenowych różnią się w niewielkim stopniu. POM-H z uwagi na wyższy stopień krystaliczności posiada lepsze właściwości mechaniczne (z wyjątkiem wydłużenia przy rozciąganiu). Natomiast

grupy oksyetylenowe kopolimeru zapewniają lepszą długoterminową stabilność chemiczną oraz większą odporność na starzenie, co skutkuje lepszym zachowaniem właściwości mechanicznych w czasie [12].

Podstawowe właściwości fizykomechaniczne niemodyfikowanych kopolimerów POM przedstawiono w tabeli 2.1.

Tabela 2.1 Podstawowe właściwości fizyczne polioksymetylenu (na podstawie niemodyfikowanych kopolimerów Hostaform®) [13]

Parametr	Wartość	Jednostka	Metoda
Gęstość	1,41	g/cm ³	ISO 1183
Skurcz (normalny)	1,7 – 1,9	%	ISO 294-4
Skurcz (równoległy)	1,7 – 2,2	%	ISO 294-4
Absorbcja wody (24h, 23°C)	0,12 – 0,25	%	ISO 62
MFR	3 – 45	g/10 min	ISO 1133
MVR	0,9 – 39	cm ³ /10 min	ISO 1133
Temperatura topnienia (T _m)	165	°C	ISO 11357
Palność	HB	klasa	UL 94
Właściwości mechaniczne			
Wytrzymałość na rozciąganie	62 – 67	MPa	ISO 527
Wydłużenie przy rozciąganiu	7,5 – 10	%	ISO 527
Moduł Younga	2460 – 3000	MPa	ISO 527
Moduł zginania	2430 – 2800	MPa	ISO 178

Z uwagi na swoje wysokie właściwości mechaniczne, w tym dobrą wytrzymałość, odporność na pełzanie oraz sztywność, POM zaliczany jest do materiałów konstrukcyjnych. Niemodyfikowany polioksymetylen posiada szereg podstawowych cech przedstawionych w tabeli 2.2.

Tabela 2.2 Podstawowe właściwości niemodyfikowanego polioksymetylenu [14]

Zalety	Wady
Dobre właściwości mechaniczne: krótkoterminowe (udarność, rozciąganie, sztywność) i długoterminowe (niska tendencja do zmęczenia i pełzania).	Niska odporność na starzenie fotooksydacyjne (konieczność stosowania stabilizatorów UV).
Stabilność właściwości wytrzymałościowych w szerokim zakresie temperatur.	Niższa stabilność termiczna w przypadku homopolimeru.
Wysoka odporność na odczynniki chemiczne, rozpuszczalniki organiczne i paliwa w temperaturze otoczenia.	Niska stabilność chemiczna na działanie mocnych zasad, kwasów, utleniaczy.
Niska absorpcja wody.	Obniżona wytrzymałość na ciepłą wodę (zwłaszcza chlorowaną).
Dobra stabilność wymiarowa.	Łatwopalność (z uwagi na łańcuch polimerowy z dużą zawartością tlenu).
Bardzo dobre właściwości trybologiczne, w tym odporność na zużycie oraz niski współczynnik tarcia statycznego i dynamicznego.	Uwalnianie się szkodliwego formaldehydu w procesie spalania.
Stosunkowo duża twardość w porównaniu do innych materiałów termoplastycznych.	

2.1.2. Odporność chemiczna

Istotnym aspektem związanym z wyrobami medycznymi wykonywanymi z tworzyw termoplastycznych jest ich odporność na środki chemiczne służące do czyszczenia i dezynfekcji, które są w stanie wpływać na strukturę materiału, prowadząc do jego degradacji. Substancje takie jak alkohole, nadtlenki czy wybielacze mogą reagować z łańcuchami polimerowymi potencjalnie doprowadzając do wytworzenia pęknięć na ich powierzchni, które mogą być również siedliskami bakterii [10].

Stabilność chemiczna wynika ze struktury fizycznej i chemicznej materiałów [15]. Polioksymetylen wykazuje wysoką odporność na większość organicznych i nieorganicznych rozpuszczalników w temperaturze niższej niż jego temperatura topnienia. W tabeli 2.3 przedstawiono odporność na wybrane odczynniki chemiczne podstawowego polioksymetyleny (na podstawie Hostaform® C9021).

Tabela 2.3 Tabela odporności chemicznej polioksymetyenu (na podstawie Hostaform® C9021) w temperaturach: 20°C i 60°C [13]

Substancja chemiczna	Odporność w temp.	Odporność w temp.
	20°C	60°C
Aceton	+	/
Alkohol etylowy (96%)	+	+
Alkohol izopropylowy	+	+
Amoniak (10%)	+	+
Benzen	-	-
Chlorek wapnia (10%)	+	+
Chlorobenzen	/	/
Eter (DAB 6)	+	+
Formaldehyd (40%)	+	+
Fenol	-	-
Ksylen	+	+
Kwas chlorowodorowy (10%)	-	-
Kwas fosforowy (25%)	+	+
Kwas mlekowy (10%)	+	/
Kwas mlekowy (90%)	+	-
Kwas mrówkowy (10%)	+	-
Kwas octowy (10%)	+	+
Kwas octowy (80%)	/	+
Kwas siarkowy (10%)	+	-
Kwas siarkowy (50%)	-	-
Glicerol	+	+
Glikol	+	+
Nadtlenek wodoru (3%)	+	-

Toluen	+	+
Woda destylowana	+	+

Legenda: + odporny; / ograniczona odporność; - nie odporny

2.1.3. Odporność na starzenie fotooksydacyjne

Polioksymetylen znajduje zastosowanie głównie w produkcji elementów konstrukcyjnych wewnątrz aparatury. Z uwagi na to materiał ten jest intensywnie testowany pod kątem starzenia wskutek procesów zmęzeniowych. Badania dotyczące fotostabilności to równie istotne zagadnienie – szczególnie w kontekście kompozytów antybakteryjnych. Wskutek działania promieniowania UV, na powierzchni kompozytu tworzą się mikropęknięcia, które są potencjalnym miejscem rozwoju bakterii.

Degradacja wskutek starzenia fotooksydacyjnego może wystąpić gdy ilość energii promieniowania UV pochłoniętej przez materiał przewyższa energię wiązania w polimerze. Najbardziej narażone na tego typu niszczenie są materiały, z których wykonuje się produkty do użytku zewnętrznego oraz tworzywa do zastosowań biomedycznych (z uwagi na fakt, iż promieniowanie UV jest jedną z metod sterylizacji) [16].

Fotodegradacja najczęściej bezpośrednio wpływa na wygląd powierzchni powodując utratę połysku, żółknięcie oraz pękanie tworzyw [17]. Kobayashi i in. zwrócili uwagę na zmianę morfologii powierzchni polioksymetylenu wskutek działania promieniowania UV. Zaobserwowano tak zwane „kredowanie” - czyli biały proszek na powierzchni materiału. Obserwacje mikroskopowe wykazały, że powstał on w wyniku licznych drobnych pęknięć i pęcherzyków powietrza, które spowodowały rozproszenie światła [18]. Dodatkowo w przypadku polimerów o budowie krystalicznej, takich jak: polioksymetylen, promieniowanie UV powoduje zmiany właściwości fizycznych i mechanicznych, między innymi wzrost kruchości, zmniejszenie wytrzymałości i redukcję masy cząsteczkowej polimeru [19].

Odporność polioksymetylenu na promieniowanie UV można poprawić poprzez dodanie fotostabilizatorów, przeciwutleniaczy i stabilizatorów termicznych o niskiej masie cząsteczkowej – co szerzej opisano w podrozdziale 3.3.

2.2. Zastosowanie polioksymetylenu

Z uwagi na bardzo dobre właściwości mechaniczne, elektryczne oraz wysoką odporność chemiczną, polioksymetylen jest zaliczany do grupy materiałów inżynierskich i jest szeroko stosowany w wielu dziedzinach, takich jak: przemysł motoryzacyjny, przemysł elektryczny i elektroniczny (wtyczki, konektory, izolatory, osłony, przełączniki itp.), budowa maszyn, przedmioty użytku codziennego (zamki błyskawiczne, elementy szczoteczek elektrycznych, zabawki, elementy słuchawek prysznicowych itp.), sprzęt sportowy (rakietki tenisowe, wiązania do butów narciarskich itp.) oraz odnajduje wiele zastosowań w sektorze medycznym i stomatologicznym.

Wiodącymi producentami polioksymetylenu są:

- DuPont (Derlin®, USA);
- BASF (Ultraform®, Niemcy);
- Celanese Corporation (Hostaform®, Celcon®, USA);
- Asahi Kasei Corporation (Tenac®; Japonia);
- Polyplastics (Duracon®, Japonia);
- Mitsubishi Gas Chemical Company (Iupital®, Japonia) [14, 20, 21].

Głównym czynnikiem, dla którego polioksymetylen jest często wykorzystywany do produkcji wyrobów medycznych jest jego wyjątkowa stabilność wymiarowa, odporność na zużycie oraz duża wytrzymałość i sztywność. Wymienione parametry są kluczowe dla bardzo szerokiego spektrum zastosowań, między innymi w systemach iniekcyjnych, pompach chirurgicznych i strzykawkach do insuliny, złączach do rur medycznych, laktatorach, inhalatorach, uchwytach narzędzi chirurgicznych, wyrobach stosowanych w ortodoncji, a nawet w elementach endoprotez stawu kolanowego (tabela 2.4) [22, 23]. Dodatkowo z uwagi na wysoką odporność chemiczną POM jest stosowany w laboratoriach patomorfologicznych np. do produkcji kasetek histopatologicznych oraz innych drobnych wyrobów diagnostycznych.

Tabela 2.4 Zastosowania POM w wyrobach medycznych [22]

Zastosowanie	Wymagania	Material
Elementy pomp infuzyjnych	Biokompatybilność; Stabilność przetwórcza; Możliwość sterylizacji tlenkiem etylenu (EtO).	Kopolimer acetalu
Materiały do filtracji krwi	Biokompatybilność; Stabilność przetwórcza; Możliwość sterylizacji tlenkiem etylenu (EtO).	Kopolimer acetalu
Kranik infuzyjny trójdrożny (kardiologia)	Niskie tarcie; Wysoka odporność na zużycie; Stabilność wymiarowa; Odporność na lipidy.	Homopolimer acetalu
Strzykawki do insuliny (wewnętrzne elementy)	Stabilność wymiarowa; Niski współczynnik tarcia; Odporność na ścieranie.	Homopolimer acetalu z dodatkiem PTFE
Złączki do rurek medycznych	Stabilność wymiarowa; Stabilność cieplna; Stabilność przetwórcza; Surowe tolerancje; Niska absorpcja wilgoci; Możliwość sterylizacji tlenkiem etylenu (EtO).	Homopolimer i kopolimer acetalu
Elementy inhalatora	Stabilność wymiarowa; Odporność na zużycie; Odporność chemiczna; Możliwość sterylizacji EtO.	Homopolimer acetalu z dodatkiem PTFE

2.3. Nanokompozyty POM

Liczne badania opisujące dozowanie napelnaczy w skali nano do materiałów polimerowych wykazały ich istotny potencjał do kompleksowej poprawy takich cech jak: stabilność wymiarowa, odporność chemiczna i termiczna, właściwości mechaniczne oraz trybologiczne. Istotnym wyzwaniem w wytwarzaniu nanokompozytów jest osiągnięcie równomiernego rozmieszczenia nanomateriału w osnowie polimerowej. Można to uzyskać metodą wytłaczania z zastosowaniem dwuślimakowych wytłaczarek, które pozwalają na formowanie nanokompozytów o zadanym kształcie (rurki, profile, folie), lub przy pomocy formowania wtryskowego.

Dostępne opracowania literaturowe obejmują badania prowadzone na nanokompozytach POM z dodatkiem między innymi

- Nanomateriałów węglowych (nanorurki węglowe – CNT, nanowłókna węglowe – CNF);
- Krzemianów warstwowych (montmorylonit – MMT);
- Oligomerycznego silseskwioksanu (POSS);
- Hydroksyapatytu (HAp);
- Nanocząstek tlenów i soli nieorganicznych (Ag_2O , ZnO , CuO , TiO_2 , SiO_2 , MgO , MgO_3 , ZrO , MoS , Al_2O_3 , BaSO_4 , MoS);
- Nanocząstek metali (Ag, Au, Cu, Se, Ag-Au, Ag-Ti).

Nanokompozyty na bazie polioksymetylenu znacznie poszerzają zakres zastosowań materiału zmieniając jego właściwości. Przykładowo, dodatek nanomateriałów węglowych poprawia przewodność elektryczną. MMT podobnie jak POSS wpływa korzystnie na właściwości wytrzymałościowe i stabilność termiczną. Modyfikacje hydroksyapatytem pozwalają na uzyskanie bioaktywnych nanomateriałów stosowanych między innymi w ortopedii. Natomiast, wprowadzenie różnego rodzaju nanocząstek metali, tlenków metali i soli nieorganicznych może skutecznie modyfikować szereg różnorodnych właściwości zależnych do specyfikacji dodatku [14, 24].

3. Charakterystyka wybranych dodatków do tworzyw sztucznych

Różnorodność zastosowań inżynierskich materiałów termoplastycznych nakłada szereg specyficznych wymagań, którym muszą one sprostać. Formułacje wysoko wyspecjalizowanych kompozytów są projektowane w oparciu o dodatki, z których najczęściej stosowane są: plastyfikatory, przeciwutleniacze, środki zmniejszające palność (FR), środki antybakteryjne, kompatybilizatory udarności, stabilizatory UV. Modyfikatory te występują w wielu postaciach takich jak ciała stałe (granulat, proszki, płatki) lub rzadziej w formie płynnej [25]. Dodatki można dawkować do matrycy polimerowej na różnych etapach:

- dodawane w masie przy produkcji tworzywa, podczas procesu przetwórstwa materiału (np. mieszane w ślimaku wtryskarki),
- nanoszone bezpośrednio na powierzchnię końcowego wyrobu, w formie powłoki. [26].

3.1. Antybakteryjne nanocząstki metali tlenków metali

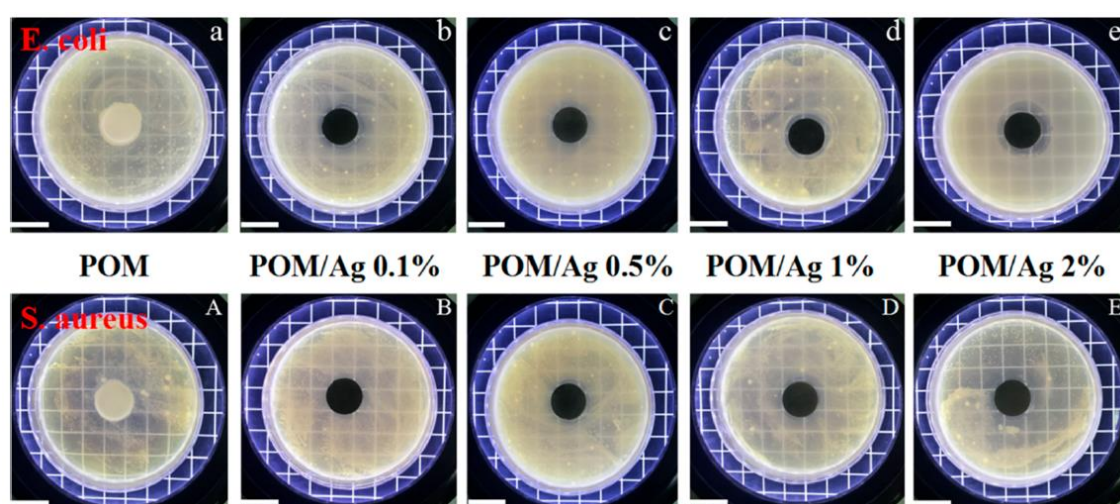
Aktywność przeciwdrobnoustrojowa stanowi kluczową cechę materiałów do zastosowań biomedycznych. [6, 27].

Analizy dotyczące antybakteryjnych materiałów kompozytowych pozwalają na poprawę efektywności usuwania patogennych bakterii takich jak np. Gram-ujemne (G-) – *Escherichia coli* (ATCC 28739) oraz Gram-dodatnie (G+) – *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538). Ponadto w literaturze można napotkać testy przeciw *Candida albicans* ATCC 1405 i *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 10145), *Aureobasidium pullulans* var. *melanigenum* (ATCC 15233) i *Asperillus brasiliensis* (ATCC 9642), *Sclerotium rolfsii* i *Fusarium oxysporum* [28, 29].

Właściwości biobójcze uzyskuje się poprzez dodanie do polimeru organicznych lub nieorganicznych związków takich jak metale (Ag, Au, Cu, Se, Ag-Au, Ag-Ti) i tlenki metali (Ag₂O, ZnO, CuO, TiO₂, SiO₂, MgO, MgO₃), których efektywność w dużej mierze zależy rodzaju, ilości, kształtu oraz wielkości [30 – 33]. Kluczowym czynnikiem dla

dotatków uszkadzających błony komórkowe bakterii jest mały rozmiar i dodatni ładunek zeta [34, 35]. W procesie wytwarzania nanokompozytów należy zwrócić szczególną uwagę na powstawanie, osłabiającego właściwości, zjawiska aglomeracji cząstek, które jest zależne od ich wielkości, składu i struktury [36].

Według danych literaturowych najczęściej stosowanym modyfikatorem przeciwdrobnoustrojowym jest nanosrebro. Badania Zeng i in. na kompozytach z ich dodatkiem wykazały zwiększoną skuteczność antybakteryjną już po dodaniu około 2% wag. Ag (rys. 3.1). Odnotowali oni również, iż wraz ze wzrostem zawartości nanocząstek wrasta ryzyko wystąpienia zjawiska aglomeracji [37].



Rys. 3.1 Obrazy stref inhibicji nanokompozytów POM/Ag przeciwko *Escherichia coli* (ATCC 28739) i *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538). Wstawiony pasek skali ma 2 cm

Mie i in. zbadali, iż dodatek srebra o wielkości 19 nm wykazuje działanie przeciw bakteriom Gram-ujemnym [38]. Jeong i in. badając kompozyty na osnowie polipropylenu z dodatkiem nano- i mikro- cząstek Ag zaobserwowali, iż wraz ze zmniejszeniem wielkości nanocząstek wzrasta ich skuteczność biobójcza. Zachowanie to związane jest z większą powierzchnią nanocząstek przypadającą na jednostkę objętości kompozytu [39]. Podobne obserwacje opisano w pracy Bera i in., gdzie mniejsze cząstki wykazywały wyższą aktywność wobec bakterii Gram-dodatnich [40].

Khan i in. badali kompozyty z dodatkiem nanocząstek tlenku cynku oraz tlenku tytanu (IV) do zastosowań stomatologicznych. Wykazały one aktywność przeciwdrobnoustrojową wobec bakterii w jamie ustnej [41, 42]. Wyniki badań

przewodzonych przez Padmavathy i in. potwierdziły, iż podobnie jak w przypadku nanosrebra, aktywność przeciwdrobnoustrojowa ZnO jest wyższa w przypadku mniejszych rozmiarów cząstek [43]. Azam i in. zaobserwowali, iż nanocząstki tlenku cynku i tlenku miedzi (II) hamują wzrost bakterii Gram-dodatnich oraz Gram-ujemnych. Zwrócili oni również uwagę, że to ZnO, wykazuje większą aktywność przeciwdrobnoustrojową niż CuO [44].

Nanocząstki nie tylko wpływają na właściwości biobójcze kompozytów, ale mogą również oddziaływać na strukturę kompozytu i właściwości mechaniczne. Cresnar i in. opisali wpływ dodatku nanocząstek Ag (o wielkości ~10 nm), ZnO (<10 nm) i TiO₂ (3 – 5 nm) na krystalizację i przemiany termodynamiczne polilaktydu. Wykazano, że nanocząstki metali i tlenków metali dodawane w niewielkich ilościach (0,5 – 2,5% wag.) nie pełnią roli dodatkowych czynników zarodkowych, a jedynie przyspieszają proces krystalizacji, jednocześnie nie powodując wzrostu frakcji krystalicznej [45]. Ding i in. przeanalizowali wpływ dodatku nano-ZnO na właściwości PLA, które początkowo po dodaniu do 2% wag. spowodowały poprawę właściwości wytrzymałościowych, natomiast powyżej (3% wag. i 5% wag.) właściwości mechaniczne zaczęły się pogarszać wraz ze wzrostem zawartości napelnacza. Zaobserwowano również, że dodatek nano-ZnO wpływa na zawartość fazy krystalicznej w kompozycie i szybkość krystalizacji [46].

Wacharawichanant i in. w swojej pracy analizowali wpływ dodatku nano-ZnO na właściwości mechaniczne polioksymetyleny. Zaobserwowano wzrost modułu Younga i odkształcenia przy zerwaniu w stosunku do materiału niemodyfikowanego. Podobne wyniki uzyskano dla nanokompozytów POM/TiO₂. Badania wykazały wzrost właściwości mechanicznych do 1% wag. i znaczny spadek przy dodatku TiO₂ powyżej 1% wag. [47, 48].

3.2. Modyfikatory udarności oraz antyadhezyjności kompozytów polimerowych

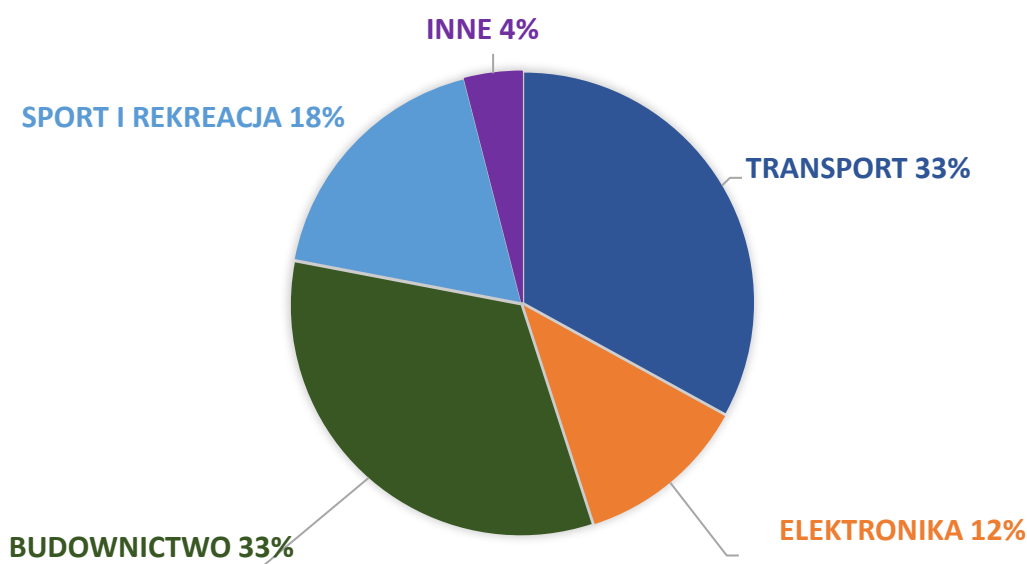
Zwiększenie odporności tworzyw sztucznych na obciążenia dynamiczne jest istotnym wyzwaniem, gdyż ma bezpośredni związek z żywotnością, efektywnością oraz bezpieczeństwem użytkowania wyrobu, który został z nich wykonany. Udarność polimeru zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury oraz stopnia dyspersji, natomiast maleje, gdy zawartość fazy krystalicznej i wielkość kryształu rośnie [49]. W literaturze odnotowano szereg modyfikatorów, które pozytywnie wpływają na ten parametr zwiększając zdolność materiału do pochłaniania i rozpraszania energii [50]. Poprawę odporności na pękanie materiału, poddawanemu obciążeniom dynamicznym, można osiągnąć głównie poprzez dodatek włókien lub stworzenie tak zwanej blendy polimerowej, czyli dodanie polimerów o innej strukturze chemicznej pozwalających na uzyskanie homogenicznej mieszanki [51]. Modyfikatory te opisano szczegółowo w podrozdziałach 3.2.1 oraz 3.2.2.

Hydrofilowość i hydrofobowość to kluczowe cechy powierzchni istotne zarówno w badaniach teoretycznych, jak i w zastosowaniach praktycznych. Kąt zwilżania jest miarą zwilżalności ciała stałego. Zmiany tego parametru mogą być spowodowane czynnikami fizycznymi, chemicznymi lub fizykochemicznymi [52]. Jak wskazują badania, skuteczność antybakteryjna koreluje z charakterystyką powierzchni, a wzrost kąta zwilżania pozytywnie wpływa na aktywność biobójczą [53, 54]. Wynika to z faktu, że w przypadku zanieczyszczenia materiału bakteriami, wyróżnia się trzy charakterystyczne etapy: fazę adhezji, fazę kolonizacji i fazę poliferyzacji. Można zatem założyć, że tworzywa hydrofobowe mają większy potencjał antybakteryjny ze względu na zmniejszoną adhezję powierzchniową [55].

3.2.1. Charakterystyka różnych rodzajów włókien

Wzmocnienie matrycy polimerowej poprzez dodatek włókien zapewnia istotny wzrost właściwości mechanicznych, przy jednoczesnym zachowaniu lekkości materiału, wysokiego stosunku wytrzymałości do masy, doskonałej odporności na czynniki atmosferyczne i stabilności wymiarowej. Najczęściej stosowane do poprawy właściwości mechanicznych POM są włókna szklane, bazaltowe, węglowe i aramidowe [14].

Kompozyty wzmacniane włóknami odnajdują zastosowanie w wielu przemysłach, między innymi w elektronice, transporcie, budownictwie czy sporcie Rys. 3.2 [56].



Rys. 3.2 Przedstawienie graficzne głównych obszarów zastosowań kompozytów wzmacnianych włóknami

Włókna szklane

Włókna szklane (rys. 3.3) są powszechnie stosowane do wzmocnienia kompozytów. Cechują się dobrą adhezją do matrycy polimerowej, niepalnością oraz zdolnością do pochłaniania energii. [57].



(a)



(b)

Rys. 3.3 Zdjęcia cyfrowe włókien szklanych: (a) pojedynczych, (b) tkanych

W literaturze można odnaleźć wiele badań poświęconych włóknom szklanym [58, 59].

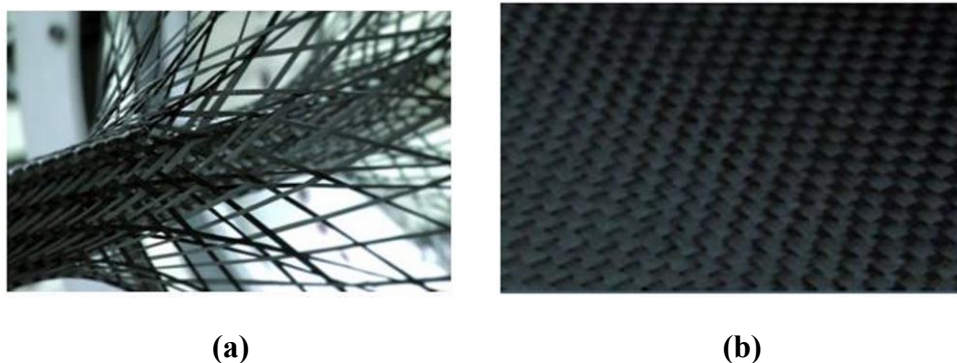
Włókna bazaltowe

Włókna bazaltowe powstają ze skał wulkanicznych. Z uwagi na swoje pochodzenie są zaliczane do naturalnych włókien mineralnych. Charakteryzują się cechami takimi jak: nietoksyczność, niepalność, niska sorpcja wody oraz stabilność chemiczna. Dodatki te początkowo były stosowane głównie w przemyśle militarnym czy lotniczym. Stosunkowo od niedawna wprowadzane są również do zastosowań komercyjnych. Liczne badania ukazują, iż włókna bazaltowe stanowią efektywną alternatywę dla szklanych [60]. Chenghe Liu i in. zbadali, że dodatek krótkich włókien bazaltowych w ilości 20% wag. poprawia wytrzymałość na rozciąganie o 27,45%, wytrzymałość na zginanie o 18,11% i udarność o 9,65% [61]. Yatao Wang i in. zbadali

kompozyty wzmocnione długimi włóknami bazaltowymi, uzyskując materiał o lepszych właściwościach mechanicznych i udarności [62].

Włókna węglowe

Włókna węglowe (rys. 3.4) są wytwarzane w wyniku pyrolizy. Wyróżniają się najwyższą wśród włókien wzmacniających wytrzymałością mechaniczną, stabilnością temperaturową oraz odpornością na działanie wody. Dodatkową ich cechą jest dobra przewodność cieplna i elektryczna. Z uwagi na swoje właściwości odnajdują szerokie zastosowanie w przemysłach: lotniczym, motoryzacyjnym, sportowym oraz elektronicznym [63].



Rys. 3.4 Zdjęcia cyfrowe włókien węglowych: (a) pojedynczych, (b) tkanych

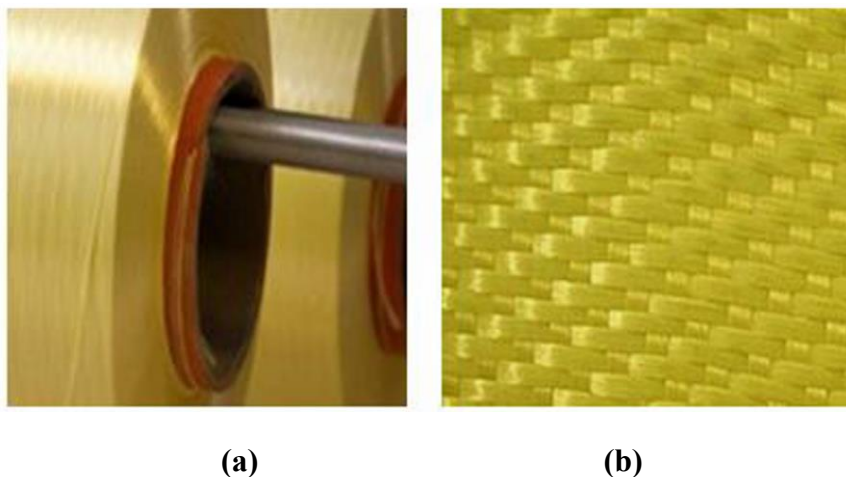
Wenzhong i in. zauważyli, że wprowadzenie włókien węglowych w ilości 5, 10, 15 i 20% wag. prowadziło do zwiększenia wytrzymałości na rozciąganie, modułu Younga, a także wytrzymałości i modułu zginania, wraz ze wzrostem zawartości dodatku. Natomiast przy zawartości do 5% wag. odnotowano obniżenie właściwości mechanicznych. Dodatkowo zauważono, iż udarność zaczęła wzrastać po dodaniu 10% wag. i więcej, co można przypisać mechanizmowi transformacji pęknięcia [64]. Podobną korelację dotyczącą włókien węglowych i ich wpływu na właściwości mechaniczne udało się zaobserwować w badaniu przeprowadzonym przez Tang i in. [65].

Włókna aramidowe

Włókno aramidowe (kevlar) jest zbudowane z poli-pa-rafenyleno-tereftalamidu (PPTA) i charakteryzuje się sztywną budową molekularną. Z uwagi na właściwości takie jak: lekkość, wytrzymałość, sztywność, odporność zmęczeniowa są stosowane jako dodatek do specjalistycznych kompozytów o podwyższonej odporności na uderzenia, dla których kluczową cechą jest niska waga. Do najpopularniejszych zastosowań materiałów z dodatkiem włókien aramidowych należą: kadłuby łodzi i kamizelki kuloodporne [66].

Wyróżniamy dwa rodzaje włókien aramidowych:

- Włókna meta-aramidowe – wykazują odporność na wysokie temperatury, różne substancje chemiczne oraz promieniowanie. Często wykorzystuje się je do tworzenia materiałów odpornych na ogień takich jak odzież wierzchnia dla strażaków i zawodników wyścigowych.
- Włókna para-aramidowe – z uwagi na lepszą wytrzymałość mechaniczną są wykorzystywane do wzmacniania kompozytów do wyspecjalizowanych zastosowań inżynierskich [67, 68].



Rys. 3.5 Zdjęcia cyfrowe włókien aramidowych: (a) pojedynczych, (b) tkanych

Pılıtlı i Tosun badali kompozyty wzmacniane włóknami aramidowymi i szklanymi. Właściwości mechaniczne tych pierwszych okazały się znacznie wyższe

[69]. Luo i in. wykazali, iż dodatek włókien aramidowych w ilości 5, 10 i 15% wag. poprawił właściwości mechaniczne. Dodatek 15% wag. zwiększył wytrzymałość na rozciąganie aż o 43%, a udarność o 23% [70]. Skuteczność wzmocnienia włóknami aramidowymi może zależeć od wielu elementów. Jako główne wymienia się: ilość, rozmieszczenie, kształt, długość i adhezję do matrycy polimerowej [71 – 73]. W przypadku materiałów termoplastycznych wzmocnionych tymi wypełniaczami, przyczepność do matrycy polimerowej ma kluczowe znaczenie dla poprawy wytrzymałości kompozytów [74]. Inne źródła zwracają uwagę, że wcześniejsza obróbka włókien i morfologia powierzchni mają znaczący wpływ na kompatybilność z matrycą [75 – 77].

3.2.2. Dodatki polimerowe

Mając na uwadze niższą odporność na uderzenia dynamiczne, w zestawieniu z innymi tworzywami konstrukcyjnymi, blendy POM skupiają się głównie na wzmocnieniu materiału, poprawieniu przetwarzalności oraz nadaniu połysku powierzchni. W celu zwiększenia udarności stosuje się modyfikatory, takie jak: polialkeny (PE, PP), kopolimery styrenowe (ABS, SAN), żywice winylowe (PVAL, PVAc), poliuretany, kopolimery akrylowe itp. [20].

W publikacjach dotyczących komercyjnie stosowanych dodatków polimerowych do modyfikacji właściwości polioksymetyleny wyróżnia się:

- politetrafluoroetylen (PTFE),
- termoplastyczny poliuretan (TPU),
- kopolimer etylenu i octanu winylu (EVA),
- kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy (EDPM),
- politlenek etylenu (PEO).

Politetrafluoroetylen (PTFE) jest typowym modyfikatorem używanym w celu zmniejszenia tarcia i zużycia [78]. Gowda i in. zbadali, że zastosowanie PTFE poprawiło udarność bez karbu o około 20%. Zostało to przypisane zjawisku rozpraszania energii uderzenia przez ciągłą fazę silikonową i miękką PTFE [79]. Gao i in. odnotowali

niewielki wzrost udarność mieszanek POM/PTFE, która została znacznie poprawiona przez dodanie PEO [80]. Niektóre badania podkreślają, że dodatki na bazie PTFE mają tendencję do aglomeracji, co może powodować problem z ich równomiernym rozprowadzeniem w polimerach o wysokiej lepkości. Jeśli adhezja pomiędzy polioksymetylenem i politetrafluoroetylenem jest bardzo słaba, może to spowodować pogorszenie właściwości mechanicznych kompozytów POM/PTFE [81].

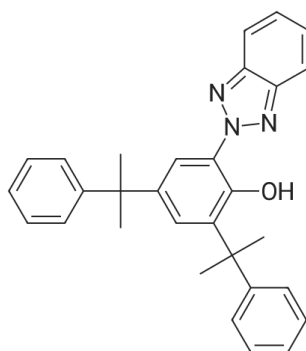
Kompozyty POM zawierające termoplastyczny poliuretan wyróżniają się większą zdolnością do pochłaniania energii, wyższym odkształceniem i elastycznością. Właściwości te są uzależnione zarówno od ilości dodatku, jak również od warunków mieszania i przetwarzania [20]. Mehrabzadeh i in. oraz Palanivelu i in. opisali pozytywny wpływ termoplastycznego elastomeru poliuretanowego (TPU) na udarność materiałów [82, 83]. Inne opracowania wskazują na trudności z kompatybilnością matrycy POM z większością modyfikatorów elastomerowych, co może przekładać się na ich negatywny wpływ na właściwości mechaniczne [84]. Zwiększoną udarność oraz wytrzymałość uzyskuje także się przez dodanie elastomerów etylenowo-propylenowo-dienowych (EPDM) oraz kopolimeru etylenu i octanu winylu (EVA) o niskim module sprężystości [85, 86]. Dodatki polimerowe stosowane są również jako kompatybilizator do kompozytów wzmacnianych włóknami w celu zwiększenia adhezji włókna do matrycy polimerowej [87 – 89].

3.3. Stabilizatory UV

Utlenianie to proces starzenia tworzyw sztucznych wskutek różnych czynników zewnętrznych, takich jak: wysoka temperatura, ekspozycja na promieniowanie UV, mechaniczne naprężenia, zanieczyszczenia powietrza oraz przypadkowe zanieczyszczenia związane z jonami metali [14]. Fotooksydacyjna degradacja tworzyw sztucznych to zjawisko zachodzące wówczas, gdy grupa funkcyjna w polimerze lub inny jego składnik pochłania foton światła, co prowadzi do rozerwania łańcucha polimerowego bądź uruchomienia procesów autoooksydacyjnych.

W celu ograniczenia negatywnego wpływ UV na tworzywa stosuje się takie sposoby jak [90]:

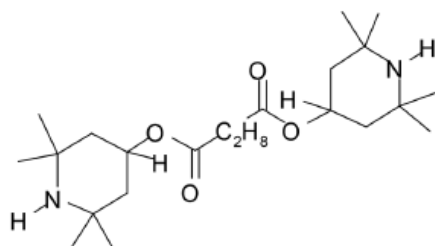
- Ekranowanie promieniowania – ochrona przed przenikaniem światła ultrafioletowego do materiału przez różnego rodzaju silne blokery np.: powłoki mineralne lub pigmenty (sadza, tlenek tytanu (IV), krzemionka).
- Mechanizm transferu energii – usuwanie stanów wzbudzonych i zmagazynowanej w tworzywie energii poprzez zastosowanie relaksacji wibracyjnej.
- Absorpcja promieniowania ultrafioletowego – proces w wyniku którego energia jest pochłaniana przez absorbery UV, nie dopuszczając do degradacji cząsteczek polimeru. Substancje należące do tej grupy to głównie: salicylany, benzotriazole, benzofenony np. 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-metylo-1-fenyleto)fenol o numerze CAS: 70321-86-7 występujący też pod nazwą handlową UV Absorber 234 (rys.3.6).



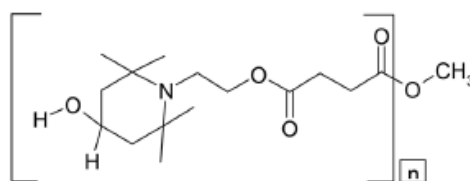
Rys. 3.6 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-metylo-1-fenyleto)fenol o numerze CAS: 70321-86-7 – przykład absorbera UV [91]

- Mechanizm foto-antyoksydacyjny – odbywa się z zastosowaniem przeciwutleniaczy HAS lub HALS, które wyłapują i neutralizują aktywne wolne rodniki opóźniając proces fotoutleniania. Przykładami takich stabilizatorów, dedykowanych do polioksymetylenu są między innymi poly (4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine ethanol-alt-1,4 butanedioic acid) o numerze CAS: 65447-77-0 występujący również pod nazwą handlową Tinuvin 622® (rys. 3.7 a) oraz bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate o numerze CAS: 52829-07-9 występujący również pod nazwą handlową Tinuvin 770® (rys. 3.7 b) [90, 92, 93].

A)

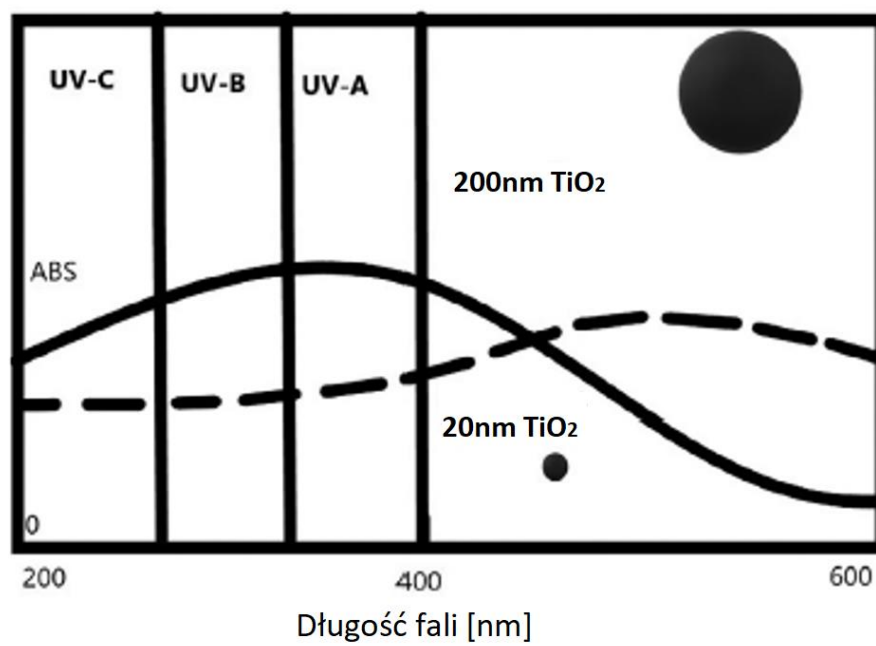


B)



Rys. 3.7 Przykłady przeciwutleniaczy HAS lub HALS: a) poly(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine ethanol-alt-1,4-butanedioic acid) o numerze CAS: 65447-77-0 występujący również pod nazwą handlową Tinuvin 622®, b) bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate o numerze CAS: 52829-07-9 występujący również pod nazwą handlową Tinuvin 770® [90]

Jak wspomniano powyżej wypełniacze i pigmenty mogą wywierać zarówno pozytywny jak i negatywny wpływ na stabilność fotochemiczną. Jedną z substancji, która działa jako absorber promieniowania jest tlenek tytanu (IV) stosowany również jako dodatek o charakterze antybakteryjnym. Naturalne właściwości TiO_2 , jakimi są wysoki współczynnik załamania i rozpraszania światła (RI), przyczyniają się do zwiększania odporności kompozytów z jego zawartością na fotoutlenianie. Dodatkowo, zgodnie z teorią rozpraszania światła Rayleigha, która sugeruje, iż fale światła o mniejszej długości są lepiej rozpraszane przez drobne cząstki, stosowanie tlenku tytanu (IV) w skali nano może przyczynić się do zwiększenia adsorpcji promieniowania UV (rys. 3.8).



Rys. 3.8 Absorpcja promieniowania UV przez tlenek tytanu (IV) o różnych wielkościach [90]

4. Kompozyty hybrydowe

W sektorach przemysłu, gdzie istotne są właściwości, takie jak: odporność na korozję, stabilność wymiarowa, korzystny stosunek wytrzymałości do masy oraz inne specyficzne wymagania, stosuje się kompozyty. Istotną przewagą nad pozostałymi materiałami jest to, iż ich właściwości można ulepszać poprzez dobór odpowiednich modyfikatorów oraz metod produkcji [94].

Kompozyty hybrydowe złożone są z dwóch lub więcej dodatków (włókien, cząstek) połączonych w tej samej matrycy, dzięki czemu oferują bardziej zróżnicowane i zaawansowane cechy w stosunku do tradycyjnych kompozytów monolitycznych. Hybrydyzacja może wpłynąć na eliminację niedoskonałości jednego wypełniacza poprzez włączenie innego. Istotnym jest, aby elementy różniły się swoimi cechami, interakcją z osnową oraz wspólnie dawały lepsze rezultaty niż oddzielnie. Kompozyty te są projektowane do zastosowań praktycznych. Wykorzystuje się je w różnych gałęziach przemysłu, takich jak: inżynieria, medycyna, motoryzacja, obronność, lotnictwo energetyka i wiele innych [95, 96].

Kompozyty powstałe z elementów organicznych i nieorganicznych łączonych ze sobą na poziomie molekularnym, gdzie oba składniki są ze sobą ściśle wymieszane, nazywamy materiałami hybrydowymi organiczno-nieorganicznymi [97]. Można je podzielić na:

- tworzywa klasy I – w których oddziaływania pomiędzy fazą organiczną i nieorganiczną są słabe;
- tworzywa klasy II – gdzie występują silne wiązania chemiczne [98].

Synergia materiałów nieorganicznych i organicznych oferuje szeroki zakres właściwości fizykochemicznych, co czyni kompozyty konkurencyjnymi w rozwoju wyrobów medycznych, takich jak:

- implanty stomatologiczne,
- protezy stawowe i kostne,
- rozruszniki serca,
- systemy dostarczania leków [99 – 104].

Badania nad tego typu materiałami są stale prowadzone, a poszerzenie wiedzy na ich temat pozytywnie wpływa na rozwój wielu dziedzin przemysłu np. w inżynierii tkankowej – wspomagając gojenie i regenerację ran [105 - 107].

5. Cel i zakres pracy

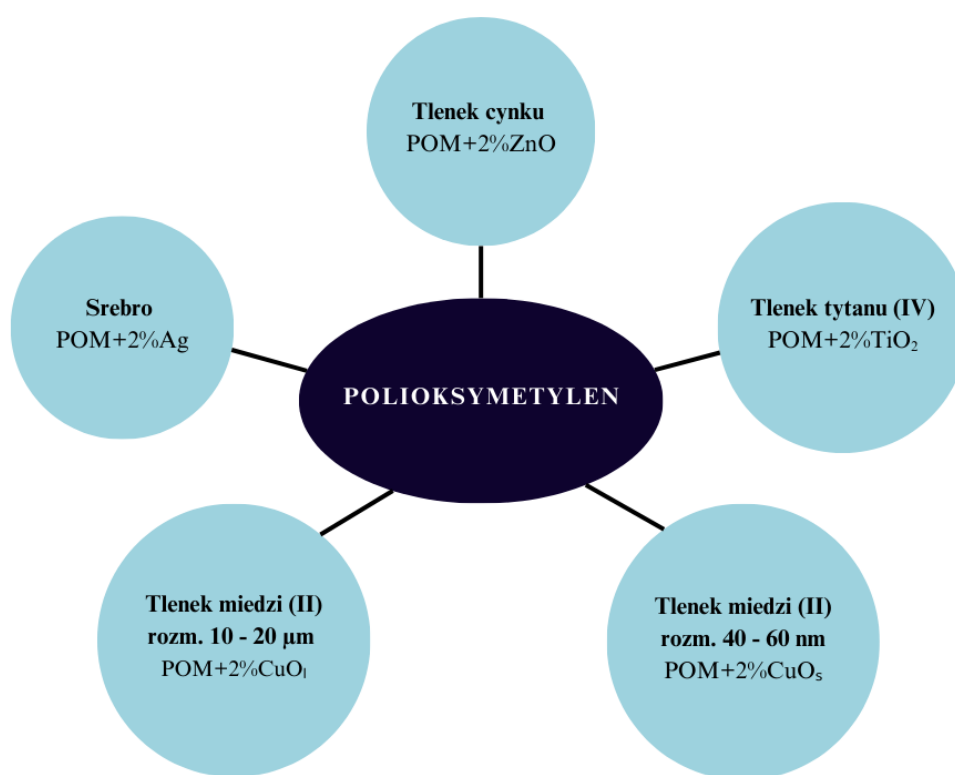
Celem naukowym niniejszej pracy jest opracowanie funkcjonalnych kompozytów na osnowie polioksymetylenu o innowacyjnych właściwościach. Prowadzone badania skupiały się na modyfikacji składu, która w swoim założeniu miała poprawę adhezji mikro- i nanocząstek do polimerowej osnowy i elastomerowej fazy uplastyczniającej, przy jednoczesnym zmniejszeniu zwilżalności powierzchni. Pracowano nad doбором odpowiedniego układu wybranego kompatybilizatora i dodatku antystarzeniowego. Otrzymany układ umożliwił opracowanie polioksymetylenowych kompozytów o podwyższonych właściwościach wytrzymałościowych, biobójczych oraz zwiększonej odporności na starzenie fotoksydacyjne i podwyższonej udarności do zastosowań w przemyśle medycznym, z głównym wskazaniem na laboratoria diagnostyczne i patomorfologiczne.

Diagnostyka laboratoryjna stanowi jeden z kluczowych filarów opieki zdrowotnej. Precyzyjna i szybka diagnoza jest niezbędna do właściwego dobrania leczenia dla pacjenta. Ograniczenie liczby błędnie postawionych diagnoz oraz znaczne skrócenie czasu potrzebnego na rozpoznanie choroby umożliwia pomoc większej liczbie pacjentów. Taki postęp wpływa jednocześnie na obniżenie kosztów związanych z oceną każdego przypadku, co przyczynia się do podniesienia standardów usług medycznych. Utylitarnym efektem pracy będzie wytworzenie opisanych powyżej kompozytów, które posłużą do wyprodukowania metodą wtrysku drobnych elementów sprzętu medycznego oraz precyzyjnych wyrobów zarówno do wielokrotnego jak i jednorazowego użytku. Nowa linia produktów będzie dedykowana do zastosowań w pracowniach patomorfologicznych, laboratoriach diagnostycznych oraz w pomieszczeniach czystych (clean room), co wpłynie na poprawę komfortu pracy techników diagnostów, skrócenie czasu diagnozy oraz redukcję kosztów spowodowanych częstą koniecznością sterylizacji wybranych elementów. Obecnie jedną z metod sterylizacji pomieszczeń oraz elementów jest stosowanie promieniowania UVA, UVB oraz UVC co wpływa na przyspieszenie fotooksydacji aparatury wykonanej z tworzyw sztucznych oraz obniża ich właściwości mechaniczne. Zwiększenie udarności oraz poprawa odporności na starzenie otwiera perspektywy na znaczne wydłużenie czasu eksploatacji wyrobów. Zastosowanie innowacyjnych kompozytów wpłynie na poprawę standardów usług medycznych, a także

zwiększy konkurencyjność produktów firmy Elektro Med w porównaniu z niższej jakości produktami z Chin, a to z kolei może wpłynąć na wzrost eksportu polskich wyrobów.

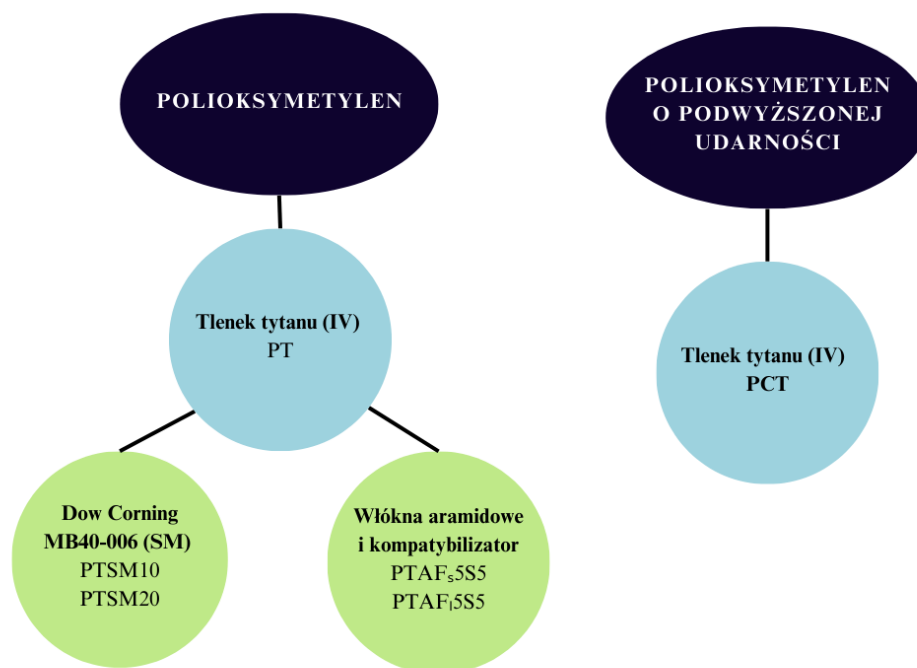
6. Plan badawczy

Prace badawcze i wdrożeniowe prowadzone były według harmonogramu, który został opisany we wniosku o przyznanie środków finansowych w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy V” umowa: DWD/5/0234/2021. Założeniem na początkowym etapie było wytworzenie antybakteryjnych kompozytów z dodatkiem metali lub tlenków metali, takich jak: srebro, tlenek cynku, tlenek tytanu (IV) oraz tlenek miedzi (II) o dwóch wielkościach cząstek (rys. 6.1).

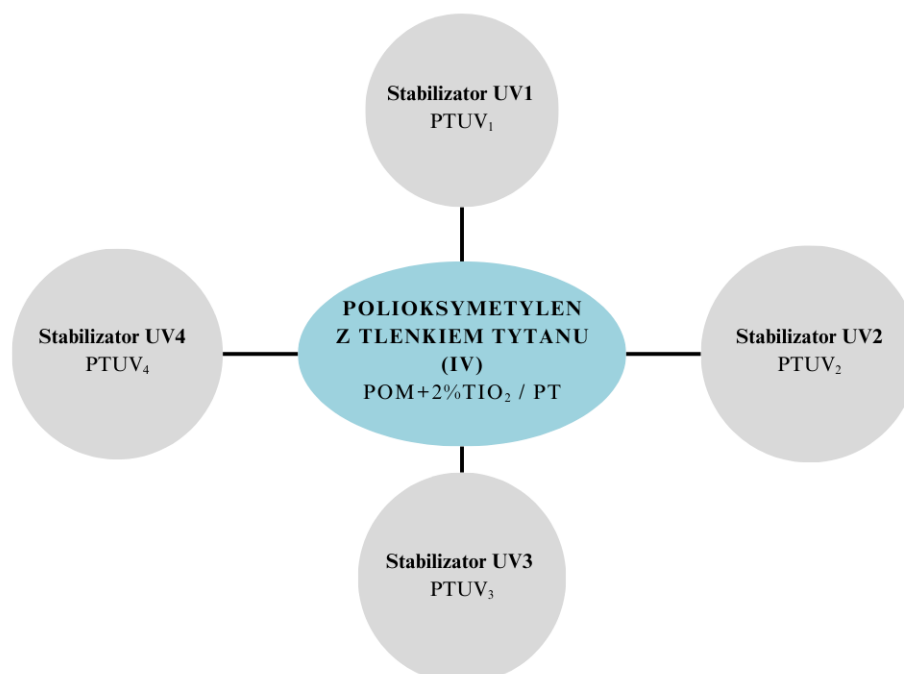


Rys. 6.1 Kompozyty na osnowie polioksymetyleny z dodatkiem antybakteryjnych cząstek metali i tlenków metali

Kolejno na podstawie przeprowadzanych badań wyodrębniono kompozyt z dodatkiem tlenku tytanu (IV), który z uwagi na najlepsze właściwości antybakteryjne posłużył jako podstawa do dalszych modyfikacji pod kątem poprawy udarności, zmniejszenia adhezji materiału (rys. 6.2) oraz zwiększenia odporności na starzenie fotoksydacyjne (rys. 6.3).

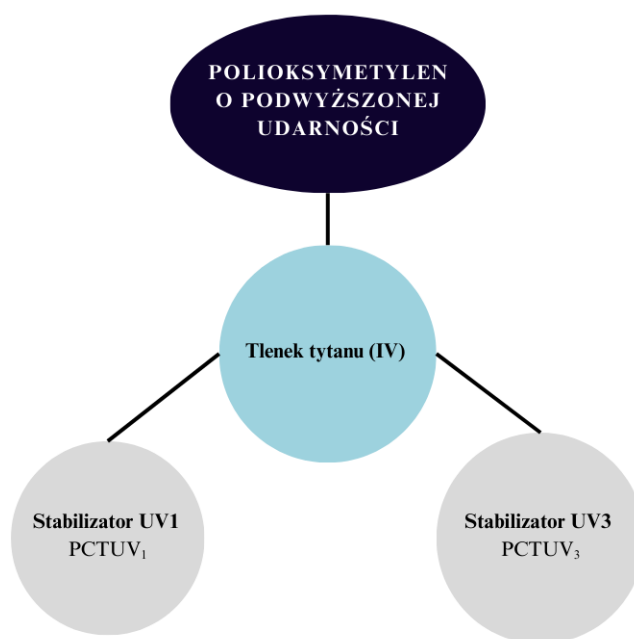


Rys. 6.2 Kompozyty na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni



Rys. 6.3 Kompozyty na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) z dodatkiem stabilizatorów UV

Końcowym etapem prowadzonych badań była analiza synergicznego działania wybranych modyfikatorów, mająca na celu dobór optymalnego układu środków modyfikujących takie właściwości jak starzenie, udarność, antybakteryjność oraz zwilżalność powierzchni. W ramach tej części wytworzone zostały metodą wtryskiwania próbki do badań opisane na rysunku 6.4.



Rys. 6.4 Kompozyty hybrydowe o innowacyjnych właściwościach fizykomechanicznych i biobójczych

Kompozycje zostały podzielone na grupy, a wyniki przeprowadzonych badań szczegółowo opisano w kolejnych rozdziałach pracy doktorskiej. Podstawowe właściwości wszystkich wytworzonych kompozytów zestawiono i porównano.

Kompozyty poddano następującym badaniom:

Kompozyty z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenów metali:

- Badanie aktywności przeciwbakteryjnej;
- Oznaczanie gęstości;
- Statyczna próba rozciągania;
- Próba trójpunktowego zginania;
- Próba udarności wg Charpy'ego;
- Pętle histerezy mechanicznej;
- Absorpcja wody;
- Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC).

Kompozyty na podstawie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni:

- Oznaczanie gęstości;
- Statyczna próba rozciągania;
- Próba trójpunktowego zginania;
- Próba udarności wg Charpy'ego;
- Pętle histerezy mechanicznej;
- Mikrofotografie SEM;
- Badanie kąta zwilżania oraz energii powierzchniowej metodą Owensa i Wendta.

Kompozyty na podstawie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV:

- Oznaczanie gęstości;
- Statyczna próba rozciągania;
- Próba trójpunktowego zginania;
- Próba udarności wg Charpy'ego;
- Przyspieszone starzenie;
- Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC);

- Absorpcja wody.

Antybakteryjne kompozyty hybrydowe o podwyższonej udarności, zmniejszonej zwilżalności z dodatkiem stabilizatorów UV:

- Oznaczanie gęstości;
- Statyczna próba rozciągania;
- Pętle histerezy mechanicznej;
- Próba trójpunktowego zginania;
- Próba udarności wg Charpy'ego;
- Przyspieszone starzenie;
- Badanie kąta zwilżania oraz energii powierzchniowej metodą Owensa i Wendta;
- Absorpcja wody;
- Badanie aktywności przeciwbakteryjnej.

7. Badania własne

7.1. Materiały

Przedmiotem badań są kompozyty na osnwie kopolimeru polioksymetylenu (POM-C). Na pierwszych etapach badań był to materiał o nazwie handlowej Tarnoform 500 CE, a kolejno z uwagi na potrzebę większej odporności na pękanie przy obciążeniu dynamicznym wykorzystano Hostaform® C2521. Oba tworzywa zostały wyprodukowane przez Celanese Corporation (Irving, TX, USA) i dostarczone przez Grupę Azoty Compounding sp. z o.o. (Tarnów, Polska). Tabela 7.1 oraz

Tabela 7.2 przedstawiają typowe właściwości zastosowanych materiałów.

Tabela 7.1 Typowe właściwości kopolimeru Tarnoform 500 CE [108]

Typowe właściwości	Wartość	Jednostka	Metoda
Gęstość	1,410	g/cm ³	ISO 1183
Wskaźnik szybkości płynięcia, MVR	24	cm ³ /10 min	ISO 1133
Wydłużenie przy rozciąganiu, 50 mm/min	7,5	%	ISO 527-1, -2
Moduł przy zginaniu, E, 23 °C	2550	MPa	ISO 178
Udarność bez karbu wg Charpy’ego, 23 °C	5,5	kJ/m ²	ISO 179
Twardość wciskania kulki, 30s	147	MPa	ISO 2039-1
Temperatura topnienia, T _m , 10°C/min	166	°C	ISO 11359-2

Tabela 7.2 Typowe właściwości dla kopolimeru Hostaform C2521 [109]

Typowe właściwości	Wartość	Jednostka	Metoda
Gęstość	1,410	g/cm ³	ISO 1183
Objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia, MVR	2,5	cm ³ /10 min	ISO 1133
Wydłużenie przy rozciąganiu, 50 mm/min	9	%	ISO 527-1, -2
Moduł przy zginaniu, E, 23 °C	2300	MPa	ISO 178
Udarność z karbem Charpy’ego, 23 °C (karb A)	8,5	kJ/m ²	ISO 179
Twardość wciskania kulki, 30s	147	MPa	ISO 2039-1
Temperatura topnienia, T _m , 10°C/min	165	°C	ISO 11359-2

Do zmodyfikowania powyższych materiałów zastosowano przedstawione poniżej dodatki:

- **Srebro (Ag)** nanocząstki o czystości >99,995%, rozmiarze 28-48 nm, wyprodukowane przez firmę Nanografii (Ankara, Turcja);
- **Tlenek cynku (ZnO)** nanoproszek o czystości > 99,5%, rozmiarze 30-50 nm, wyprodukowane przez firmę Nanografii (Ankara, Turcja);
- **Tlenek tytanu (IV) (TiO₂ lub T)** proszek anarazowy o czystości 98+%, rozmiar cząstek ≤ 10 μm; wyprodukowane przez firmę ACROS (Waltham, MA, USA);
- **Tlenek miedzi (II) (CuO_s)** nanodruć o rozmiarze 40 - 60 nm wyprodukowane przez firmę Suzhou Canfuo Nanotechnology Co., Ltd (Suzhou, Chiny);
- **Tlenek miedzi (II) (CuO_i)** cząstki o rozmiarze 10 - 20 μm wyprodukowane przez firmę: Suzhou Canfuo Nanotechnology Co., Ltd (Suzhou, Chiny);
- **Dow Corning MB40-006 (SM)** – silikonowy masterbatch, modyfikator trybologiczny wyprodukowany przez DuPoint (Wilmington, Delaware, USA);
- **Włókna aramidowe (AF_s)** – PARA-ARAMID FIBERS o długości: 1 mm, dostarczone przez firmę Minifibers Inc (Johnson City, TN, USA);
- **Włókna aramidowe (AF_l)** – PARA-ARAMID FIBERS o długości 3 mm, dostarczone przez firmę Minifibers Inc (Johnson City, TN, USA);
- **SCONA TSPOE 1002 GBLL BYK** – etylen-n-okten szczepiony bezwodnikiem maleinowym (EOC-g_MAH), kompatybilizator, modyfikator udarności, wyprodukowany przez firmę Additives and Instruments (Wesel, Niemcy);
- **Stabilizator UV1 (UV1)** – stabilizator UV o nazwie chemicznej 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-metylo-1-fenyl-oetylo)fenol, 98%, o numerze CAS: 70321-86-7 wyprodukowany przez firmę AmBeed (Buffalo Grove , IL, USA);
- **Stabilizator UV2 (UV2)** – stabilizator UV o nazwie chemicznej poly(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidineethanol-alt-1,4-butanedioic acid), 95%, o numerze CAS: 65447-77-0 wyprodukowany przez firmę AmBeed (Buffalo Grove, IL, USA);
- **Stabilizator UV3 (UV3)** – stabilizator UV o nazwie chemicznej 2-Bis(((3-(3,5-di-tert-butyl-4- hydroxyphenyl)propanoyl)oxy)methyl)propane-1,3-diyl bis(3-(3,5-di-tert-butyl-4- hydroxyphenyl)propanoate), 98%, o numerze CAS: 6683-19-8, producent: AmBeed (Buffalo Grove , IL, USA);

- **Stabilizator UV4 (UV4)** – stabilizator UV o nazwie chemicznej benzenopropanoic acid, 3-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-5-methyl-,1,2-ethanediylbis(oxy-2,1-ethanediyl) ester, 98%, o numerze CAS: 36443-68-2 wyprodukowany przez firmę Angene (Secunderabad, TS, India).

Na osnwie kopolimerów POM przedstawionych w tabelach 7.1, 7.2 wykonano zgodnie z normą ISO 3167:2014 [110], przy użyciu KM 40–125 Winner Krauss na Politechnice Krakowskiej, kompozycje przedstawione w tabeli 7.4. Temperatury przetwórstwa zostały opisane w tabeli 7.3.

Tabela 7.3 Parametry przetwórstwa

Temperatury strefy cylindra [°C]				Temperatura formy	Ciśnienie w fazie
I	II	III	IV	[°C]	zaciskania [MPa]
175	185	195	200	60	100

Tabela 7.4 Skład wytworzonych kompozytów na osnwie polioksymetylen

Oznaczenie	Skład kompozycji
POM	Polioksymetylen (POM-C; Tarnoform 500 CE)
POM+2%Ag	Polioksymetylen Tarnoform 500 CE + 2% wag. nanocząstek srebra (Ag)
POM+2%ZnO	Polioksymetylen Tarnoform 500 CE + 2% wag. tlenku cynku (ZnO)
POM+2%TiO ₂ / PT	Polioksymetylen Tarnoform 500 CE + 2% wag. tlenku tytanu (IV) (TiO ₂)
POM+2%CuO _s	Polioksymetylen Tarnoform 500 CE + 2% wag. tlenku miedzi (II) (CuO) o rozmiarze cząstek 40 - 60 nm
POM+2%CuO _l	Polioksymetylen Tarnoform 500 CE + 2% wag. tlenku miedzi (II) (CuO) o rozmiarze cząstek 10 - 20 μm
PTSM10	Polioksymetylen Tarnoform 500 CE + 2% wag. TiO ₂ + 10% wag. Dow Corning MB40-006
PTSM20	Polioksymetylen Tarnoform 500 CE + 2% wag. TiO ₂ + 20% wag. Dow Corning MB40-006
PCT	Polioksymetylen Hostaform C2521 + 2% wag. TiO ₂
PTAF _s 5S5	Polioksymetylen Tarnoform 500 CE + 2% wag. TiO ₂ + 5% wag włókien aramidowych o długości 1mm + 5% wag. kompatybilizatora SCONA TSPOE 100
PTAF _l 5S5	Polioksymetylen Tarnoform 500 CE + 2% wag. TiO ₂ + 5% wag włókien aramidowych o długości 3mm + 5% wag. kompatybilizatora SCONA TSPOE 100

PTUV1	Polioksymetylen Tarnoform 500 CE + 2% wag. TiO ₂ + 2% wag. stabilizatora UV1
PTUV2	Polioksymetylen Tarnoform 500 CE + 2% wag. TiO ₂ + 2% wag. stabilizatora UV2
PTUV3	Polioksymetylen Tarnoform 500 CE + 2% wag. TiO ₂ + 2% wag. stabilizatora UV3
PTUV4	Polioksymetylen Tarnoform 500 CE + 2% wag. TiO ₂ + 2% wag. stabilizatora UV4
PCTUV1	Polioksymetylen Hostaform C2521 + 2% wag. TiO ₂ + 2% wag. stabilizatora UV1
PCTUV3	Polioksymetylen Hostaform C2521 + 2% wag. TiO ₂ + 2% wag. stabilizatora UV3

7.2. Metodyka badań

Wszystkie przygotowane kompozycje poddano podstawowym badaniom właściwości fizykomechanicznych i antybakteryjnych. Dla części próbek rozszerzono zakres testów obejmując między innymi badania starzeniowe, analizy chłonności wody, pomiary kąta zwilżania i energii powierzchniowej oraz analizy termiczne. W niniejszym podrozdziale opisano metodykę przeprowadzonych badań w ramach niniejszej pracy doktorskiej.

7.2.1. Oznaczenie gęstości

Gęstość próbek została oznaczona metodą ważenia hydrostatycznego zgodnie z normą ISO 1183-1:2019 [111]. Do pomiaru wykorzystano elektroniczną wagę analityczną RADWAG WAS 220W (Radom, Polska), a jako ciecz wzorcową posłużył etanol 96%.

7.2.2. Oznaczenie chłonności wod

Chłonność wody mierzono metodą wagową według normy ISO 62:2008 [112] przy użyciu elektronicznej wagi laboratoryjnej Ohaus Adventurer (Parsippany, NJ, USA). Miarą chłonności jest nasiąkliwość wagowa, definiowana jako przyrost masy próbki po moczeniu w wodzie względem próbki suchej, którą oblicza się ze wzoru (1):

$$W = \frac{W_n - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

gdzie:

W- chłonność wody [%]

W_0 – początkowa masa próbki [g]

W_n - masa próbki po wyjęciu z wody [g]

7.2.3. Badania właściwości mechanicznych

Statyczną próbę rozciągania wykonano zgodnie z normą ISO 527-1:2019 [113], z wykorzystaniem uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej MTS Criterion Model 43 (MTS System Corp., Eden Prairie, MN, USA) z tensometrem osiowym MTS. Długość bazy pomiarowej ustalono na 100 mm, a prędkość badania wynosiła 5 mm/min. Trójpunktową próbę zginania, zgodnie ISO 178:2019 [114], przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Shimadzu AGS-X 10 kN (Kyoto, Japonia) sterowanej z poziomu oprogramowania TRAPEZIUM-X. Odległość między podporami ustalono na 64 mm, a prędkość testu na 10 mm/min. Próbę udarności według metody Charpy'ego wykonano z użyciem maszyny Zwick/Roell HIT5.5P (Ulm, Niemcy). Pomiary przeprowadzono zgodnie z normą ISO 179-1:2023 [115] na próbkach bez karbu. W celu określenia wpływu absorpcji wody na właściwości mechaniczne, dla części próbek testy powtórzono po ich inkubacji w wodzie.

Wykonano pomiary energii dyssypacji mechanicznej wytworzonych kompozytów na maszynie wytrzymałościowej Shimadzu AGS-X 10 kN (Kyoto, Japonia) z oprogramowaniem TRAPEZIUM-X. Pętle histerezy mechanicznej rejestrowano podczas 50 cykli obciążania i odciążania próbek ze stałą prędkością 10 mm/min. Przyłożona siła odpowiadała 60% maksymalnej siły potrzebnej do zerwania próbki, określonej podczas próby rozciągania.

7.2.4. Obserwacje mikroskopowe

Obserwacje mikrostruktury kompozytów przeprowadzano na przełamach uzyskanych po testach wytrzymałościowych. Mikrofotografie wykonano przy użyciu mikroskopu elektronowego Jeol JSM-IT200 (Tokio, Japonia) w próżni przy napięciu 15 kV. Przed umieszczeniem próbek w komorze mikroskopu, pokryto je cząsteczkami złota przy użyciu napylarki o nazwie handlowej DII-29030SCTR (Jeol, Tokio, Japonia).

7.2.5. Badanie kąta zwilżania i napięcia powierzchniowego

Zwilżalność powierzchni określono metodą siedzącej kropli z wykorzystaniem goniometru Advex Instruments See System (Brno, Republika Czeska). Badanie przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 19403-2:2024 [116]. Kształt kropli sfotografowano, a następnie przeniesiono do komputera, gdzie został powiększony i przeanalizowany za pomocą oprogramowania See System 7.6. Zwilżalność powierzchni zbadano dla trzech różnych cieczy: wody destylowanej, parafiny i diiodometanu. Napięcie powierzchniowe mierzono zgodnie z normą PN-EN ISO 19403-3:2024 [118] metodą Owensa i Wendta.

7.2.6. Analiza termiczna

Badanie stopnia krystaliczności oraz temperatur charakterystycznych dla kompozytów zbadano za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego DSC 214 Polyma Netzsch TA Instruments GmbH (Selb, Niemcy) kalibrowanego indem. Pomiary były przeprowadzone zgodnie z normą ISO 11357-3:2018 [118]. Analizę wykonano w atmosferze azotu. Próbkę schładzano do -30°C , a następnie ogrzewano z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, do 210°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 2 minuty w celu usunięcia ich historii termicznej. W kolejnym cyklu schładzania i ogrzewania obserwowano przemiany energetyczne. Z otrzymanych krzywych termodynamicznych odczytano temperaturę topnienia (T_m) i temperaturę krystalizacji (T_c). Procent krystaliczności obliczono według następującego równania (2).

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \left(1 - \frac{wt}{100}\right)} \right) \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

ΔH_m – entalpia topnienia polioksymetylenu [J]

w_t – wagowy udział dodatku w kompozycji [g]

ΔH_m^0 – ekstrapolowana wartość entalpii odpowiadająca ciepłu topnienia 100% krystalicznego polioksymetylenu (326 J/g dla polioksymetylenu).

7.2.7. Przyspieszone starzenie

Testy przyspieszonego starzenia przeprowadzono zgodnie z normą ISO 4892-3:2024 [119] w komorze starzeniowej QUV ACCELERATED WEATHERING TESTER wyprodukowanej przez firmę Q-Lab (Westlake, OH, USA). Jest to urządzenie, które symuluje uszkodzenia wywołane działaniem słońca, deszczu oraz wilgoci, które mogą wystąpić przez miesiące lub lata w naturalnych warunkach otoczenia. Aby zobrazować proces starzenia w warunkach atmosferycznych, QUV poddaje materiały działaniu zmieniających się cykli promieniowania ultrafioletowego i wilgoci w kontrolowanej, wyższej temperaturze. Symulacje ekspozycji na słońce realizowane są z użyciem lamp fluorescencyjnych UV, podczas gdy do naśladowania rosy i deszczu stosuje się kondensację oraz rozpylanie wody. Lampy fluorescencyjne naśladują istotne widmo fal krótkich UV oraz symulują fizyczne skutki uszkodzeń, które są efektem działania promieni słonecznych. W tabeli 7.5 przedstawiono parametry cyklu pracy komory.

Tabela 7.5 Parametry cyklu pracy komory badań przyspieszone go starzenia

Funkcja	Natężenie [W/mw/nm]	Temperatura [°C]	Czas [h:min]
Promieniowanie UV	1,55	60	8:00
Natrysk	-	-	0:15
Kondensacja	-	50	3:45

7.2.8. Badania antybakteryjności

Badania biobójcze przeprowadzono wobec dwóch różnych szczepów bakterii *Escherichia coli* ATCC 8739 i *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, metodą kontaktu statycznego w warunkach stałej wilgotności zgodnie z normą ISO 22196:2011 [121] w ramach zlecenia zewnętrznego przez Sieć Badawczą Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji Laboratorium Technologii Proekologicznych. Próbkę poddano sterylizacji UV przez 30 min w celu wyeliminowania potencjalnych zanieczyszczeń mogących zakłócić otrzymane wyniki. Następnie, na każdą z nich naniesiono inokulum mikroorganizmu z 24-godzinnej hodowli. Tak przygotowane próbki umieszczano

w inkubatorze, w temperaturze 37°C na 24 godziny w warunkach stałej wilgotności (ok. 70%).

Po upływie ustalonego czasu inkubacji próbki zostały przeniesione do sterylnych kolb z buforem fosforanowym o stężeniu 0,25 M. W celu wyizolowania żywych komórek drobnoustrojów, kolby wytrząsano przez 5 minut przy prędkości 180 obrotów na minutę. Następnie płytki z pożywką inokulowano metodą seryjnych rozcieńczeń i inkubowano ponownie w temperaturze 37°C przez 24 godziny. Tę samą procedurę zastosowano dla próbek kontrolnych bez dodatków antybakteryjnych. Po inkubacji, skuteczność antybakteryjną określono jako procent redukcji żywotności mikroorganizmów względem próbek referencyjnych zgodnie z wzorem (3).

$$R = \frac{I_w - I_p}{I_w} * 100\% \quad (3)$$

Gdzie:

R – redukcja żywotności mikroorganizmów [%]

I_w – początkowe stężenie inokulum drobnoustroju [jtk/ml]

I_p – stężenie drobnoustroju po kontakcie z badaną próbką [jtk/ml]

Im redukcja żywotności mikroorganizmów (R) ma większą wartość, tym większe działanie biobójcze.

7.2.9. Statystyka

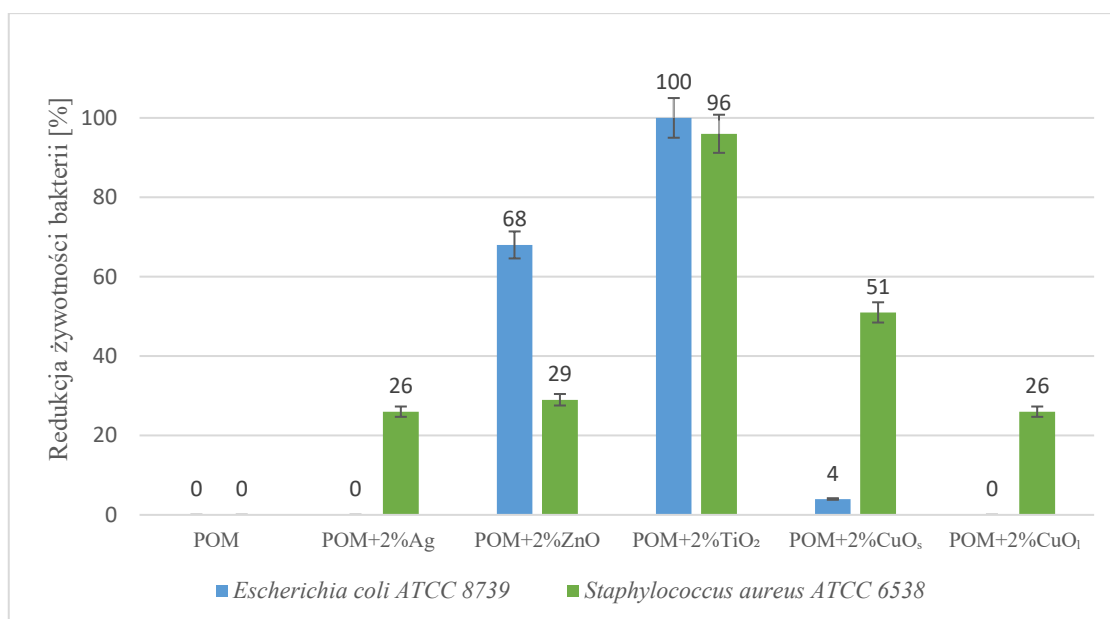
Aby zminimalizować ryzyko błędów statystycznych w przeprowadzonych testach, każdą próbkę badano minimum trzy razy, a następnie obliczono średnią arytmetyczną i odchylenie standardowe. Wyniki przedstawiono w tabelach lub na wykresach.

7.3. Kompozyty z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali

W tym podrozdziale opisano badania dotyczące właściwości kompozytów na bazie polioksymetylenu strukturalnego modyfikowanego najczęściej stosowanymi dodatkami antybakteryjnymi takimi jak nanocząstki srebra, tlenek miedzi (II), tlenek cynku i tlenek tytanu (IV), które zostały dobrane na podstawie analizy literaturowej. Przeprowadzono badania wytrzymałościowe oraz niskocyklowe testy zmęczeniowe w celu określenia energii dyssypacji mechanicznej materiału. Wykonano również analizę termiczną metodą kalorymetrii różnicowej (DSC) oraz oceniono wpływ degradacji hydrolitycznej na właściwości mechaniczne w statycznej próbie rozciągania. Kompozyty zostały również przetestowane pod kątem aktywności przeciwdrobnoustrojowej wobec dwóch szczepów bakterii: *Escherichia coli* ATCC 8739 i *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

7.3.1. Działanie antybakteryjne

Wykonane kompozyty poddano badaniom aktywności przeciwbakteryjnej. Uzyskane wyniki dla poszczególnych szczepów mikroorganizmów zostały przedstawione na rysunku 7.1. Największą antybakteryjność wobec obu szczepów wykazały kompozyty z dodatkiem 2% wag. nanocząstek tlenku tytanu (IV), gdzie redukcja żywotności *Escherichia coli* ATCC 8739 wynosiła 100%, a *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 była równa 96%. Kolejno stosunkowo wysokie właściwości antybakteryjne zostały odnotowane w przypadku kompozytów z dodatkiem 2% wag. tlenku cynku, które charakteryzowały się odpornością mikrobiologiczną wobec *Escherichia coli* ATCC 8739 na poziomie 68%, a *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 na poziomie 29%. Pozostałe kompozyty wykazywały niski, niezadowalający stopień biobójczości w stosunku do obu szczepów bakterii.

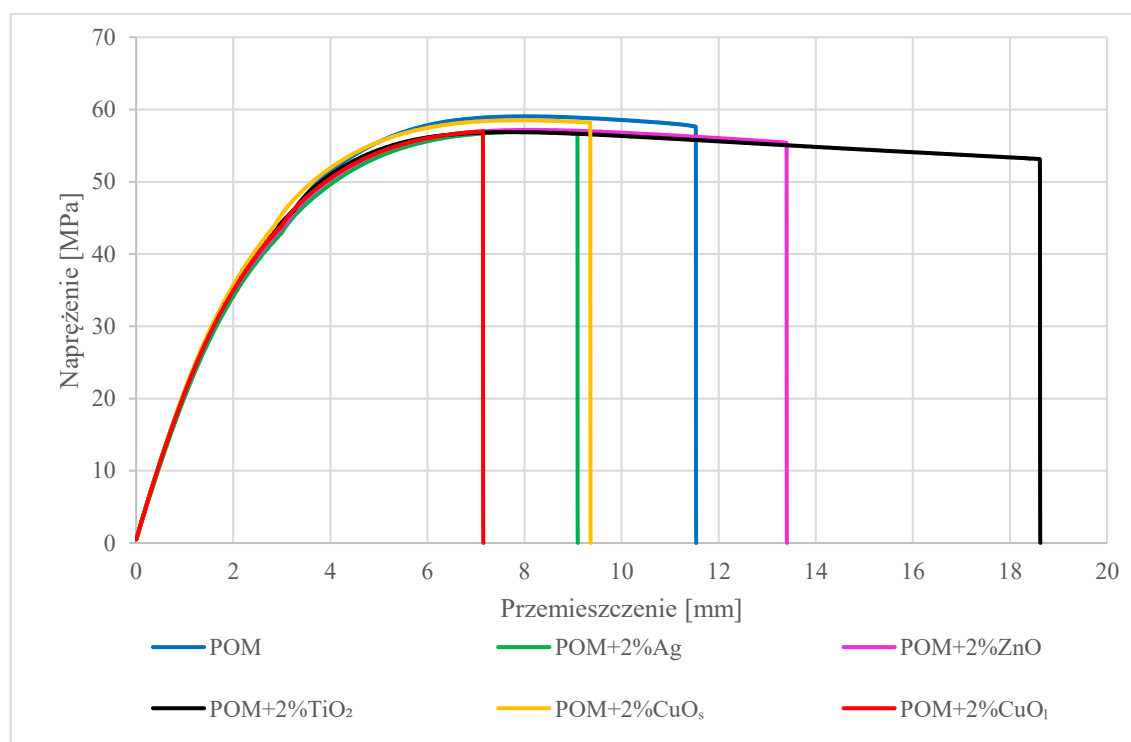


Rys. 7.1 Redukcja żywotności bakterii *Escherichia coli* ATCC 8739 i *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali

Mechanizm antybakteryjny nanocząstek tlenków metali polega na uwolnieniu jonów metali, które charakteryzują się działaniem przeciwbakteryjnym, mechanicznym niszczeniem ściany lub błony komórkowej bakterii oraz stresem oksydacyjnym. Na stopień redukcji bakterii może wpływać wiele aspektów, takich jak: procentowa zawartość nanocząstek w kompozycie, ich kształt, rozmiar i synteza cząstek [121]. Tlenek tytanu (IV) opisywany jest w literaturze jako substancja stabilna biologicznie i chemicznie. Liczne badania potwierdziły jego potencjał antybakteryjny. Działanie biobójcze tlenku tytanu (IV) związane jest z jego krystaliczną strukturą, która powoduje jego działanie fotokatalityczne. Antybakteryjny charakter tlenku nadaje mu zdolność do generowania rodników hydroksylowych pod wpływem promieniowania UV [122 – 126].

7.3.2. Właściwości fizykomechaniczne

Dodatek 2% wag. metali i tlenków metali istotnie wpłynął na wartość odkształcenia przy zerwaniu. Niemodyfikowany polioksymetylen osiągnął wydłużenie wynoszące 12%. Domieszka nanocząstek srebra i tlenku miedzi (II) spowodowała zmniejszenie odkształcenia przy zerwaniu o około 40%, a kompozyty z ich dodatkiem osiągnęły wartość tego parametru na poziomie około 9%. Dodanie tlenku tytanu (IV) i tlenku cynku przyczyniło się do wzrostu plastyczności badanych próbek. Krzywe rozciągania kompozytów przedstawiono na rysunku 7.2.

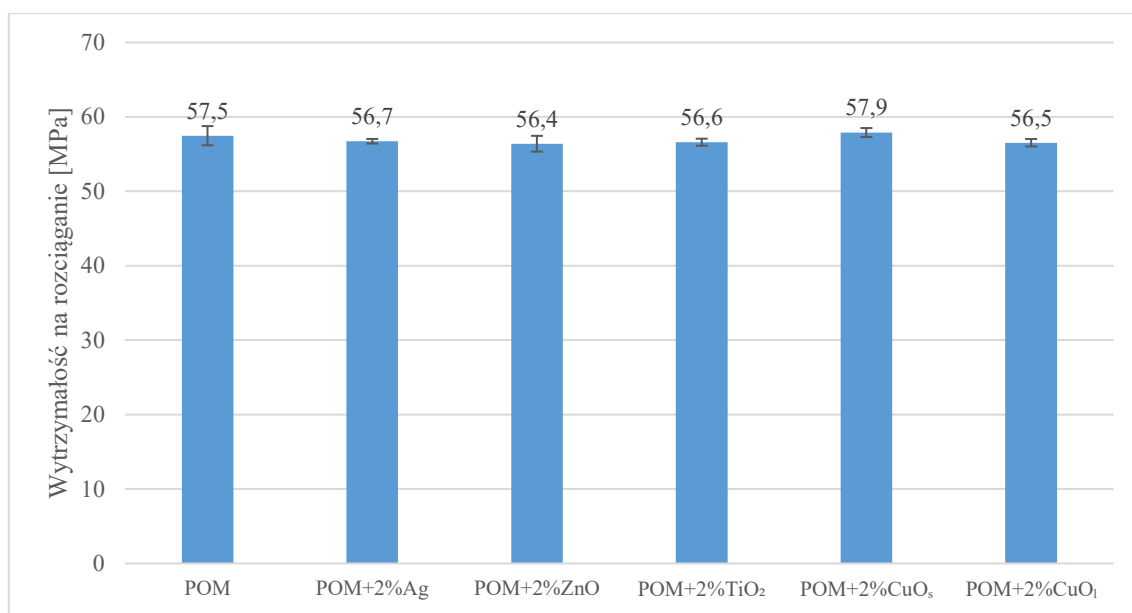


Rys. 7.2 Przykładowe krzywe rozciągania kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali: niebieski – POM (referencja); zielony – POM+2%Ag; różowy – POM+2%ZnO; czarny – POM+2%TiO₂; żółty – POM+2%CuO₂; czerwony – POM+2%CuO₁

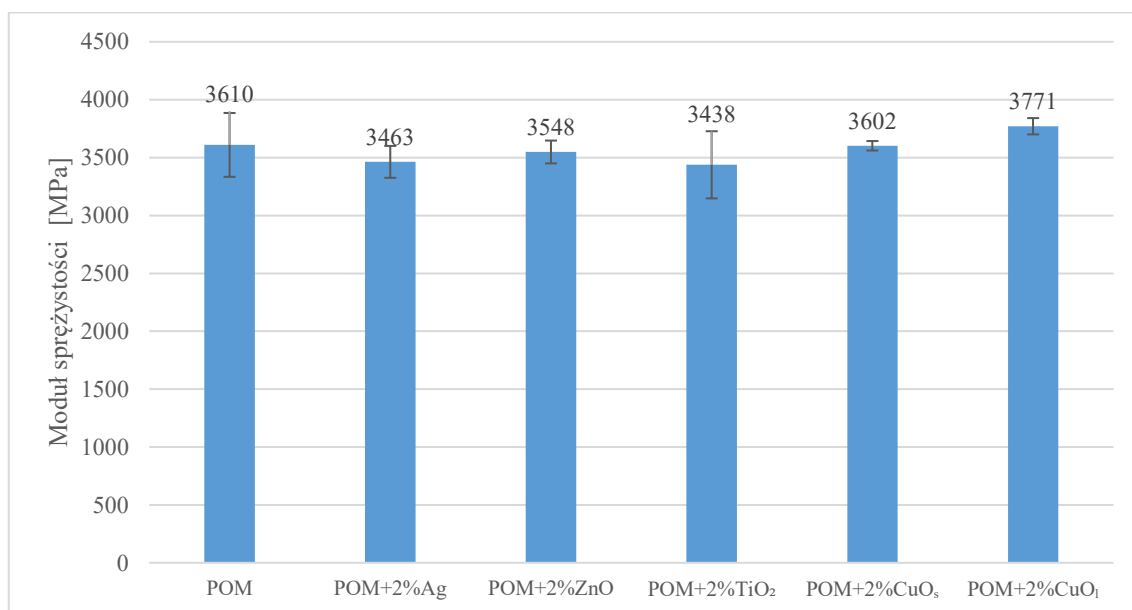
Tabela 7.6 Właściwości fizykomechaniczne kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali

Próbka	Gęstość [g/cm ³]	Wytrzymałość na rozciąganie σ_m [MPa]	Moduł Younga E [MPa]	Odształcenie		
				przy maksymalnej wytrzymałości [%]	Wytrzymałość na zginanie σ_m [MPa]	Moduł przy zginaniu E [MPa]
POM	1,392	57,5 ± 1,3	3610 ± 276	8,0 ± 0,2	90,3 ± 4,5	2515 ± 126
POM+2%Ag	1,413	56,7 ± 0,3	3463 ± 138	7,9 ± 0,6	84,7 ± 1,6	2357 ± 139
POM+2%ZnO	1,402	56,4 ± 1,1	3548 ± 99	8,2 ± 0,2	85,8 ± 2,3	2458 ± 106
POM+2%TiO ₂	1,411	56,6 ± 0,5	3438 ± 290	8,2 ± 0,2	86,3 ± 1,6	2432 ± 146
POM+2%CuO _s	1,415	57,9 ± 0,6	3602 ± 41	8,1 ± 0,4	85,1 ± 1,6	2445 ± 4
POM+2%CuO _l	1,401	56,5 ± 0,5	3771 ± 71	6,9 ± 0,5	86,1 ± 0,2	2473 ± 19

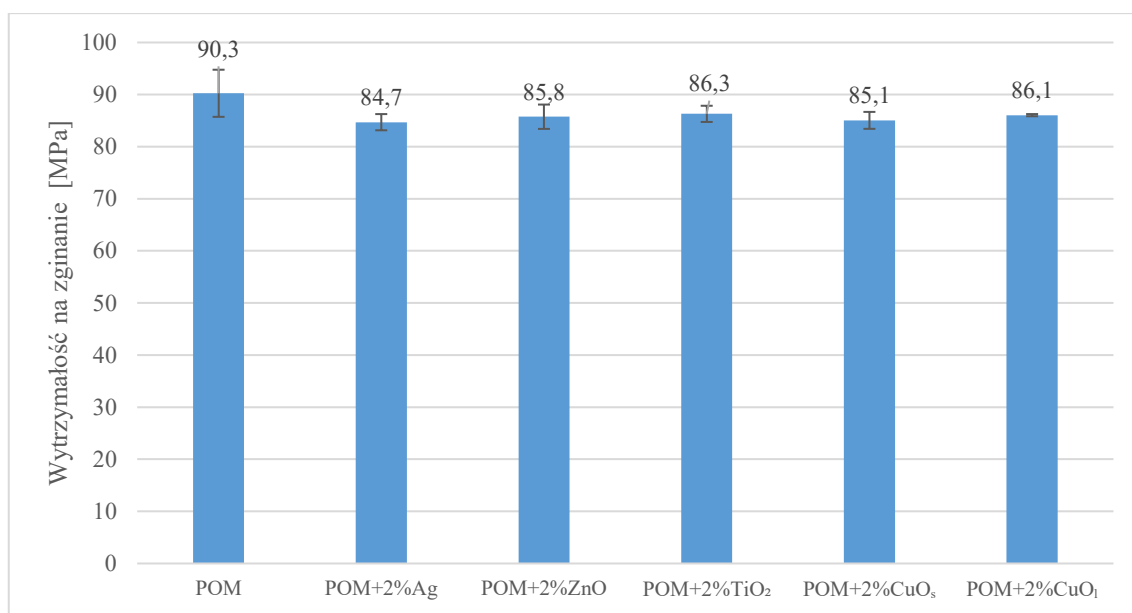
W tabeli 7.6 zestawiono właściwości fizykomechaniczne wytworzonych kompozytów. Dodatek 2% wag. metali i tlenków metali nie spowodował istotnych zmian w wytrzymałości na rozciąganie. W większości kompozycji odnotowano jej spadek o około 1 – 2%. Podobnie w przypadku modułu sprężystości, gdzie w większości kompozycji nastąpiła redukcja tego parametru o około 1 – 5%. Wytrzymałość na zginanie i moduł spadły odpowiednio o około 4 – 6% i 2 – 6% w porównaniu z osnową niemodyfikowaną. W celu lepszej wizualizacji wskazanych parametrów przedstawiono je również na wykresach słupkowych (rys. 7.3 – 7.6).



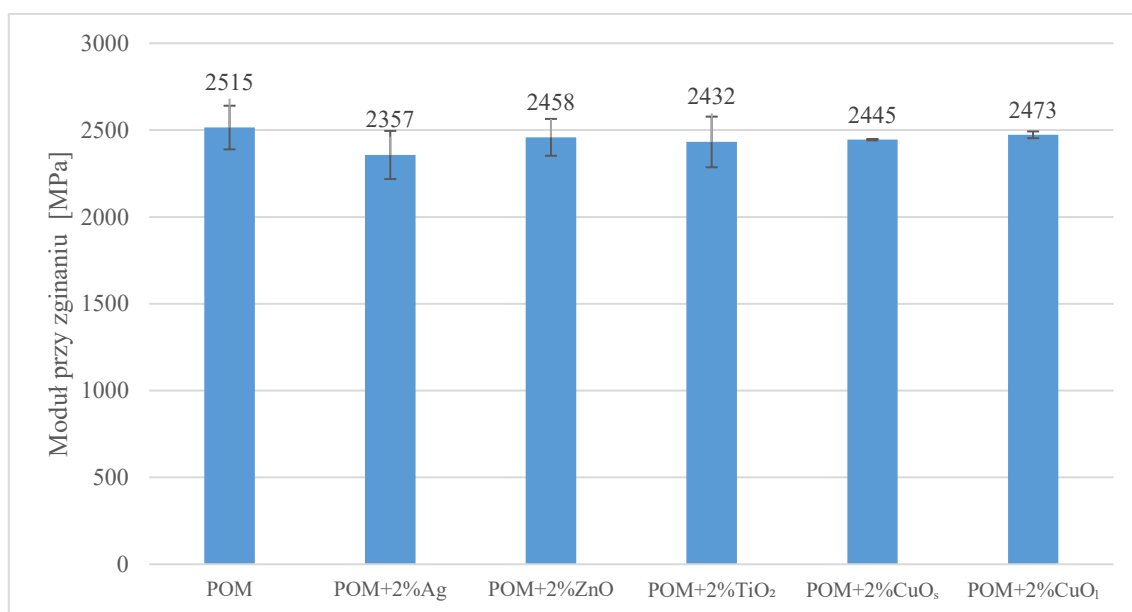
Rys. 7.3 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali



Rys. 7.4 Moduł sprężystości kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali



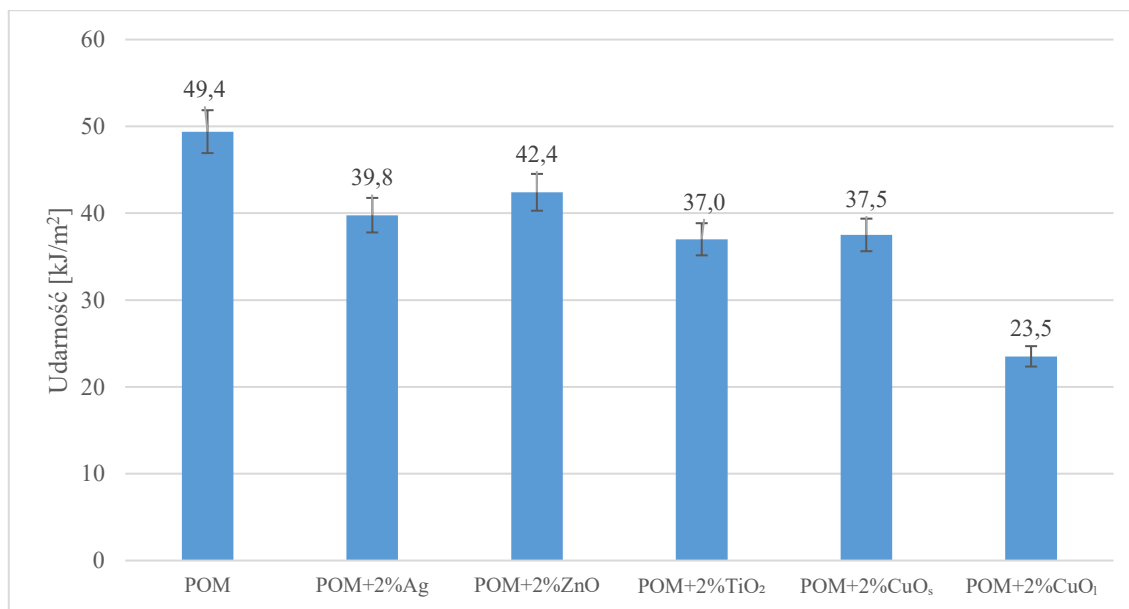
Rys. 7.5 Wytrzymałość na zginanie kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali



Rys. 7.6 Moduł przy zginaniu kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali

Badania odporności na obciążenia dynamiczne wykazały zróżnicowanie wyników w zależności od zastosowanego modyfikatora (rys. 7.7). W każdym przypadku dodatek cząstek zmniejszył wytrzymałość na uderzenie. Materiał modyfikowany tlenkiem miedzi (II), o średniej wielkości cząstek około 20 μm , wykazywał wyraźnie niższą udarność

w porównaniu z pozostałymi kompozycjami. Zmniejszenie zdolności pochłaniania energii może być spowodowane blokowaniem łańcuchów polimerowych i defektami aglomeracji. Takie zachowanie wiąże się z największym rozmiarem cząstek zastosowanego dodatku.



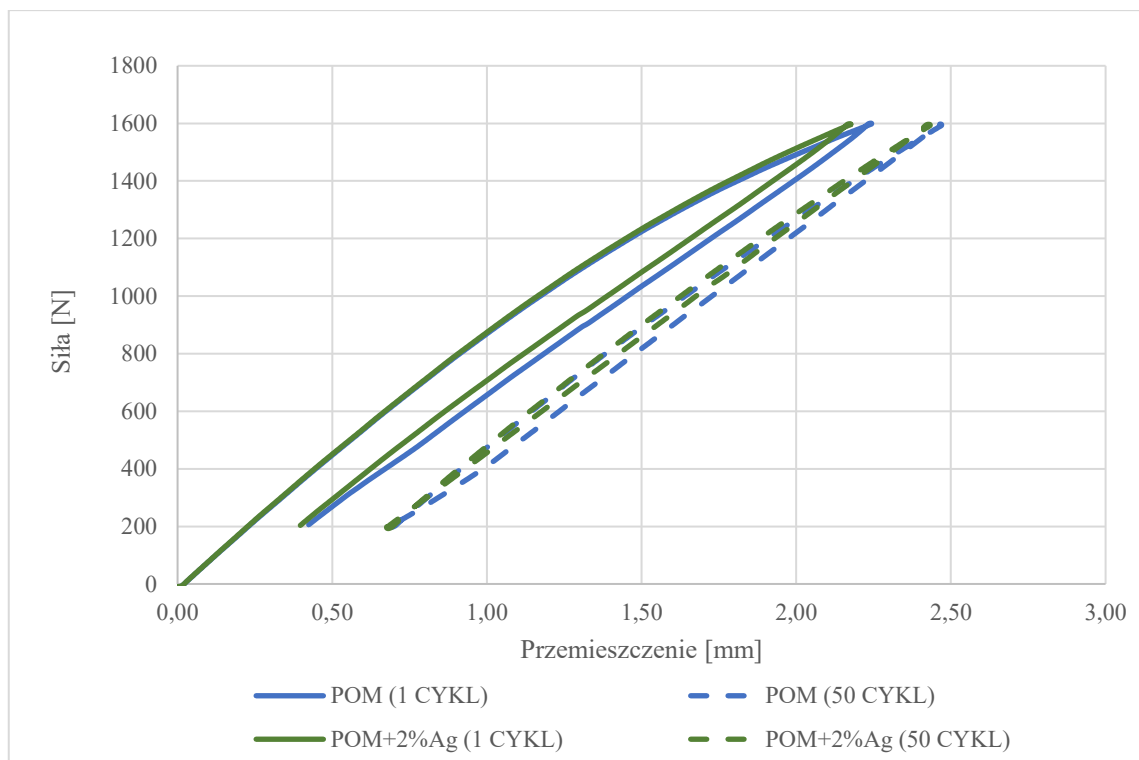
Rys. 7.7 Udarność Charpy’ego kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali

Przedstawione wyniki mechaniczne korelują z uzyskanymi w innych badaniach. Junqing He i in. oraz Yu i in. w swoich pracach nad wpływem mikro- i nanocząstek miedzi (II) wprowadzonych do polioksymetylenu stwierdzili, że właściwości wytrzymałościowe silnie zależą od zawartości dodatku (w badanym zakresie 10 – 30% wag.). Wprowadzenie cząstek tlenku miedzi (II) spowodowało pogorszenie właściwości tribologicznych. Zauważono pozytywny wpływ na właściwości mechaniczne kompozytów, zwłaszcza po wprowadzeniu tlenku miedzi (II) w postaci nanocząstek [127 – 129]. Badano także kompozyty POM z tlenkiem cynku o zawartości 1 – 12% wag. Odnotowano wzrost modułu wraz ze wzrostem zawartości ZnO. Wytrzymałość na rozciąganie i odkształcenie przy zerwaniu pozostały niezmienione dla 1 – 4% wag. ZnO, a następnie spadły po zwiększeniu zawartości ZnO. Tlenek cynku jako dodatek do polioksymetylenu spowodował obniżenie stopnia krystaliczności, pogarszając właściwości wytrzymałościowe [47, 70].

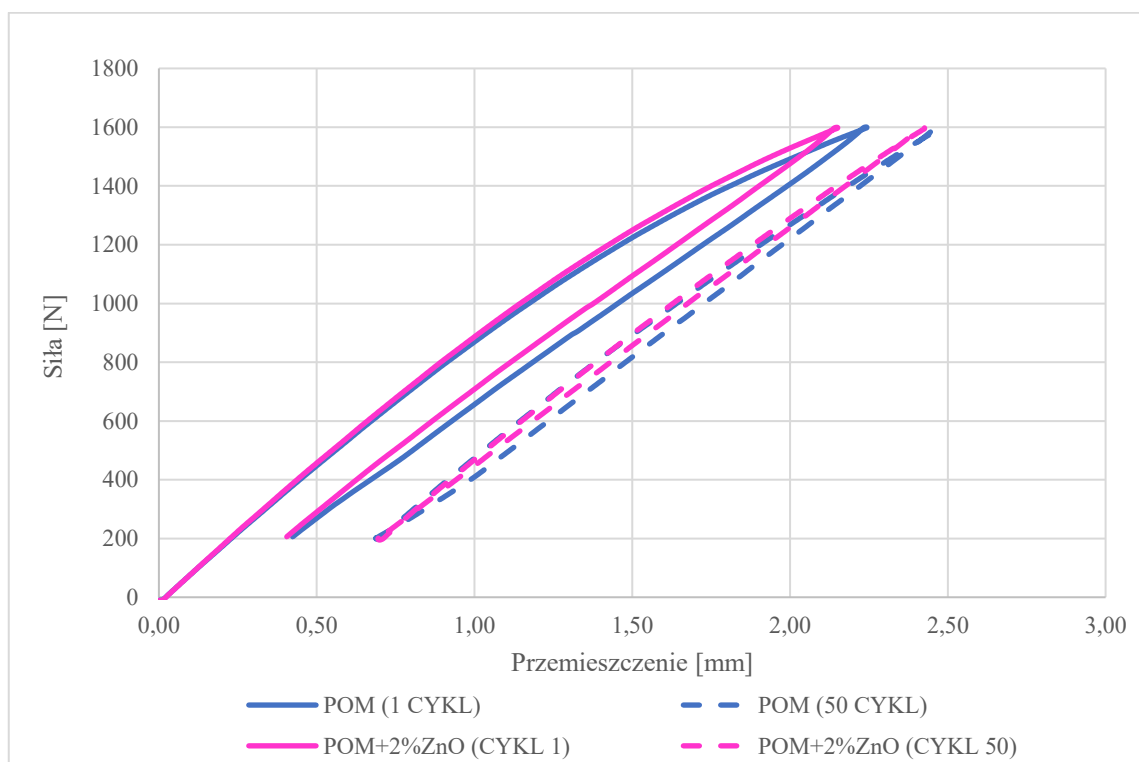
7.3.3. Pętle histerezy mechanicznej

Metoda wyznaczania pętli histerezy mechanicznej pozwala na analizę strat energii w materiale. Dla tworzyw niemodyfikowanych jest to związane z procesami tarcia wewnętrznego pomiędzy makrocząsteczkami. W przypadku kompozytów podczas odkształcania energia ulega rozproszeniu również na inne efekty zachodzące pomiędzy ich składnikami (straty podczas wyciągania, odrywania zbrojenia od osnowy), między innymi w obszarach naprężeń wewnętrznych lub w miejscach innych wad i uszkodzeń, itp. [130].

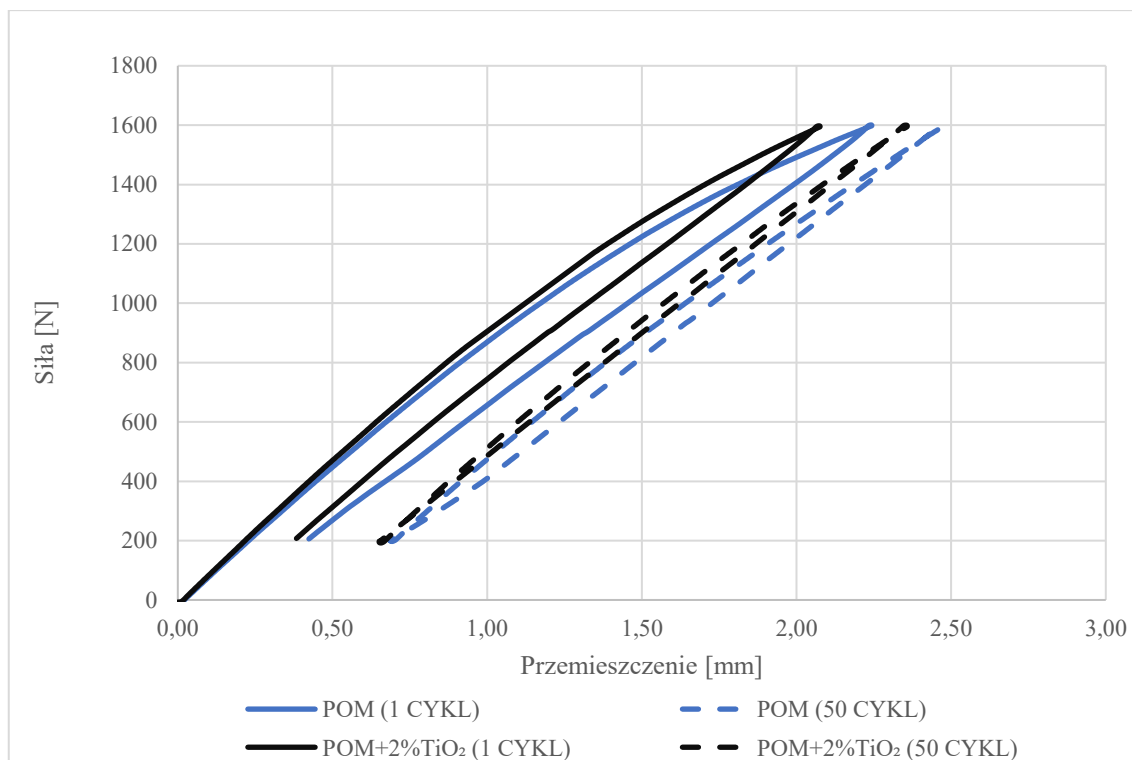
Na rysunkach 7.8 – 7.12 przedstawiono zarejestrowaną pierwszą i pięćdziesiątą pętlę histerezy dla badanych kompozytów. Analiza uzyskanych wyników wykazała, że wprowadzenie nanocząstek srebra nie spowodowało znaczących zmian w zdolności rozpraszania energii w stosunku do niemodyfikowanej osnowy polimerowej. Zarejestrowane pętle były niemal identyczne w pierwszym i pięćdziesiątym cyklu obciążenia. Można było zaobserwować nieznaczne odkształcenie materiału, co wskazuje na niewielki efekt wzmocnienia. Podobne wnioski wyciągnięto dla kompozytów z tlenkiem miedzi (II) w postaci nanocząstek oraz materiału modyfikowanego tlenkiem cynku. Nieco odmienne wyniki zaobserwowano dla kompozytów z tlenkiem tytanu (IV), gdzie wyraźniej widać wzrost sztywności i mniejszą zdolność do rozpraszania energii. W przypadku materiału modyfikowanego cząstkami tlenku miedzi (II) zauważono zwiększoną powierzchnię pętli, co może sugerować, że energia dostarczana do układu była rozpraszana na efekty związane z oddziaływaniem pomiędzy składnikami – osnową – cząstkami.



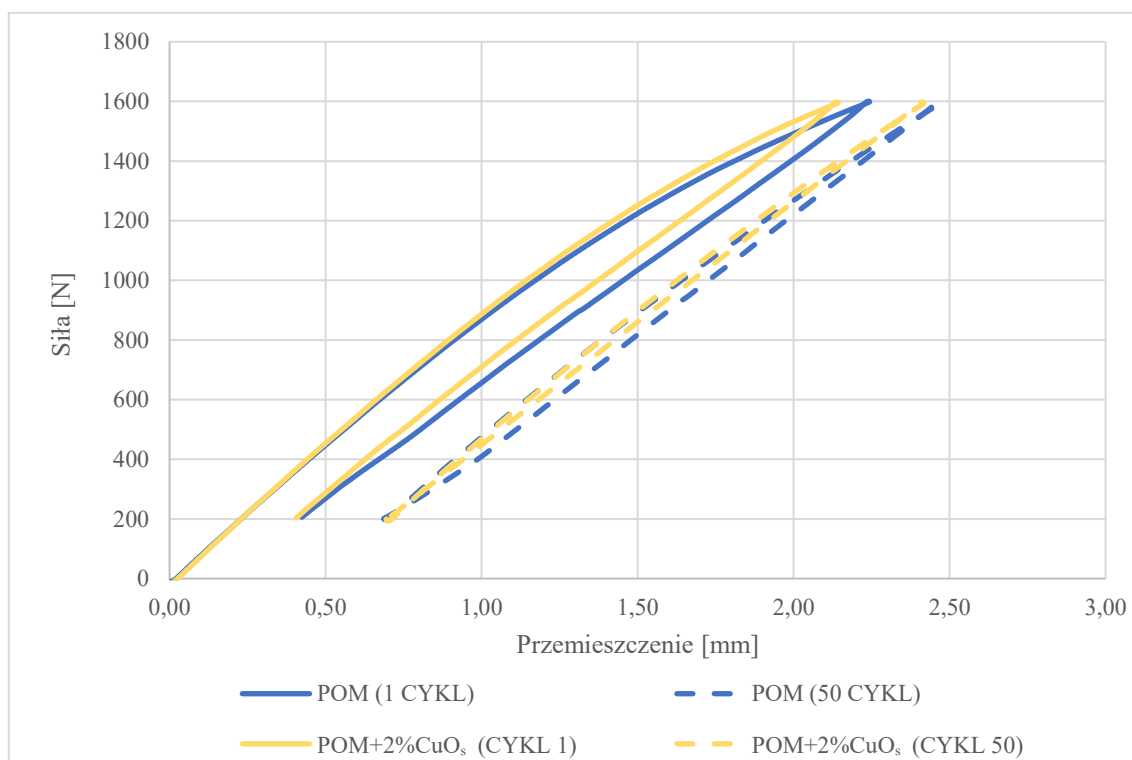
Rys. 7.8 Porównanie pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy mechanicznej badanych kompozytów: niebieski – POM (referencja); zielony - POM+2%Ag



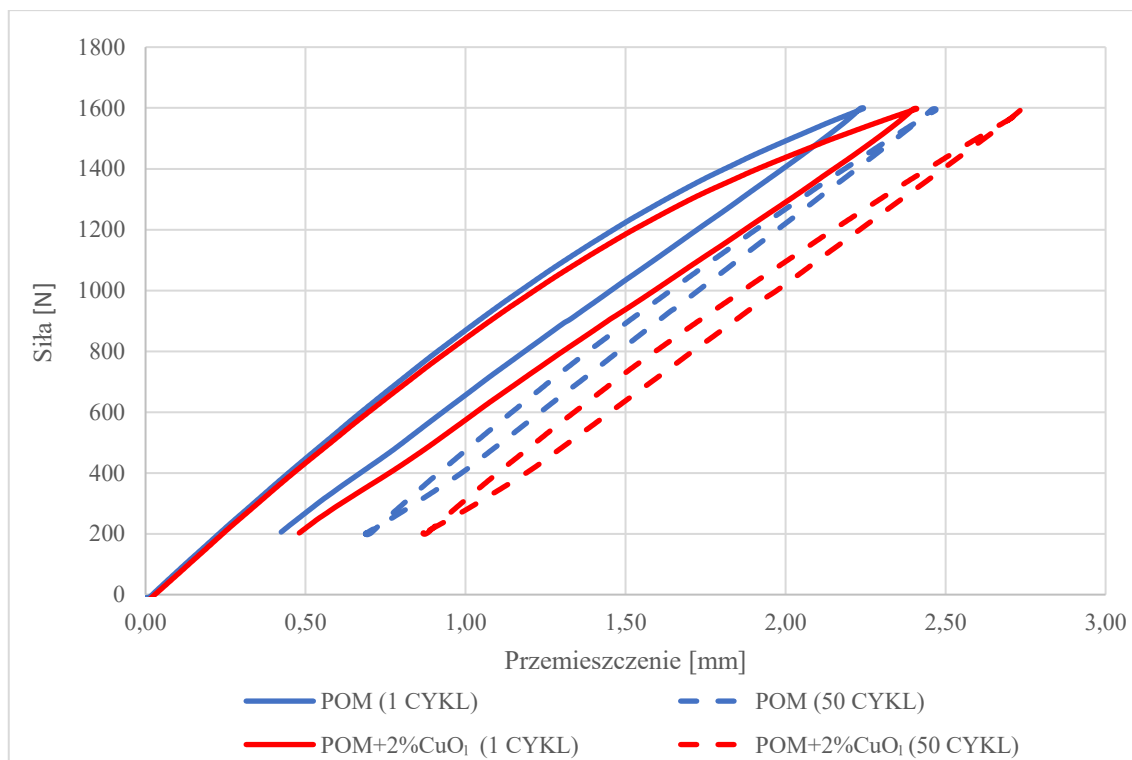
Rys. 7.9 Porównanie pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy mechanicznej badanych kompozytów: niebieski – POM (referencja); różowy – POM+2%ZnO



Rys. 7.10 Porównanie pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy mechanicznej badanych kompozytów: niebieski – POM (referencja); czarny – POM+2%TiO₂

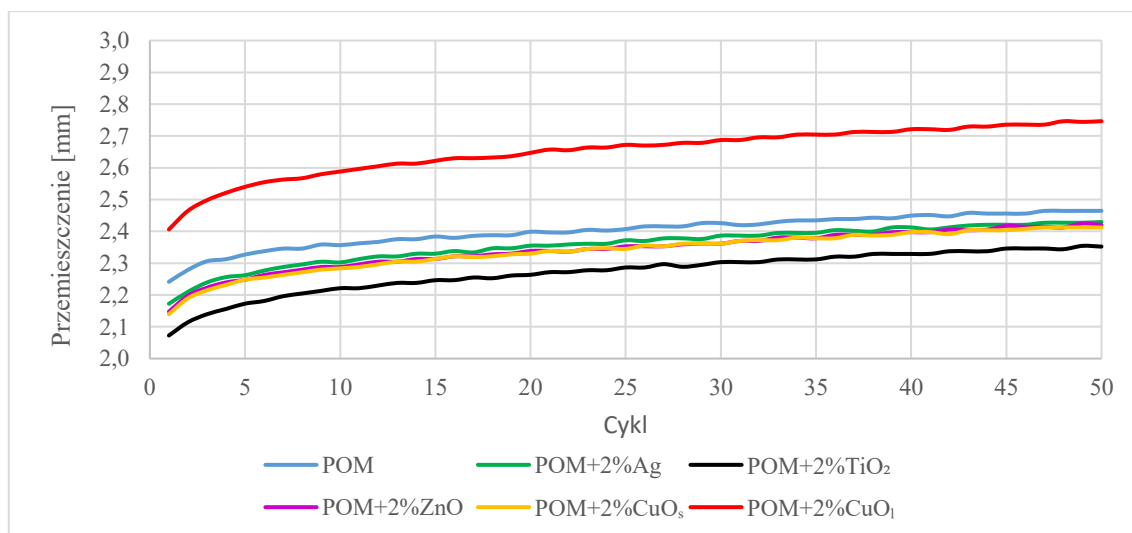


Rys. 7.11 Porównanie pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy mechanicznej badanych kompozytów: niebieski – POM (referencja); żółty – POM+2%CuO_x



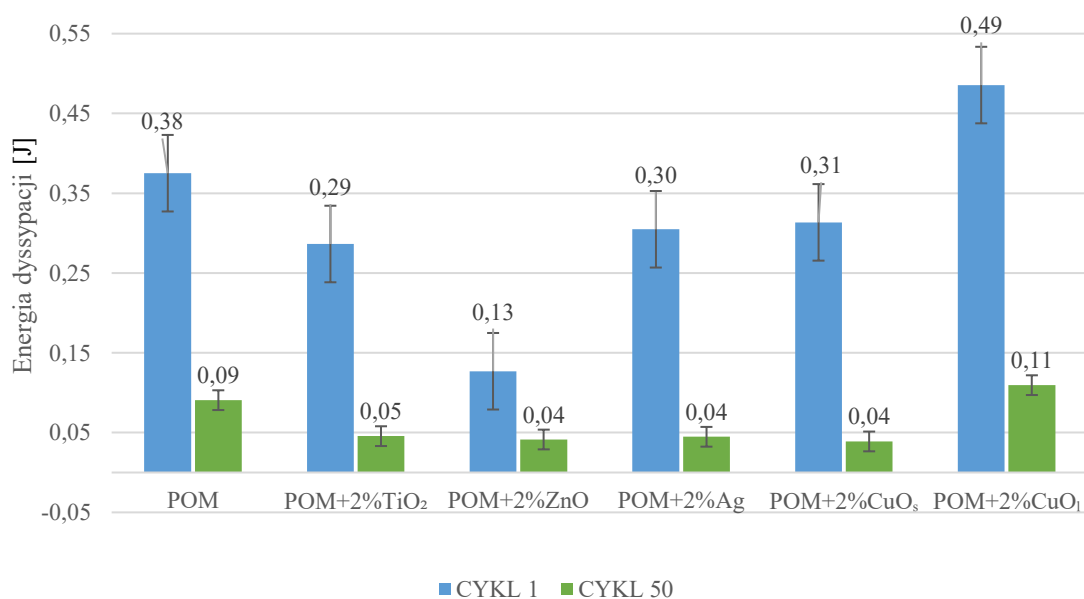
Rys. 7.12 Porównanie pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy mechanicznej badanych kompozytów: niebieski – POM (referencja); czerwony – POM+2%CuO₁

Dodatkowo, we wszystkich badanych próbkach wystąpiło pełzanie dynamiczne (rys. 7.13), największe dla materiału z dodatkiem tlenku miedzi (II) z większymi cząstkami.



Rys. 7.13 Pełzanie kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali: niebieski – POM (referencja); zielony - POM+2%Ag; różowy – POM+2%ZnO; czarny – POM+2%TiO₂; żółty – POM+2%CuO₃; czerwony – POM+2%CuO₁

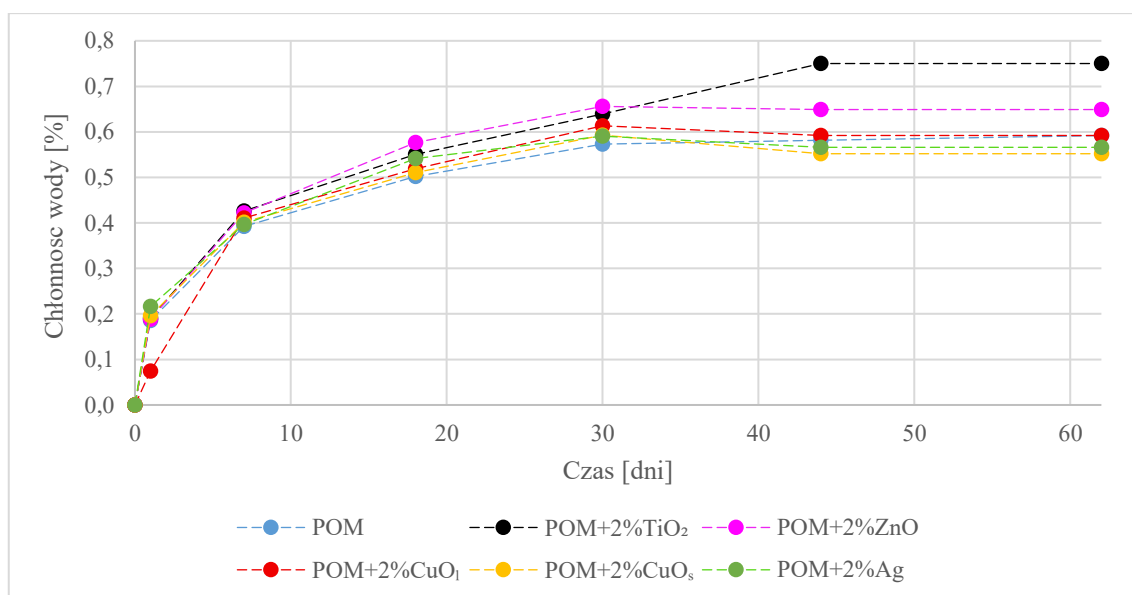
Cieszyński i Topoliński przedstawili związek pomiędzy wartością rozproszonej energii, a właściwościami mechanicznymi materiałów kompozytowych. Zależności te pozwalają ocenić poprawność procesu przetwarzania oraz przewidzieć właściwości użytkowe i długoterminowe. Różnicę wartości energii rozproszenia w pierwszych cyklach obciążenia można wykorzystać do oceny oddziaływań pomiędzy osnową, a zbrojeniem. Teoria ta zakłada, że krytyczne stany naprężenia występują w obszarach międzyfazowych. Pierwsze cykle obciążenia mogą powodować relaksację miejscowo maksymalnie obciążonych obszarów poprzez ich późniejsze pękanie, co objawia się w postaci pętli histerezy na skutek wykorzystania dostarczonej energii do procesu pęknięcia [130]. Rejestracja kilkudziesięciu pętli histerezy potwierdza to stwierdzenie, ponieważ jak już wspomniano, po kilku pierwszych cyklach obciążenia wartość wydzielanej energii malała, by ostatecznie się ustabilizować (rys. 7.14).



Rys. 7.14 Energia dyssypacji mechanicznej w pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali

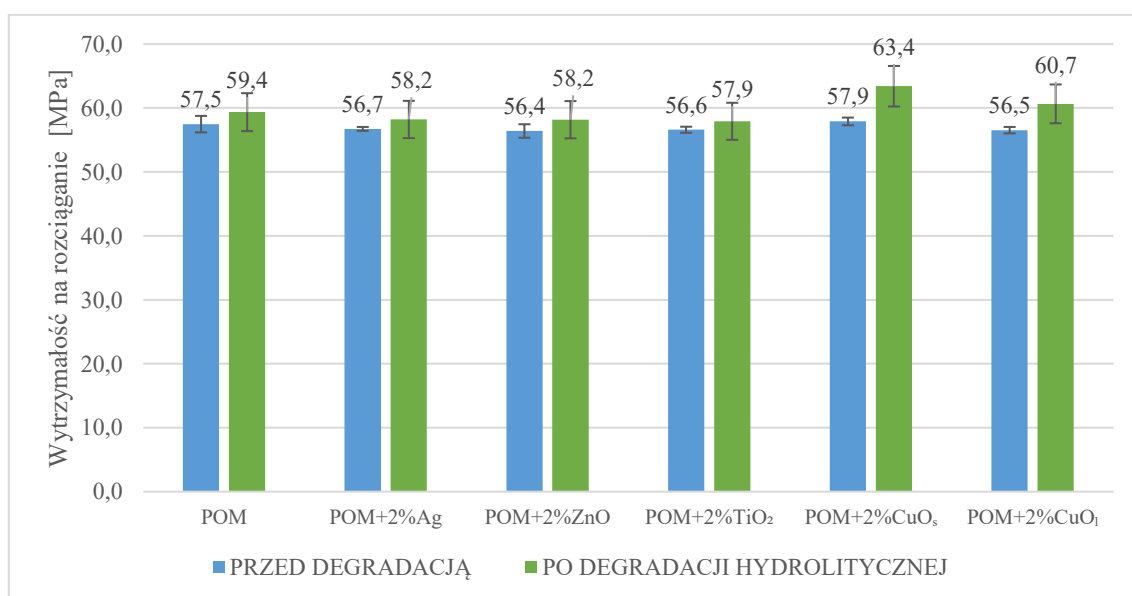
7.3.4. Degradacja hydrolityczna

Zaobserwowano wzrost chłonności wraz ze wzrostem czasu zanurzenia w wodzie, co przedstawiono na rysunku 7.15. Wodochłonność wszystkich kompozytów była na podobnym poziomie. Po 30 dniach moczenia nastąpił wzrost chłonności w przypadku materiałów modyfikowanych tlenkiem cynku oraz w większym stopniu w przypadku materiału modyfikowanego tlenkiem tytanu (IV). Chłonność ustabilizowała się po około 40 dniach testów. Uzyskane wyniki sugerują, że woda wnika w materiał, a połączenie dodatku z osnową polimerową jest umiarkowane. Wnikanie wody w materiały kompozytowe odbywa się poprzez jeden podstawowy mechanizm – dyfuzję. Mechanizm ten opiera się na bezpośredniej dyfuzji cząsteczek wody do matrycy i cząstek. Inne powszechne mechanizmy wchłaniania wilgoci przez materiały kompozytowe to kapilarność i transport przez mikropęknięcia. Każdy z nich aktywuje się dopiero po wystąpieniu określonego uszkodzenia kompozytów. Często to uszkodzenie, które zwiększa penetrację wilgoci poprzez aktywację tych dodatkowych mechanizmów, samo w sobie jest bezpośrednią konsekwencją narażenia na wilgoć w kompozycie. Mechanizm kapilarny obejmuje przepływ cząsteczek wody wzdłuż granicy faz modyfikator-matryca, a następnie dyfuzję z tej granicy faz do masy polimeru. Nie jest on aktywny, dopóki dodatek nie zostanie oddzielony od matrycy, często na skutek oddziaływania wody na powierzchnię styku. Transport wilgoci poprzez mikropęknięcia polega na przepływie wody i jej magazynowaniu w mikropęknięciach lub innych mikrouszkodzeniach wynikających z warunków środowiskowych lub pracy. Aktywację tych mechanizmów charakteryzuje zwiększenie zarówno szybkości, jak i maksymalnej zdolności wchłaniania wilgoci w sposób samoprzyspieszający [131 – 133].

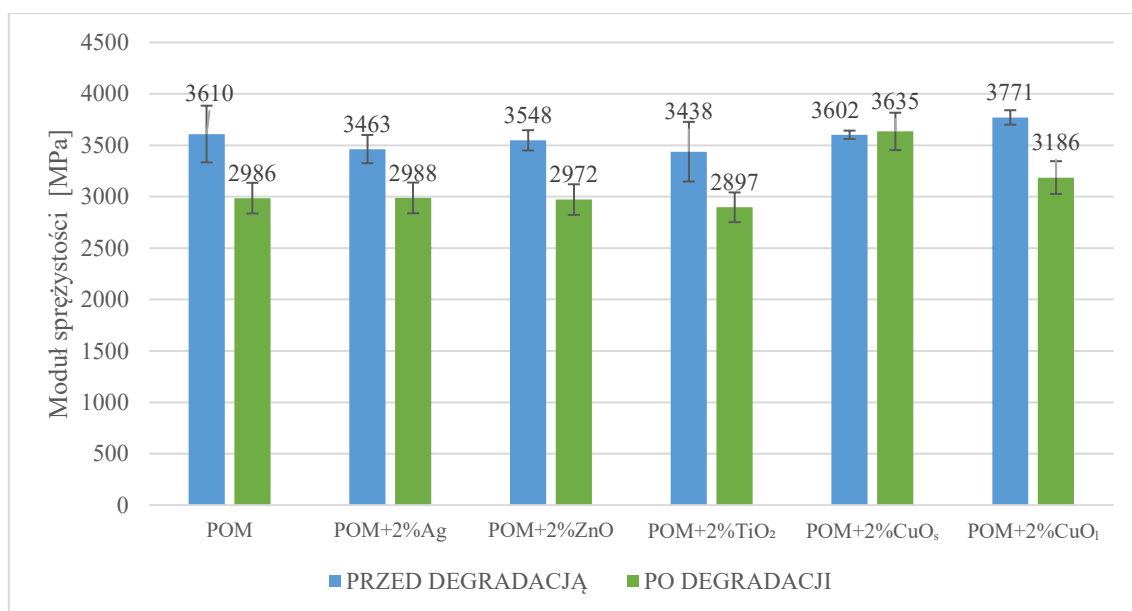


Rys. 7.15 Chłonność wody badanych kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali: niebieski – POM (referencja); zielony - POM+2%Ag; różowy – POM+2%ZnO; czarny – POM+2%TiO₂; żółty – POM+2%CuO₃; czerwony – POM+2%CuO₁

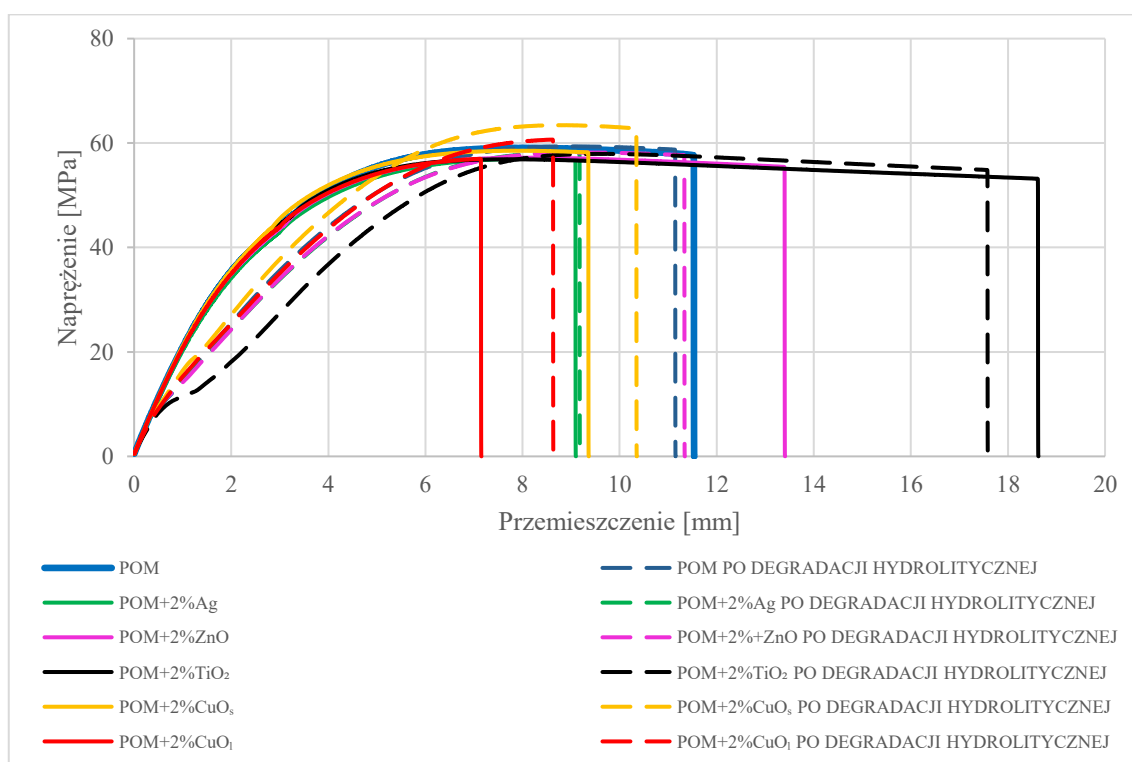
W celu oceny zmian w materiałach powtórzono badania wytrzymałościowe po procesie degradacji hydrolitycznej. Wyniki przedstawiono na rysunkach 7.16 – 7.18. Dla wszystkich badanych kompozytów wytrzymałość na rozciąganie wzrosła o kilka procent, natomiast moduł sprężystości oraz odkształcenie przy zerwaniu uległy zmniejszeniu.



Rys. 7.16 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali przed oraz po degradacji hydrolitycznej



Rys. 7.17 Moduł sprężystości kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali przed oraz po degradacji hydrolitycznej



Rys. 7.18 Przykładowe krzywe rozciągania kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali przed oraz po degradacji hydrolitycznej: niebieski – POM (referencja); zielony - POM+2%Ag; różowy – POM+2%ZnO; czarny – POM+2%TiO₂; żółty – POM+2%CuO₂; czerwony – POM+2%CuO₁

Wpływ degradacji hydrolitycznej na właściwości kompozytów można scharakteryzować kilkoma mechanizmami. W przypadku polimerów obserwuje się uplastycznienie materiału związane z wnikaniem wody w materiał. Osłabienie efektu wzmocnienia może być oznaką zachodzącej na powierzchni fazy reakcji chemicznej, która rozrywa wiązania pomiędzy osnową a zbrojeniem. Efekt ten można również tłumaczyć tworzeniem się warstwy wody wzdłuż dodatków, które zmniejsza tarcie pomiędzy składnikami, a tym samym powoduje uplastycznienie materiału. Ponadto, migracja wody do tworzywa powoduje pęcznienie powierzchni czołowej materiału, wprowadzając naprężenia rozciągające, które mogą powodować mikropęknięcia. Nasiąkanie wodą i związane z tym pęcznienie modyfikatorów nie zawsze skutkuje pogorszeniem właściwości wytrzymałościowych.

7.3.5. Analiza termiczna

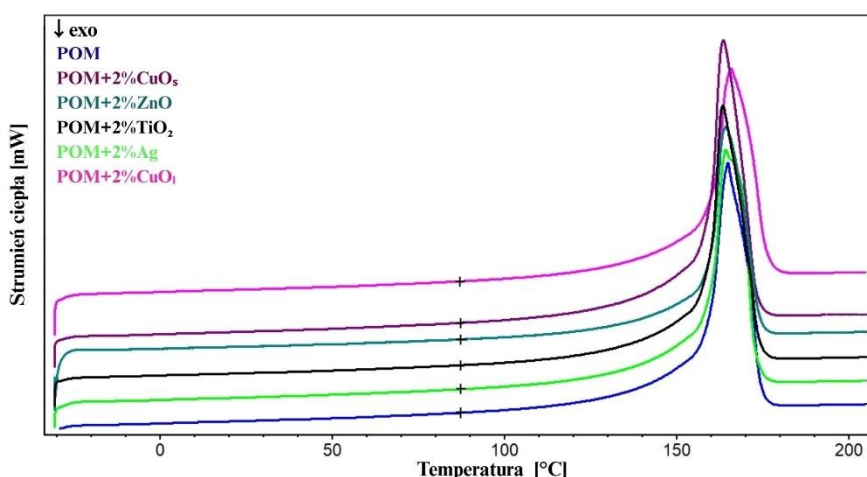
Badania kolorymetryczne DSC pozwoliły na wyznaczenie stopnia krystaliczności (X_c) oraz charakterystycznych temperatur: topnienia (T_m), krystalizacji (T_c). Wartości zostały wymienione w tabeli 7.7. Rysunki 7.19 – 7.20 ilustrują wykresy kalorymetryczne uzyskane podczas ogrzewania i chłodzenia próbek w drugim cyklu, po wyeliminowaniu wpływu wcześniejszej historii termicznej związanej z ich wytwarzaniem. Zarejestrowane dane odzwierciedlają zmiany, które zachodzą w kompozytach w wyniku procesów endo- i egzotermicznych.

Tabela 7.7 Temperatury charakterystyczne oraz stopień krystaliczności kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali

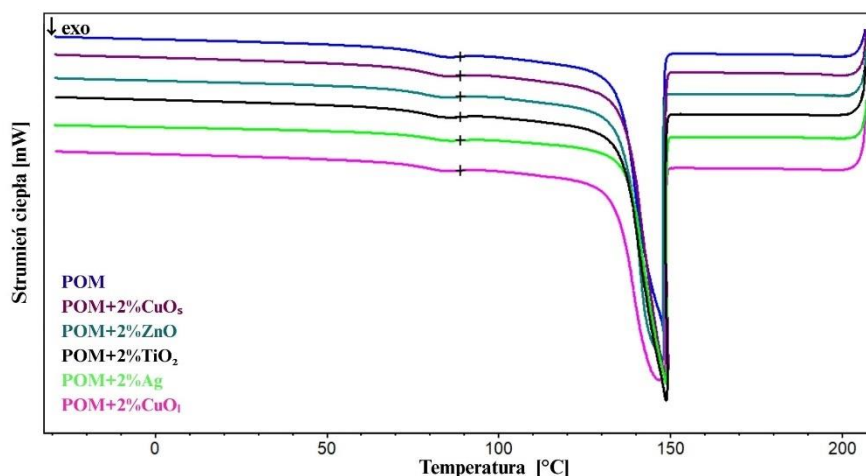
Próbka	Temp. krystalizacji T_c [°C]	Temp. topnienia T_m [°C]	Stopień krystaliczności X_c [%]
POM	$148,2 \pm 0,1$	$164,7 \pm 0,2$	$61,2 \pm 1,2$
POM+2%Ag	$148,7 \pm 0,3$	$164,1 \pm 0,1$	$59,3 \pm 1,1$
POM+2%ZnO	$147,7 \pm 0,4$	$164,2 \pm 0,3$	$50,3 \pm 1,5$
POM+2%TiO ₂	$148,7 \pm 0,1$	$163,2 \pm 0,2$	$60,3 \pm 0,7$
POM+2%CuO _s	$148,8 \pm 0,1$	$163,3 \pm 0,5$	$64,8 \pm 0,5$
POM+2%CuO _l	$146, \pm 0,2$	$165,7 \pm 0,3$	$56,4 \pm 0,8$

Na rysunku 7.19 zostały zobrazowane piki endotermiczne, które odpowiadają topnieniu materiału. Odnotowano temperaturę topnienia $164,7^{\circ}\text{C}$ dla materiału niemodyfikowanego. W większości przypadków dodatek 2% wag. metali i tlenów metali obniżył tę wartość o od $0,6$ do $1,5^{\circ}\text{C}$. W jednym przypadku, dla próbki POM+2%CuO_l, odnotowano wzrost temperatury o 1°C .

Stopień krystaliczności wytworzonych kompozytów w większości spadł pod dodaniu 2% wag. modyfikatora. Jedyny przypadek, gdzie zaobserwowano delikatny wzrost to próbka POM+2%CuO_s gdzie obecność bardzo drobnych nanocząstek tlenku miedzi (II) zwiększył zarodkowanie. Krystaliczność ma kluczowy wpływ na właściwości polimerów. Materiał o wyższym stopniu krystaliczności cechuje się zwiększoną wytrzymałością oraz sztywnością, ale i wyższą kruchością. Zawartość fazy krystalicznej w dużym stopniu zależy od jego struktury chemicznej, obecności zanieczyszczeń, które przyspieszają proces zarodkowania, warunków chłodzenia podczas przetwarzania oraz wszelkich procesów obróbczych związanych z temperaturą. Analiza wyników kalorymetrii różnicowej wykazała, że obecność zastosowanych modyfikatorów nie wpłynęła w istotny sposób na temperaturę krystalizacji. We wszystkich przypadkach różnice w T_c nie przekraczały $1,6^{\circ}\text{C}$.



Rys. 7.19 Zestawienie krzywych kalorymetrycznych uzyskanych podczas nagrzewania kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali: niebieski – POM (referencja); fioletowy – POM+2%CuO_s; turkusowy – POM+2%ZnO; czarny – POM+2%TiO₂; jasnozielony – POM+2%Ag; różowy – POM+CuO_l



Rys. 7.20 Zestawienie krzywych kalorymetrycznych uzyskanych podczas chłodzenia kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali: niebieski – POM (referencja); fioletowy – POM+2%CuO_s; turkusowy – POM+2%ZnO; czarny – POM+2%TiO₂; jasnozielony – POM+2%Ag; różowy – POM+CuO_l

7.3.6. Podsumowanie

W niniejszym podrozdziale opisano badania właściwości kompozytów na osnowie polioksymetylenu z udziałem antybakteryjnych metali i tlenków metali, takich jak: srebro, tlenek tytanu (IV), tlenek cynku i tlenek miedzi (II) o różnych rozmiarach cząstek. Wytworzone materiały kompozytowe zostały przetestowane pod kątem właściwości antybakteryjnych. Celem niniejszego badania było sprawdzenie najczęściej stosowanych dodatków przeciwdrobnoustrojowych wykazujących najwyższą aktywność antybakteryjną. Przeprowadzone badania wykazały, że spośród zastosowanych dodatków najwyższą aktywność biobójczą charakteryzował się tlenek tytanu (IV), osiągając 100% skuteczności wobec *Escherichia coli* ATCC 8739 oraz około 96% wobec *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. Pozostałe modyfikatory wykazywały znacznie niższą efektywność, na poziomie około 30% w odniesieniu do *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

Wyniki testów wytrzymałościowych kompozytów wykazały nieznaczne pogorszenie właściwości mechanicznych w stosunku do materiału bazowego. Dodatek 2% wag. cząstek nie wpłynął też istotnie na temperatury charakterystyczne i stopień

krystaliczności, co jest pozytywnym efektem, gdyż pozwala na uzyskanie antybakteryjności z zachowaniem właściwości mechanicznych zbliżonych do niemodyfikowanego polioksymetylenu. Jediną istotną właściwością, która uległa pogorszeniu jest odporność na uderzenia dynamiczne, nad którą były prowadzone badania na kolejnym etapie pracy (co opisano w podrozdziale 7.4). Testowano również wpływ degradacji hydrolitycznej na kompozyty. Zaobserwowano wzrost odporności na rozciąganie oraz pogorszenie modułu sprężystości i odkształcenia przy zerwaniu. Przedstawione w tym podrozdziale rezultaty analiz kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali są przedmiotem publikacji [134].

Badania wskazują na duży potencjał dodawania nanocząstek tlenku tytanu (IV) do matrycy polioksymetylenowej, zapewniając doskonałe właściwości antybakteryjne przy nieznacznym pogorszeniu właściwości wytrzymałościowych. Wskazany kompozyt POM+2%TiO₂ wytypowano do dalszych badań celem wprowadzenia kolejnych modyfikacji zgodnie z przedstawionym tematem pracy doktorskiej.

7.4. Kompozyty na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni

Drugim etapem badań był dobór modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni, które dozowano do wytypowanego na podstawie wcześniejszych badań antybakteryjnego kompozytu POM+2%TiO₂ (ze względu na przejrzystość opisów próbek na kolejnych etapach badań zmieniono opis próbki na PT, co stosowano konsekwentnie do końca niniejszej pracy). Zdecydowano się na zastosowanie silikonowego modyfikatora MULTIBASE™ MB50-011 (DuPont) w ilościach 10% i 20% wag., dwóch rodzajów włókien aramidowych, do których w celu poprawy kompatybilności z matrycą dodano SCONA TSPOE 1002 GBLL BYK (Additives and Instruments) oraz opracowano kompozyty na osnowie polioksymetylenu o podwyższonej udarności (Hostaform C2521) z dodatkiem tlenku tytanu (IV). Rezultaty badań opisano szczegółowo w kolejnych podrozdziałach.

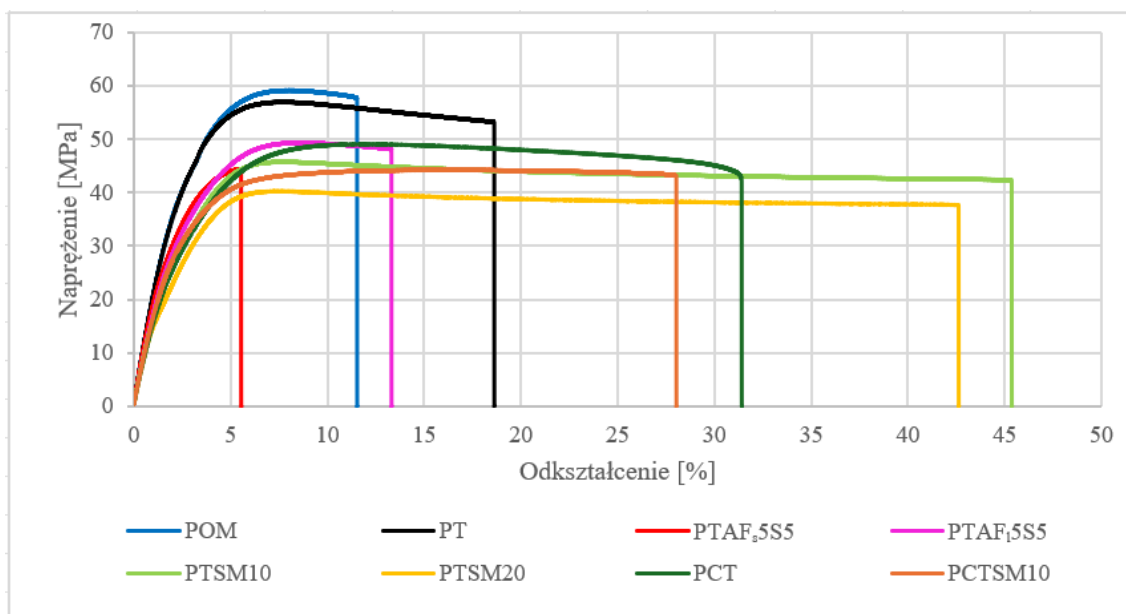
7.4.1 Właściwości fizykomechaniczne

Analizując wyniki przedstawione w tabeli 7.8, można zaobserwować, że zarówno dodatek silikonu, włókien aramidowych i kompatybilizatora powodują nieznaczny spadek gęstości próbek. Odnotowano obniżenie wytrzymałości próbek z dodatkiem modyfikatorów na bazie silikonu i włókien aramidowych. Kompozyty z 20% wag. MULTIBASE™ MB50-011 miały najniższą odporność na rozciąganie i moduł sprężystości o kolejno 28% i 23% względem próbki referencyjnej PT (29% i 27% względem niemodyfikowanego materiału). Dodanie 5% wag. włókien aramidowych również w znacznym stopniu pogorszyło wytrzymałość na rozciąganie. Z kolei w przypadku modułu Younga, dodatek krótkich włókien aramidowych zwiększył go o około 571 MPa, a dodatek długich włókien spowodował redukcję wartości o 631 MPa względem referencyjnego kompozytu z dodatkiem 2% wag. tlenku tytanu (IV). Spośród nowo wytworzonych kompozytów największą wytrzymałość na rozciąganie uzyskał kompozyt z na osnowie polioksymetylenu Hostaform C2521.

Tabela 7.8 Właściwości fizyko mechaniczne kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni

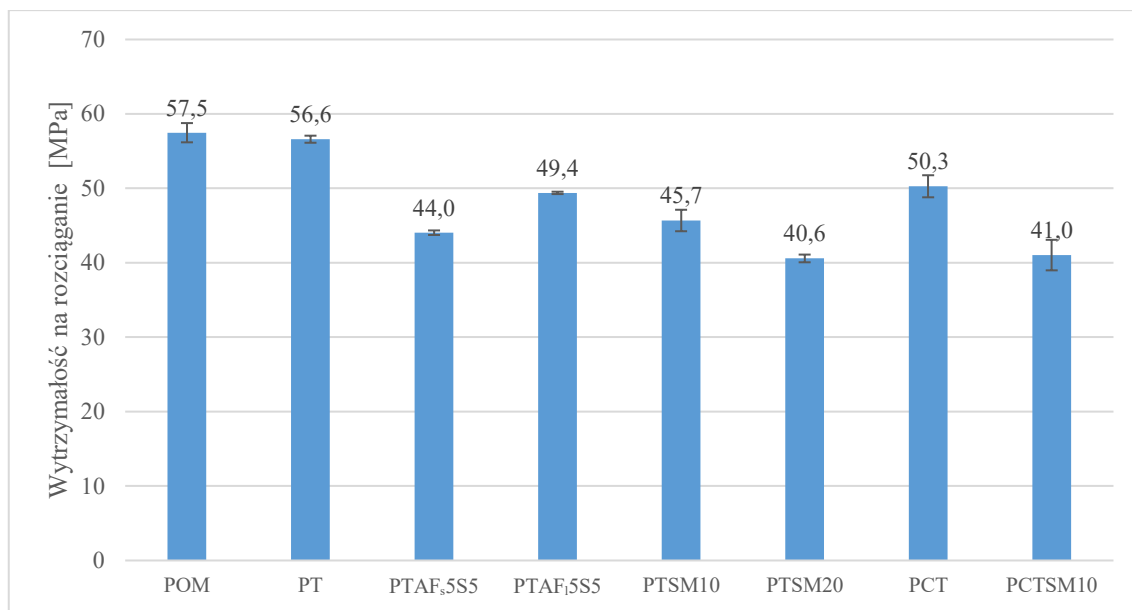
Próbka	Gęstość [g/cm ³]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Moduł Younga E [MPa]	Odształcenie		
				przy maksymalnej wytrzymałości [%]	Wytrzymałość na zginanie σ_m [MPa]	Moduł przy zginaniu E [MPa]
POM	1,392	57,5 ± 1,3	3610 ± 276	8,0 ± 0,2	90,3 ± 4,5	2515 ± 126
PT	1,411	56,6 ± 0,5	3438 ± 290	8,2 ± 0,2	86,3 ± 1,6	2432 ± 146
PTAF ₅ SS5	1,389	44,0 ± 0,3	4009 ± 307	4,5 ± 0,5	61,4 ± 1,3	2115 ± 66
PTAF ₇ SS5	1,371	49,4 ± 0,2	2807 ± 22	6,6 ± 0,3	61,5 ± 0,8	1958 ± 64
PTSM10	1,382	45,7 ± 1,4	2807 ± 2	7,2 ± 1	64,2 ± 2,2	1924 ± 78
PTSM20	1,365	40,6 ± 0,5	2642 ± 45	5,4 ± 0,2	55,1 ± 1,5	1664 ± 49
PCT	1,411	50,3 ± 1,5	2866 ± 150	9,6 ± 0,1	62,0 ± 1,8	2016 ± 82
PCTSM10	1,325	43 ± 1	2683 ± 126	15,5 ± 1	64,6 ± 4,8	1820 ± 215

Na rysunku 7.21 można zaobserwować wyraźną tendencję, że materiały z dodatkiem włókien aramidowych charakteryzują się zwiększoną sztywnością, podczas gdy wprowadzenie dodatków w postaci silikonu o wysokiej masie cząsteczkowej zwiększyło wartość odkształcenia do około 45%.

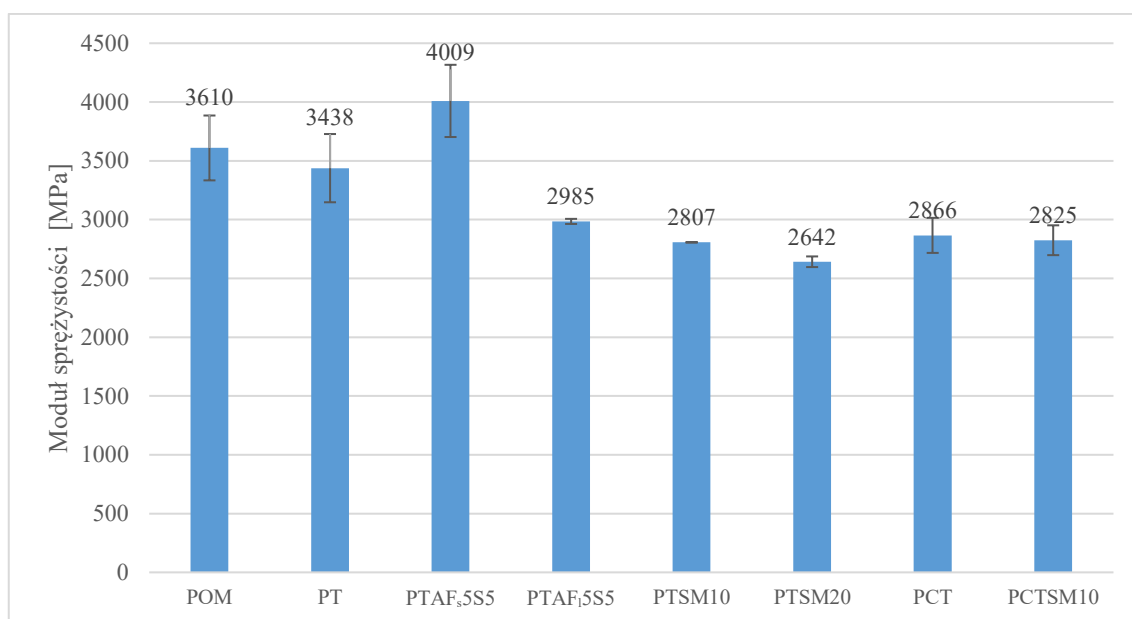


Rys. 7.21 Przykładowe krzywe rozciągania kompozytów na osnowie polioksymetyleny z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); czerwony – PTAF₅SS5; różowy – PTAF₅SS5; jasnozielony – PTSM10; żółty – PTSM20; ciemnozielony – PCT; pomarańczowy – PCTSM10

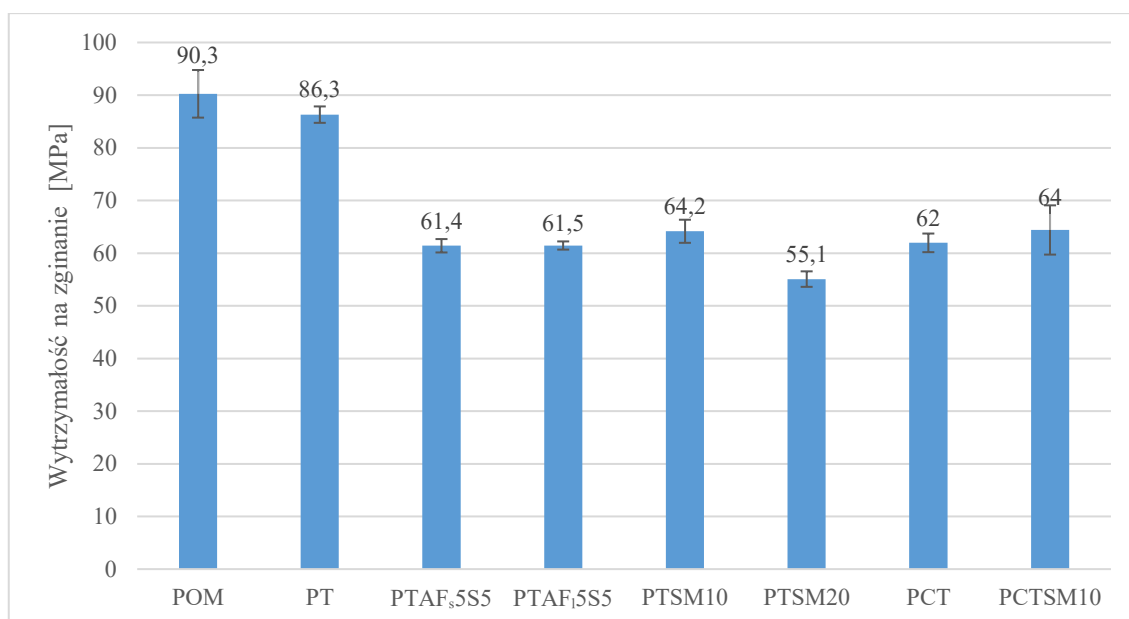
Wszystkie kompozyty z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni wykazywały spadek wytrzymałości na zginanie o około 30 – 40%, a modułu zginania o około 40 – 50%. W celu lepszej wizualizacji zmierzonych parametrów wyniki przedstawiono również w postaci wykresów słupkowych znajdujących się na rysunkach 7.22 – 7.25.



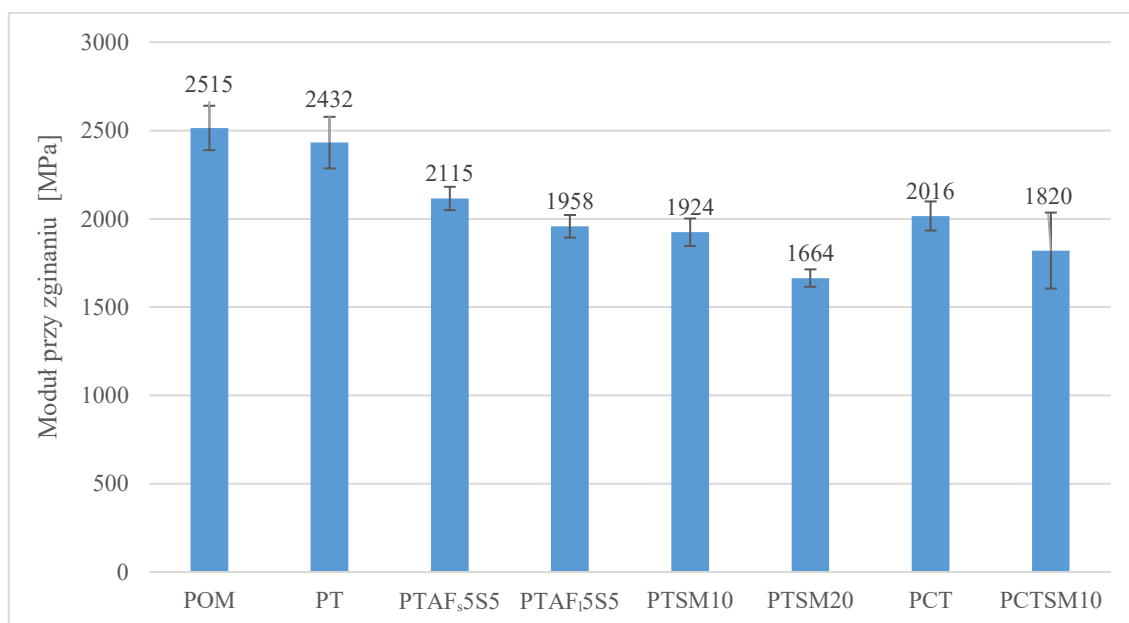
Rys. 7.22 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów na osnwie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni



Rys. 7.23 Moduł sprężystości kompozytów na osnwie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni

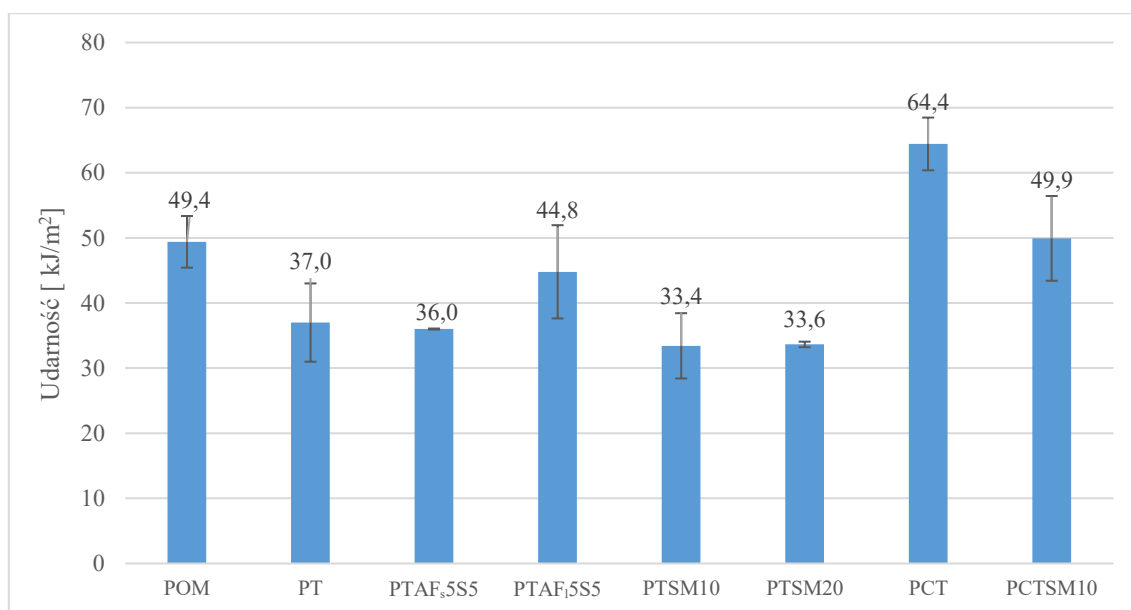


Rys. 7.24 Wytrzymałość na zginanie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni



Rys. 7.25 Moduł przy zginaniu kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni

Rezultaty badań udarności metodą Charpy`ego zostały przedstawione na rysunku 7.26. Zastosowanie modyfikatorów silikonowych doprowadziło do spadku udarności wraz ze wzrostem ilości dodatku. Pogorszenie odporności na uderzenia dynamiczne może być spowodowane niekompatybilnością matrycy POM z modyfikatorami silikonowymi lub może być przypisane aglomeracji dodatków. Dodatkowo, struktura molekularna polioksymetylenu ma tendencję do powodowania słabej adhezji międzyfazowej między matrycą POM, a fazami elastomerowymi [84, 135]. W przypadku kompozytów z dodatkiem włókien aramidowych można zaobserwować, iż dla włókien krótkich udarność nieznacznie spadła, natomiast dla włókien długich wzrosła o około 21% względem próbki referencyjnej PT. Zjawisko to pokazuje, jak ważny jest właściwy dobór włókien aramidowych. Niektóre włókna mają tendencję do aglomeracji lub, ze względu na ich powierzchnię, występuje problem kompatybilności włókna z matrycą polimerową, co może prowadzić do pogorszenia właściwości mechanicznych [70].

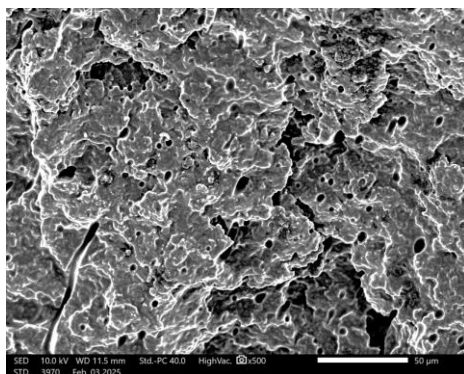


Rys. 7.26 Udarność Charpy`ego kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni

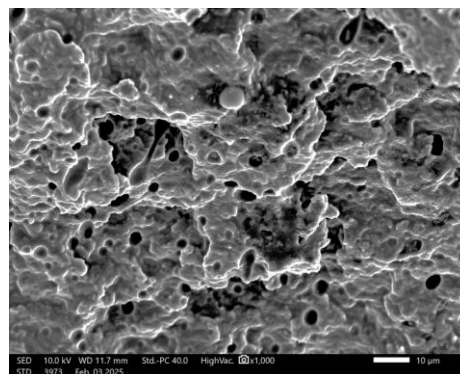
7.4.2. Mikrofotografie SEM

Na rysunkach 7.27 – 7.34 przedstawiono zdjęcia przełomów uzyskanych po próbie rozciągania wykonane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). W kompozytach z dodatkiem silikonu, tj. PTSM10, PTSM20, PCTSM10 występuje zauważalny defekt w postaci porów, który może być spowodowany niekompatybilnością matrycy polimerowej z fazą elastomerową [81, 84, 135]. Ilość i wielkość porów wzrasta wraz z zawartością dodatku Dow Corning MB40-006. Obserwacja może tłumaczyć opisane w podrozdziale 7.4.1 spadki wytrzymałości mechanicznej. Obrazy SEM wykazały różnice w strukturze włókien aramidowych zastosowanych w próbkach PTAF_s5S5 i PTAF_l5S5. Pierwsze z nich są bardzo gładkie i pomimo zastosowania 5% wag. kompatybilizatora, istnieje problem związany z oddzieleniem włókien od matrycy. Można zauważyć specyficzne otwory spowodowane wyrwaniem włókien, co osłabia właściwości mechaniczne kompozytu [74]. Z kolei w przypadku próbek PTAF_l5S5 włókna mają bardziej chropowatą strukturę co wraz z dodaniem kompatybilizatora przyczyniło się do wyeliminowania tego problemu i przełożyło się na poprawę udurowienia [75 – 77]. W przypadku próbki PTC nie występują zauważalne defekty związane z brakiem homogenizacji lub aglomeracji domieszkowanych dodatków.

A)

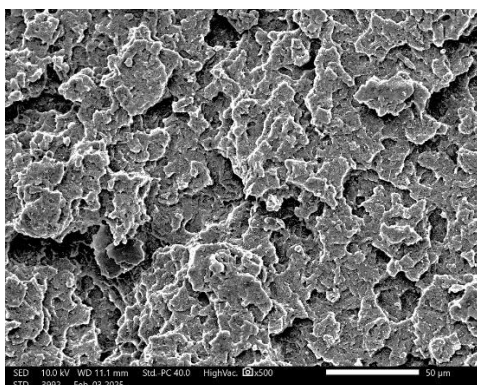


B)

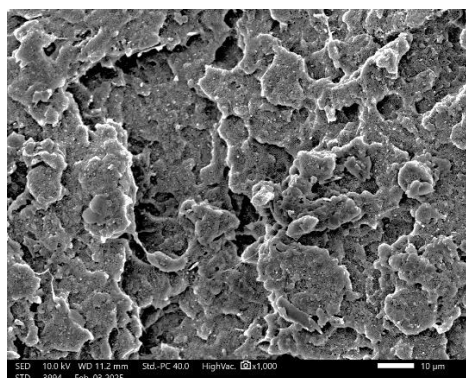


Rys. 7.27 Zdjęcia SEM polioksymetylenu Tarnoform 500 CE przy powiększeniu 500x (A) oraz 1000x (B)

A)

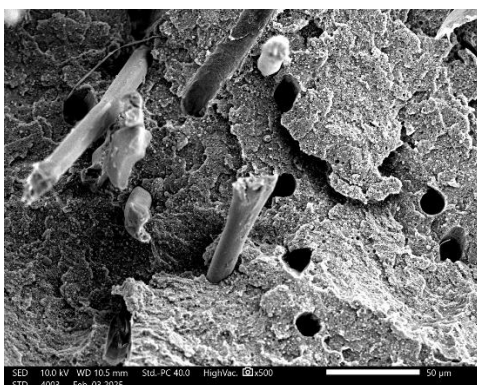


B)

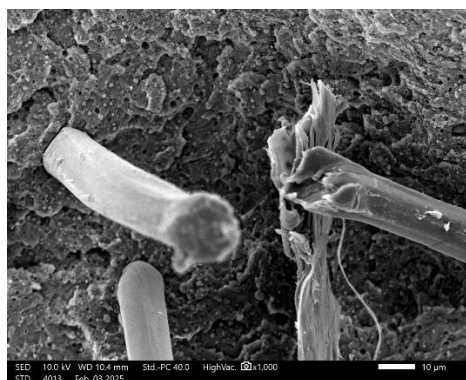


Rys. 7.28 Zdjęcia SEM kompozytu na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) przy powiększeniu 500x (A) oraz 1000x (B)

A)

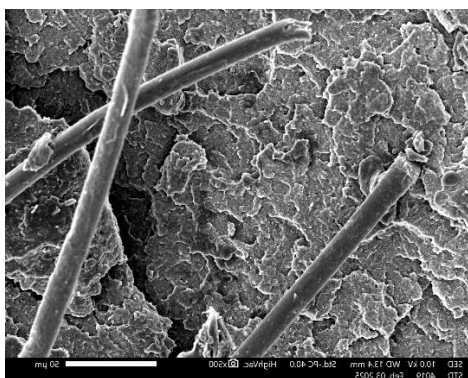


B)

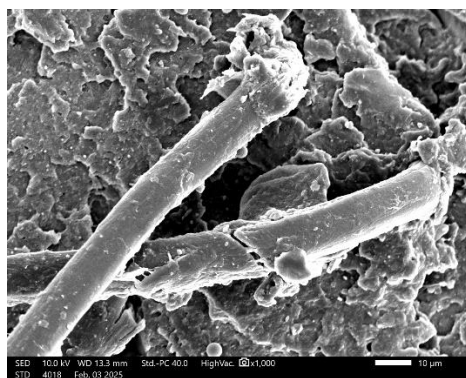


Rys. 7.29 Zdjęcia SEM kompozytu na osnowie polioksymetyleny z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i 5% wag. włókien aramidowych o długości 1 mm wraz z kompatybilizatorem przy powiększeniu 500x (A) oraz 1000x (B)

A)

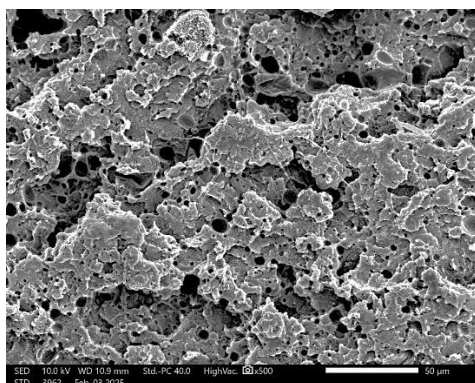


B)

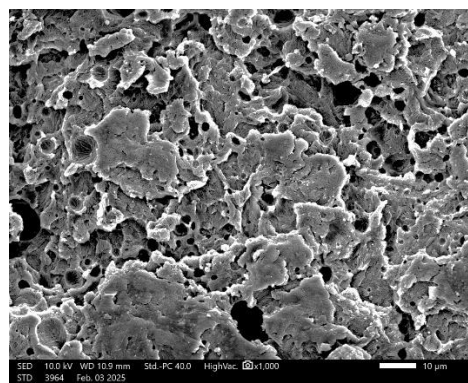


Rys. 7.30 Zdjęcia SEM kompozytu na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i 5% wag. włókien aramidowych o długości 3 mm wraz z kompatybilizatorem przy powiększeniu 500x (A) oraz 1000x (B)

A)

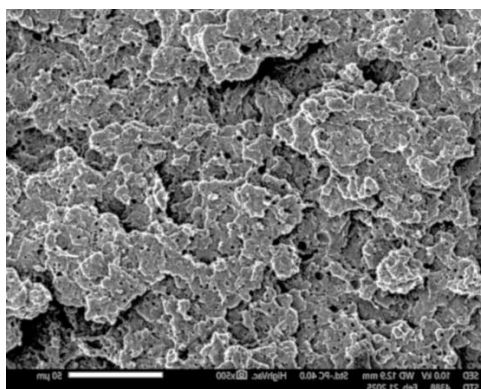


B)

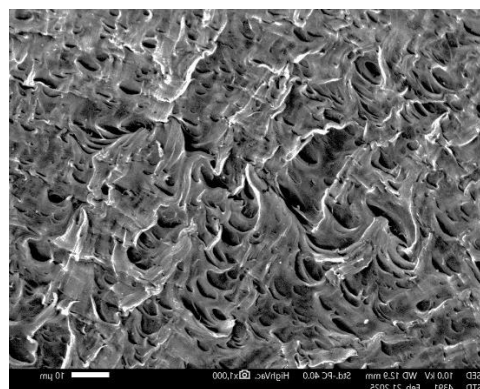


Rys. 7.31 Zdjęcia SEM kompozytu na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i 10% wag. Dow Corning MB40-006 przy powiększeniu 500x (A) oraz 1000x (B)

A)

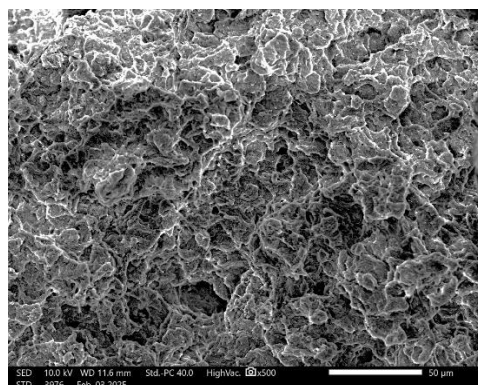


B)

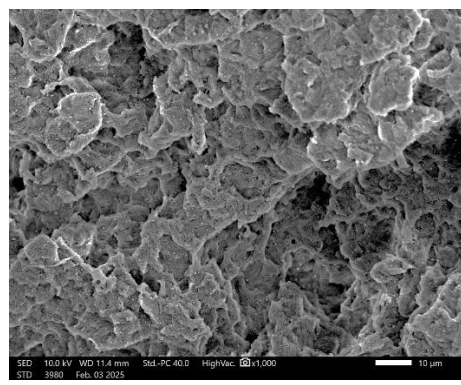


Rys. 7.32 Zdjęcia SEM kompozytu na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i 20% wag. Dow Corning MB40-006 przy powiększeniu 500x (A) oraz 1000x (B)

A)

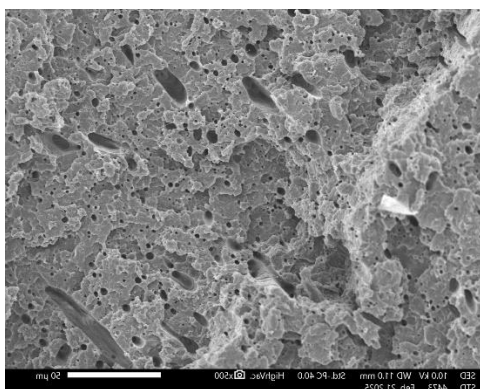


B)

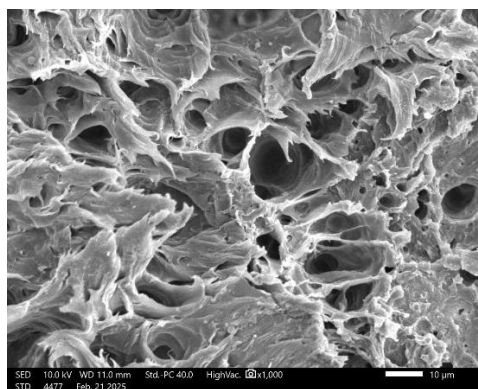


Rys. 7.33 Zdjęcia SEM kompozytu na osnowie polioksymetylenu o podwyższonej udarności z dodatkiem tlenku tytanu (IV) przy powiększeniu 500x (A) oraz 1000x (B)

A)



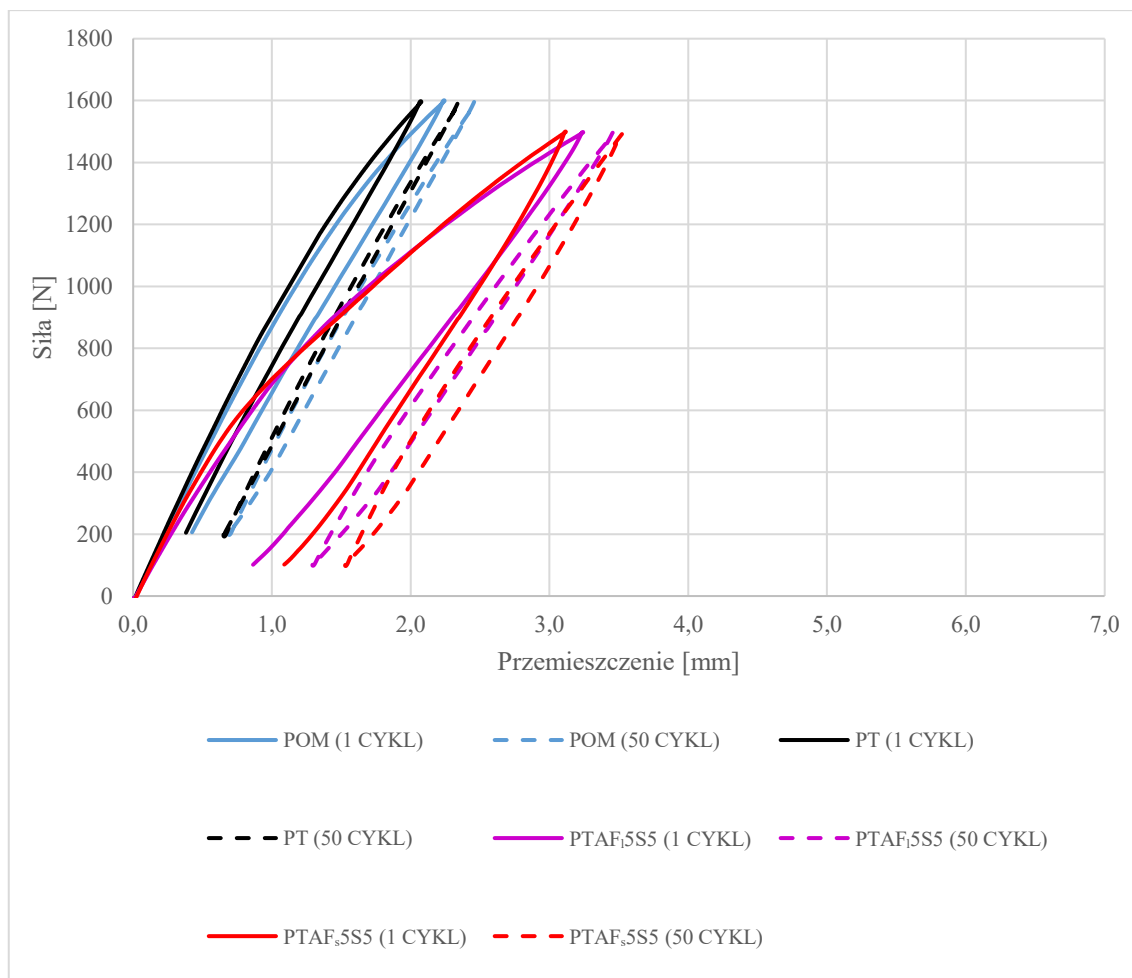
B)



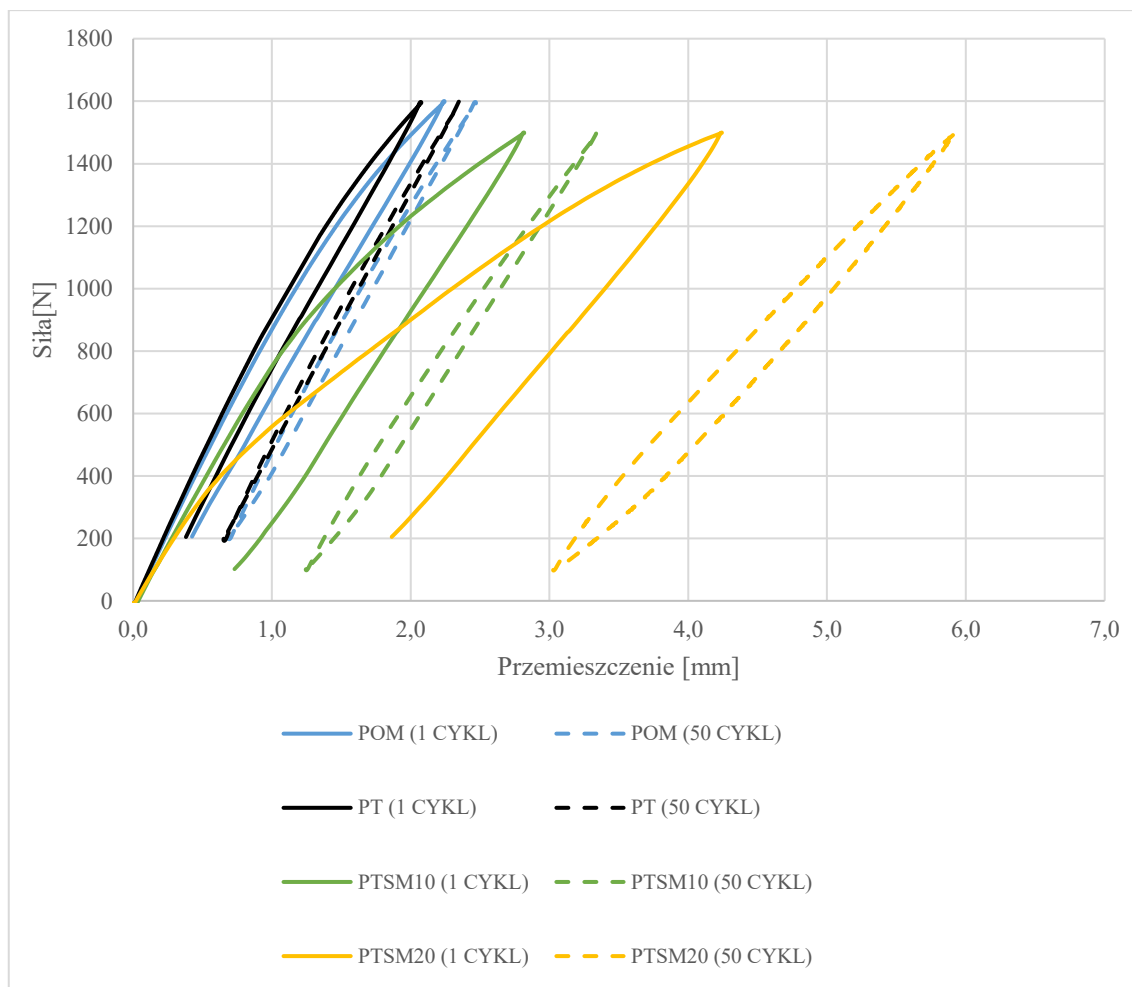
Rys. 7.34 Zdjęcia SEM kompozytu na osnowie polioksymetylenu o podwyższonej udarności z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i 10% wag. Dow Corning MB40-006 przy powiększeniu 500x (A) oraz 1000x (B)

7.4.3. Pętle histerezy mechanicznej

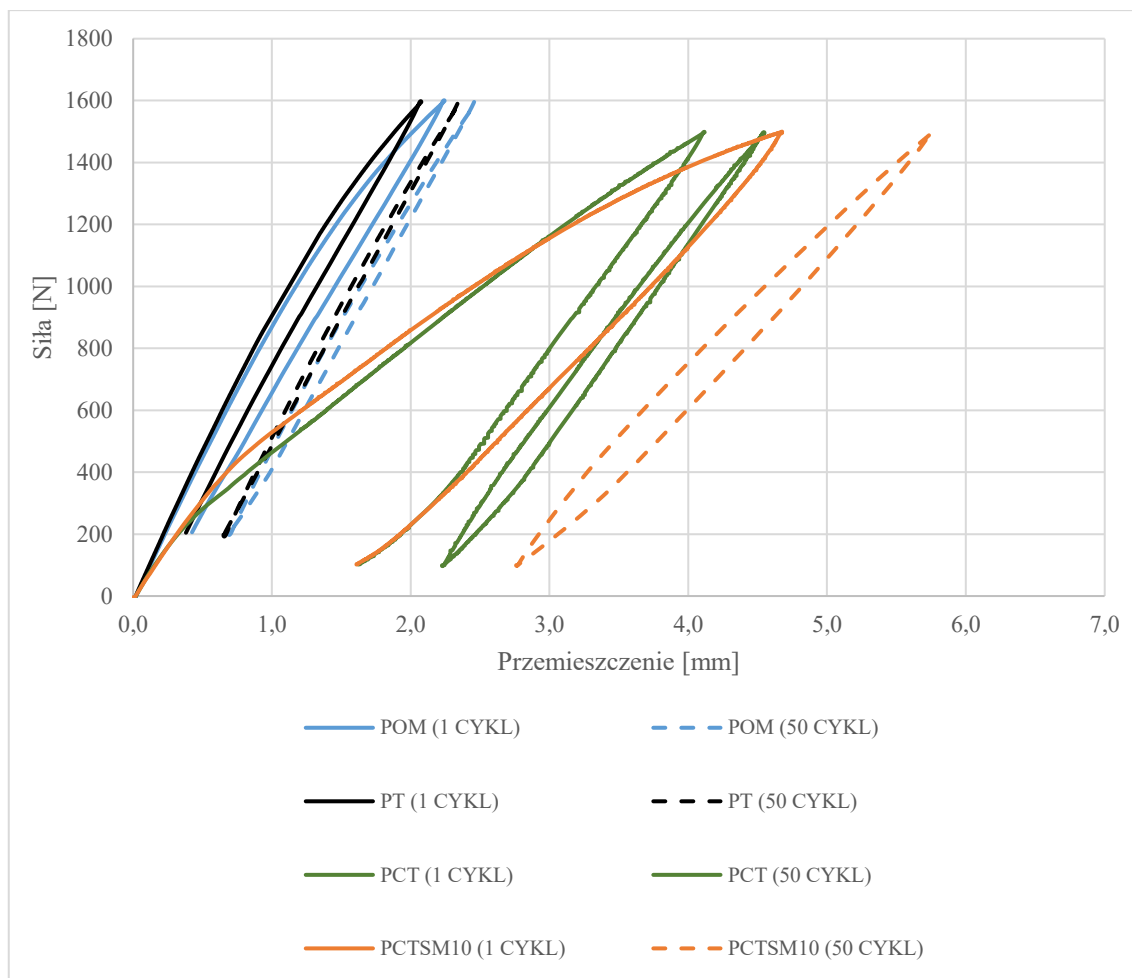
Rysunki od 7.35 – 7.37 przedstawiają efekty rozpraszania energii obserwowane podczas pierwszych i pięćdziesiątych pętli histerezy mechanicznej. Analiza wyników wykazała, że dodatek modyfikatorów na bazie silikonu zmniejsza sztywność i zwiększa zdolność rozpraszania energii. Im więcej dodatku znajduje się w kompozycie, tym bardziej zauważalna jest ta zależność. Kompozyty z dodatkiem włókien aramidowych mają również niższą sztywność niż referencyjny kompozyt przeciwdrobnoustrojowy PT. Może to być spowodowane zawartością 5% wag. kompatybilizatora i odrywaniem się mikrocząstek oraz siłą tarcia między nimi, a matrycą.



Rys. 7.35 Porównanie pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy mechanicznej badanych kompozytów: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); różowy – PTAF₅SS; czerwony – PTAF₅SS

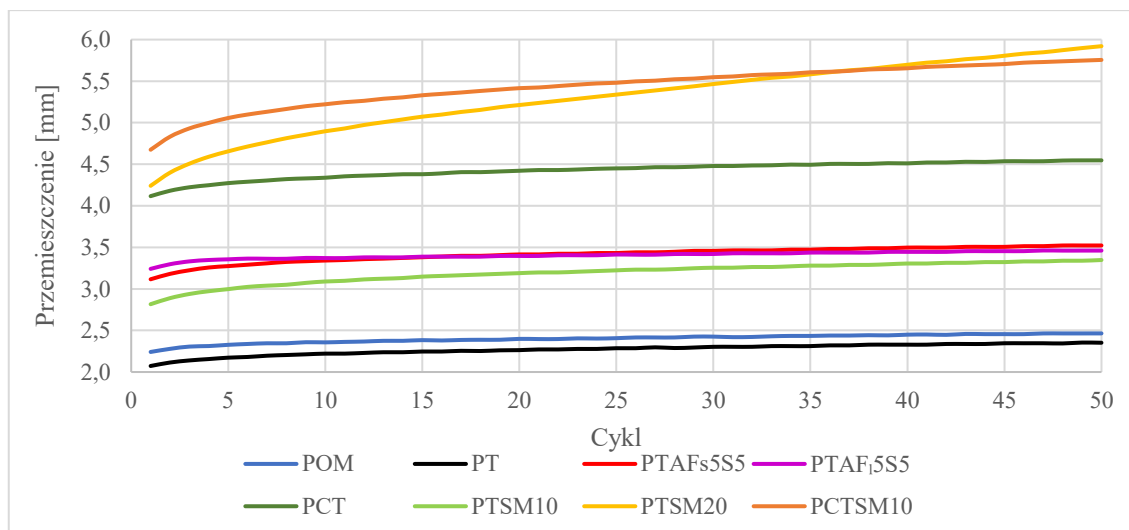


Rys. 7.36 Porównanie pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy mechanicznej badanych kompozytów: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); jasnozielony – PTSM10; żółty – PTSM20



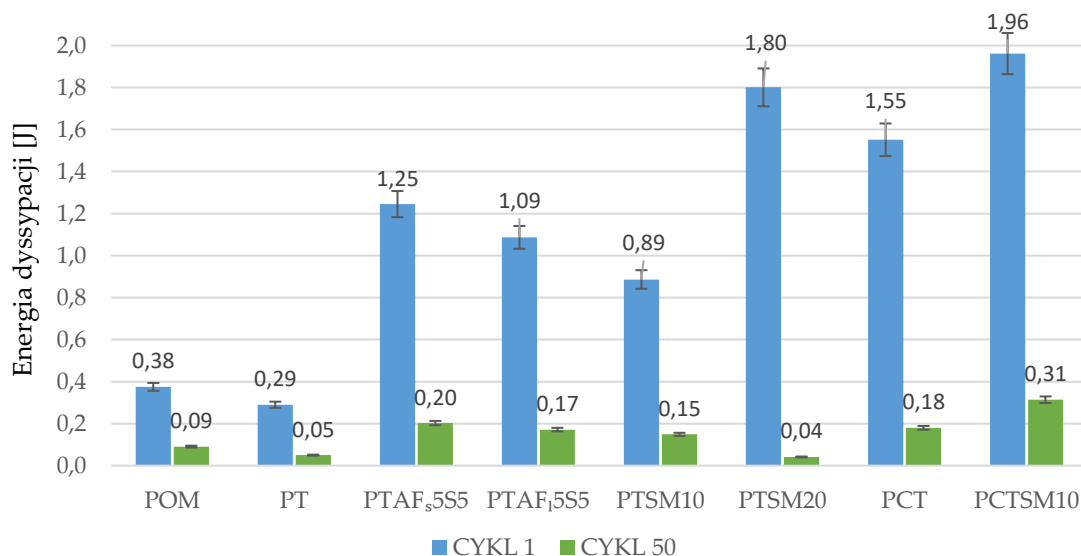
Rys. 7.37 Porównanie pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy mechanicznej badanych kompozytów: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); ciemnozielony – PCT; pomarańczowy – PCTSM10

Rysunek 7.38 przedstawia wykres pełzania próbek poddanych obciążeniu cyklicznemu. Kompozyt z dodatkiem 20% wag. silikonu charakteryzuje się największym wzrostem przemieszczenia, co może spowodować jego uszkodzenie po przyłożeniu do niego obciążeń zmęczeniowych.



Rys. 7.38 Pełzanie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni:
niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); różowy – PTAF_s5S5;
czerwony – PTAF_i5S5; jasnozielony – PTSM10; pomarańczowy – PTSM20;
ciemnozielony – PCT; żółty – PCTSM10

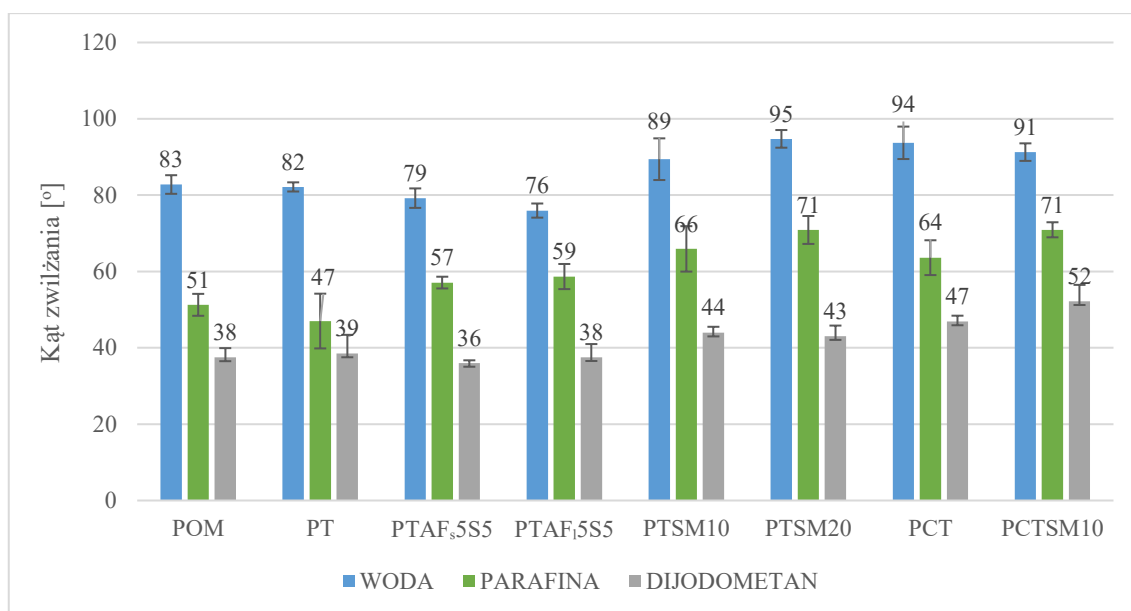
Rysunek 7.39 przedstawia energię dyssypacji mechanicznej w pierwszym i pięćdziesiątym cyklu obciążania i odciążania badanych kompozytów. Wyniki przedstawiają kilkukrotny wzrost zdolności do rozpraszania energii wszystkich kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni.



Rys. 7.39 Energia dyssypacji mechanicznej kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni

7.4.4. Zwilżalność i napięcie powierzchniowe

Materiały hydrofobowe charakteryzują się kątem zwilżania od 90 do 180 stopni [133]. Zmierzona wartość kąta dla niemodyfikowanego polioksymetylenu jest zbliżona do materiału hydrofobowego, gdyż wynosi 83°. Dodatek modyfikatora Dow Corning MB40-006 spowodował zauważalny wzrost kąta zwilżania dla wszystkich badanych cieczy (rys. 7.40). Najniższą zwilżalność uzyskano dla próbek: PTSM20, PCTSM10 oraz PCT. Odnotowano wzrost hydrofilowości dla kompozytów z włóknami aramidowymi.



Rys. 7.40 Kąt zwilżania kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni zmierzony dla cieczy: woda, parafina i diiodometan

Tabela 7.9 Napięcie powierzchniowe kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni

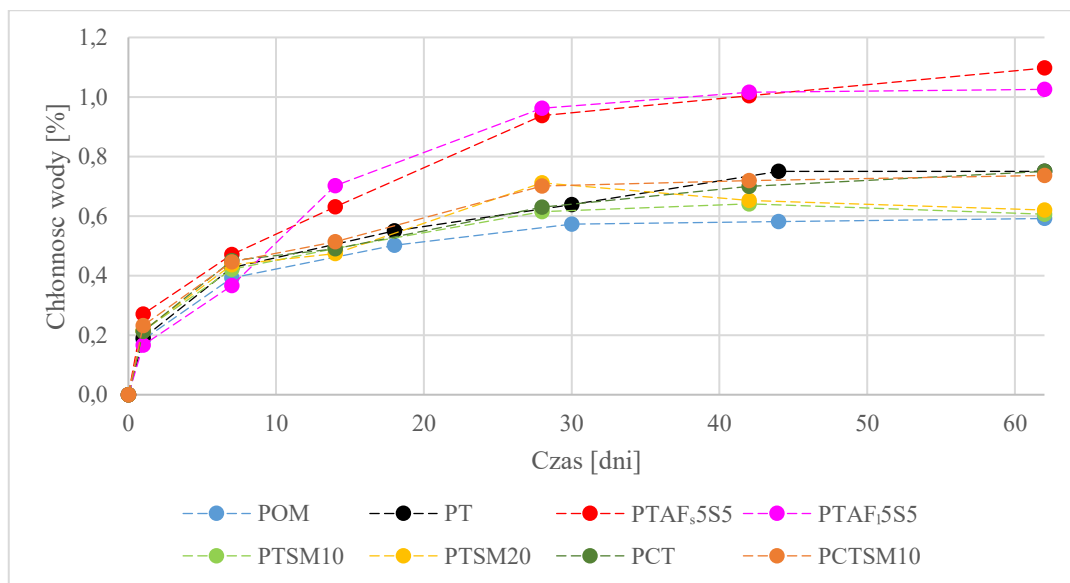
Próbka	γ_s [mJ/m ²]	γ_s LW [mJ/m ²]	γ_s AB [mJ/m ²]
POM	43,27	40,84	2,43
PT	43,03	40,34	2,69
PTAF ₅ S5	44,39	40,89	3,5
PTAF ₇ S5	45,47	40,82	4,65
PTSM10	38,85	37,55	1,3
PTSM20	38,44	38,05	0,41
PCT	38,92	38,52	0,40
PCTSM10	35,46	33,78	1,68

Zgodnie z tabelą 7.9, najwyższe całkowite napięcie powierzchniowe zmierzono dla próbek z dodatkiem włókien aramidowych (wzrost o około 4 – 5%). POM i PT posiadają zbliżone wartości do siebie co wskazuje, iż dodatek nanocząstek nie zmienia właściwości powierzchni próbki. Próbki z dodatkiem silikonu oraz kompozyt na osnowie

polioksymetylenu o podwyższonej udarności posiadają najniższą całkowitą energię powierzchniową (dodatek silikonu zmniejszył jej wartość o 11% – 18%) co świadczy o hydrofobowości powierzchni.

7.4.5. Degradacja hydrolityczna

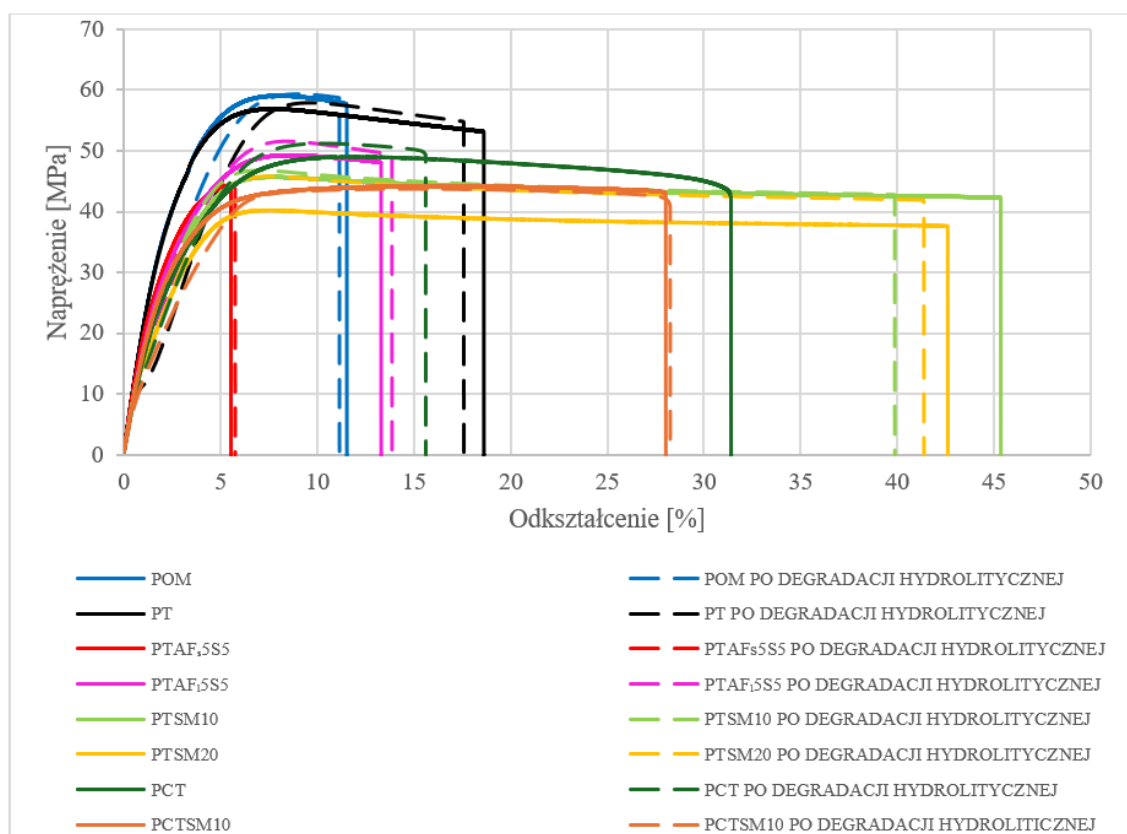
Na rysunku 7.41 przedstawiono chłonność wody próbek zarejestrowaną w pierwszych 62 dniach moczenia. Badanie to ma kluczowe znaczenie, zwłaszcza w kontekście kompozytów z dodatkiem włókien. Próbki z dodatkiem 5% wag. włókien aramidowych odznaczały się niemal dwukrotnie zwiększoną chłonnością w porównaniu do pozostałych.



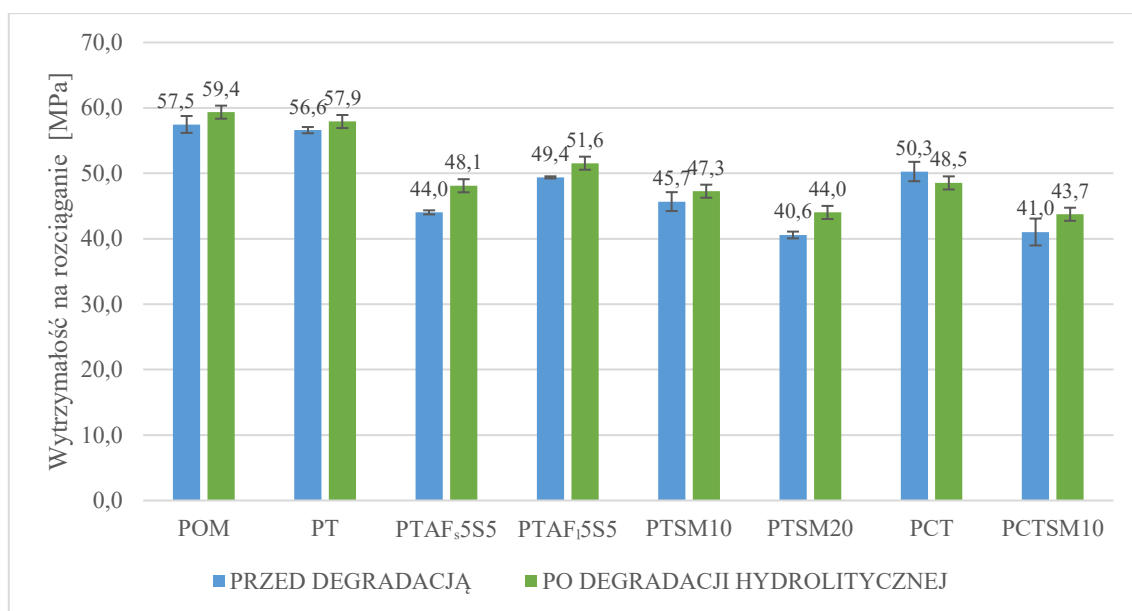
Rys. 7.41 Chłonność wody badanych kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); czerwony – PTAF₅SS5; różowy – PTAF₅SS5; jasnozielony – PTSM10; żółty – PTSM20; ciemnozielony – PCT; pomarańczowy – PCTSM10

Rysunki 7.42 – 7.44 zestawiają wytrzymałość na rozciąganie, moduł sprężystości oraz odkształcenie przy zerwaniu przed oraz po 62 dniach moczenia w wodzie. Podobnie

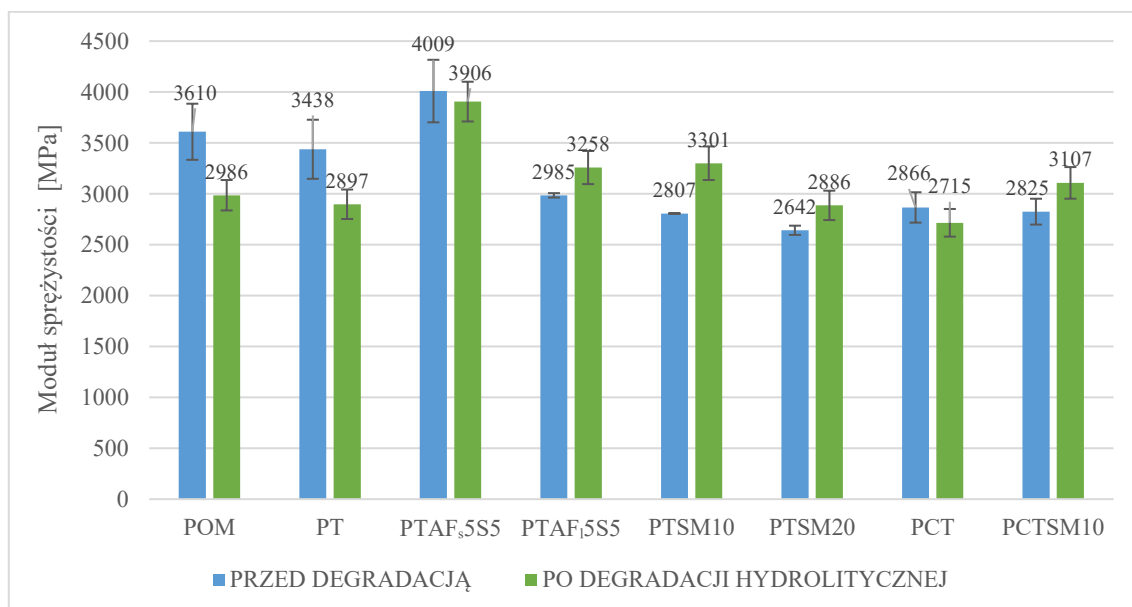
jak w przypadku kompozytów z dodatkiem metali i tlenków metali (co opisano w podrozdziale 7.3.4.) wpływ absorpcji wody na parametry badane w statycznej próbie rozciągania nie był istotny. Zaobserwowano nieznaczny wzrost wytrzymałości na rozciąganie oraz spadek modułu i odkształcenia przy zerwaniu.



Rys. 7.42 Przykładowe krzywe rozciągania kompozytów na osnowie polioksymetyleny z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni przed oraz po degradacji hydrolytycznej: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); czerwony – PTAF₅SS5; różowy – PTAF₅SS5; jasnozielony – PTSM10; żółty – PTSM20; ciemnozielony – PCT; pomarańczowy – PCTSM10



Rys. 7.43 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni przed oraz po degradacji hydrolitycznej



Rys. 7.44 Moduł sprężystości kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni przed oraz po degradacji hydrolitycznej

7.4.6. Podsumowanie

W niniejszym podrozdziale antybakteryjny kompozyt na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) został zmodyfikowany w celu poprawy odporności na uderzenia dynamiczne oraz zmniejszenia zwilżalności powierzchni. Aby to uzyskać badano wpływ modyfikatorów w postaci silikonu (Dow Corning MB40-006), włókien aramidowych oraz skorzystano z materiału POM wzmacnianego udarnościowo (Hostaform C2521).

Zgodnie z przedstawionymi badaniami, dodatek silikonu wykazuje słabą kompatybilność z matrycą polioksymetylenową, tworząc widoczne na makrofotografiach pory w strukturze materiału, co skutkuje pogorszeniem właściwości wytrzymałościowych, ale jednocześnie wpływa pozytywnie na zwiększenie hydrofobowości. Wytworzone kompozyty z dodatkiem włókien aramidowych wykazują zwiększoną zwilżalność powierzchni. Dodatek włókien aramidowych do kompozytów w większości przypadków powoduje zwiększenie udarności, jednakże istotnym jest odpowiednie dobranie i uprzednie przygotowanie ich, aby uniknąć zjawiska aglomeracji oraz poprawić kompatybilność włókien z matrycą polimerową. Często spotykane zjawisko wyciągania włókien (fiber pull-out) przynosi odwrotny efekt skutkując obniżeniem wytrzymałości i udarności kompozytów. Z uwagi na charakter wdrożeniowy projektu, w celu zapewnienia powtarzalności wyników oraz stabilności procesu wytwórczego, opracowano kompozyt na osnowie polioksymetylenu o podwyższonej udarności (Hostaform C2521) z dodatkiem 2% wag. TiO_2 (PCT). Według przeprowadzonych analiz wykazuje on zwiększoną odporność na obciążenia dynamiczne, a także posiada hydrofobową powierzchnię, będącą istotnym czynnikiem potencjalnie wzmacniającym jego właściwości biobójcze.

Część przedstawionych w tym podrozdziale wyników są przedmiotem publikacji naukowej [137].

7.5. Kompozyty na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV

Kolejnym etapem badań realizowanych w ramach pracy doktorskiej był dobór dodatku antystarzeniowego, którego zadaniem było ograniczenie degradacji kompozytu w warunkach eksploatacyjnych, ze szczególnym uwzględnieniem procesów fotodegradacji. Na podstawie analizy literaturowej dokonano wyboru czterech najczęściej stosowanych i łatwo dostępnych stabilizatorów UV przeznaczonych do modyfikacji polimerów. Otrzymane kompozyty poddano serii badań, których przebieg i wyniki przedstawiono w kolejnych podrozdziałach.

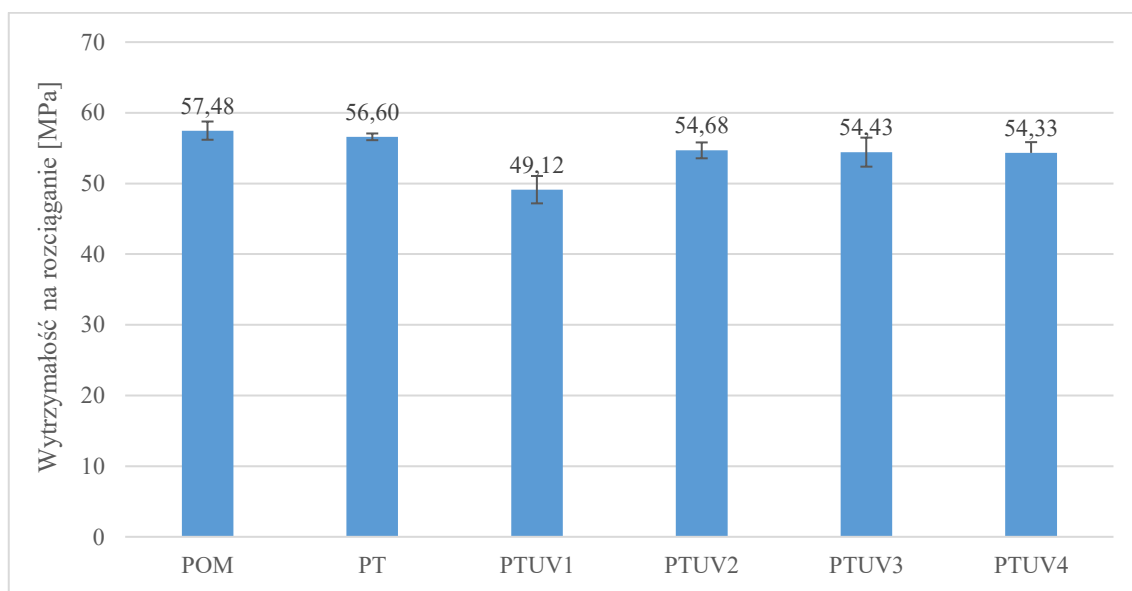
7.5.1. Właściwości fizykomechaniczne

W tabeli 7.10 zestawiono gęstość i właściwości wytrzymałościowe kompozytów z dodatkiem stabilizatorów UV. Dodatek 2% wag. fotostabilizatorów spowodował zmniejszenie gęstości kompozytów o około 4 – 11% względem kompozytu na osnowie polioksymetylenu z tlenkiem tytanu (IV).

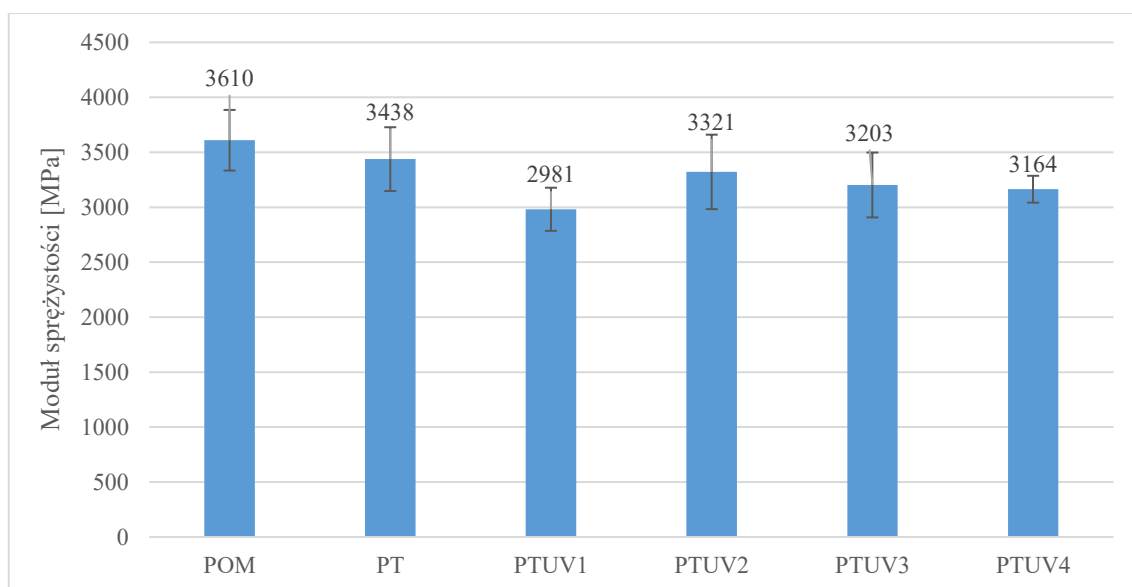
Tabela 7.10 Właściwości fizykomechaniczne kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV

Próbka	Gęstość [g/cm ³]	Wytrzymałość na rozciąganie σ_m [MPa]	Moduł Younga E [MPa]	Odształcenie		
				przy maksymalnej wytrzymałości [%]	Wytrzymałość na zginanie σ_m [MPa]	Moduł przy zginaniu E [MPa]
POM	1,392	57,5 ± 1,3	3610 ± 276	8,0 ± 0,2	90,3 ± 4,5	2515 ± 126
PT	1,411	56,6 ± 0,5	3438 ± 290	8,2 ± 0,2	86,3 ± 1,6	2432 ± 146
PTUV1	1,309	49,1 ± 1,9	2981 ± 196	7,6 ± 0,5	64,4 ± 2,5	1869 ± 73
PTUV2	1,359	54,7 ± 1,1	3321 ± 339	8,6 ± 0,2	66,7 ± 1,6	2012 ± 110
PTUV3	1,372	54,4 ± 2,0	3203 ± 295	8,6 ± 0,3	67,0 ± 0,9	1982 ± 37
PTUV4	1,244	54,3 ± 2	3164 ± 122	9,2 ± 0,3	62,5 ± 2,4	1838 ± 92

Zastosowanie stabilizatorów spowodowało zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie o około 3 – 4% oraz modułu sprężystości o 7 – 8% w porównaniu z próbką PT. Największy wpływ na pogorszenie właściwości mierzonych w statycznej próbie rozciągania miał dodatek UV1, w przypadku którego wytrzymałość obniżyła się o 7,5 MPa, a moduł o 457 MPa względem referencji PT.

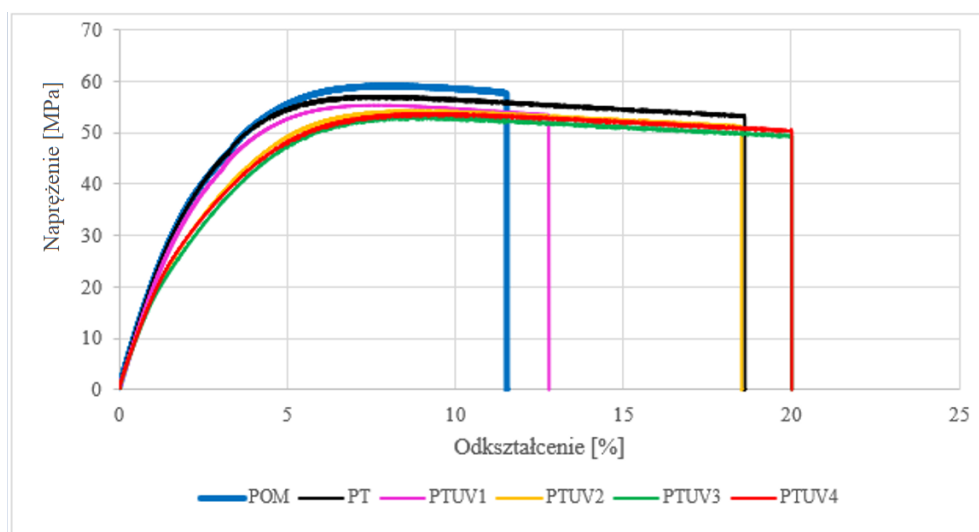


Rys. 7.45 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV



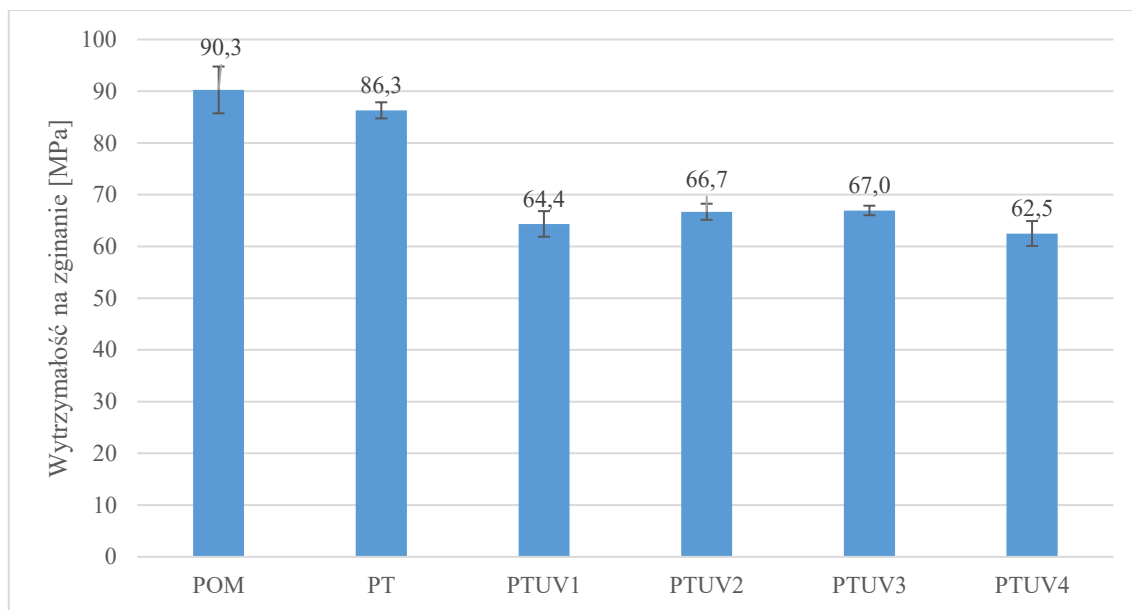
Rys. 7.46 Moduł sprężystości kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV

Wykres na rysunku 7.47 przedstawiający przykładowe krzywe rozciągania badanych próbek pokazuje tendencję do zwiększenia odkształcenia przy zerwaniu dla kompozytów z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV. W próbkach z modyfikatorami starzenia odkształcenie przy maksymalnej wytrzymałości również ulega zwiększeniu. Jedynym wyjątkiem jest stabilizator UV1, dla którego wartość odkształcenia nieznacznie maleje.

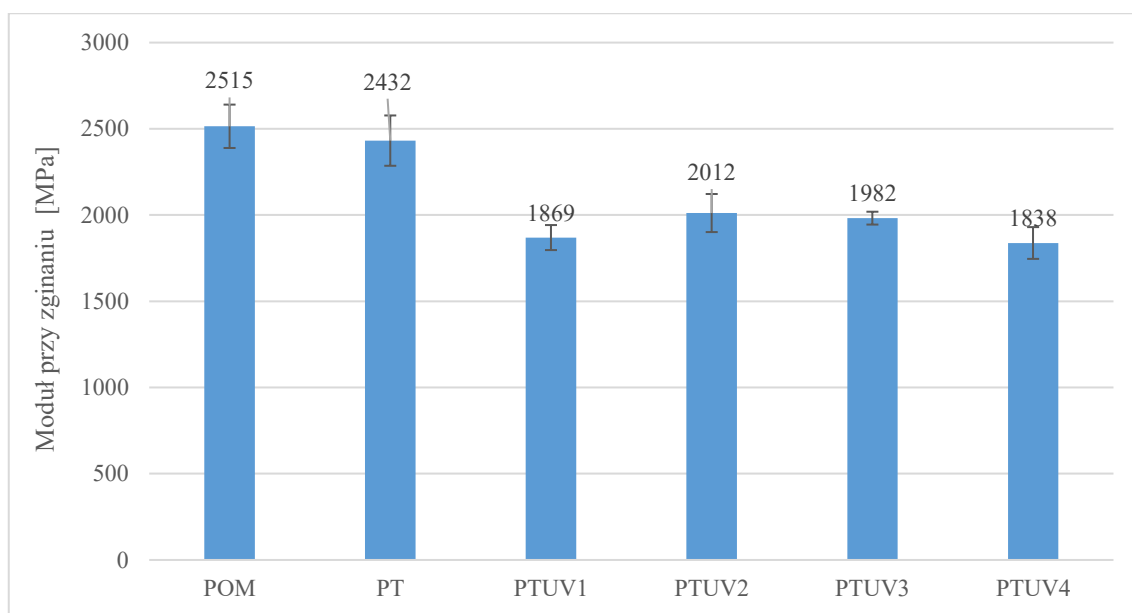


Rys. 7.47 Przykładowe krzywe rozciągania kompozytów na osnowie polioksymetyleny z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); różowy – PTUV1; żółty – PTUV2; zielony – PTUV3; czerwony – PTUV4

W przypadku właściwości uzyskanych w trójpunktowej próbie zginania obserwujemy spadek wytrzymałości na zginanie i modułu w kompozytach z dodatkiem stabilizatorów, co może być spowodowane wzrostem sztywności kompozytów wraz ze zwiększeniem udziału masowego dodatków w kompozycie (do 4% wag. łącznie).



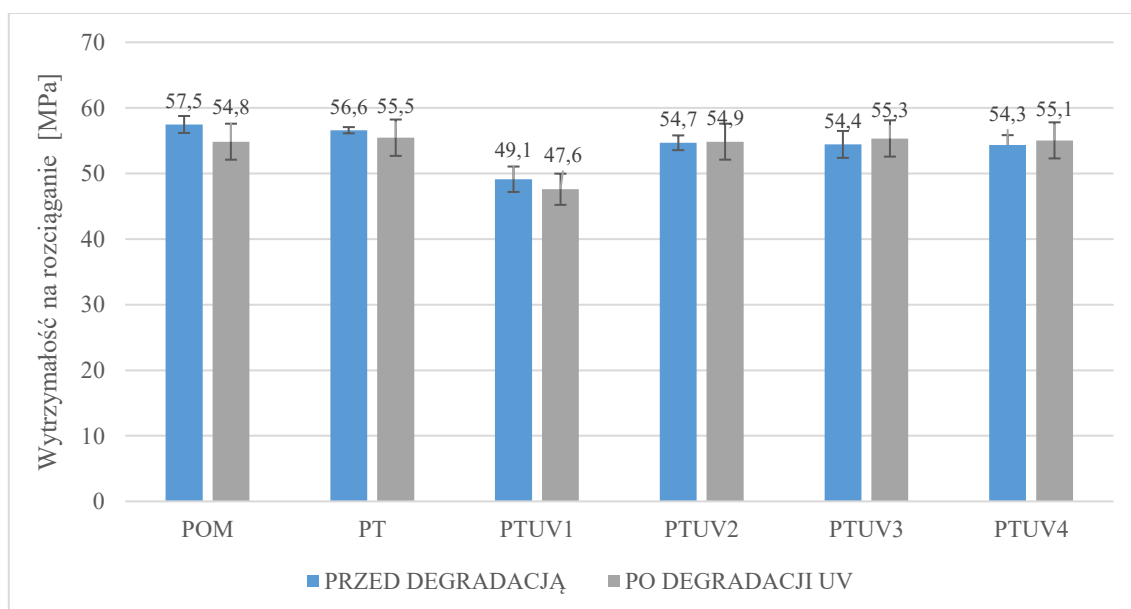
Rys. 7.48 Wytrzymałość na zginanie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV



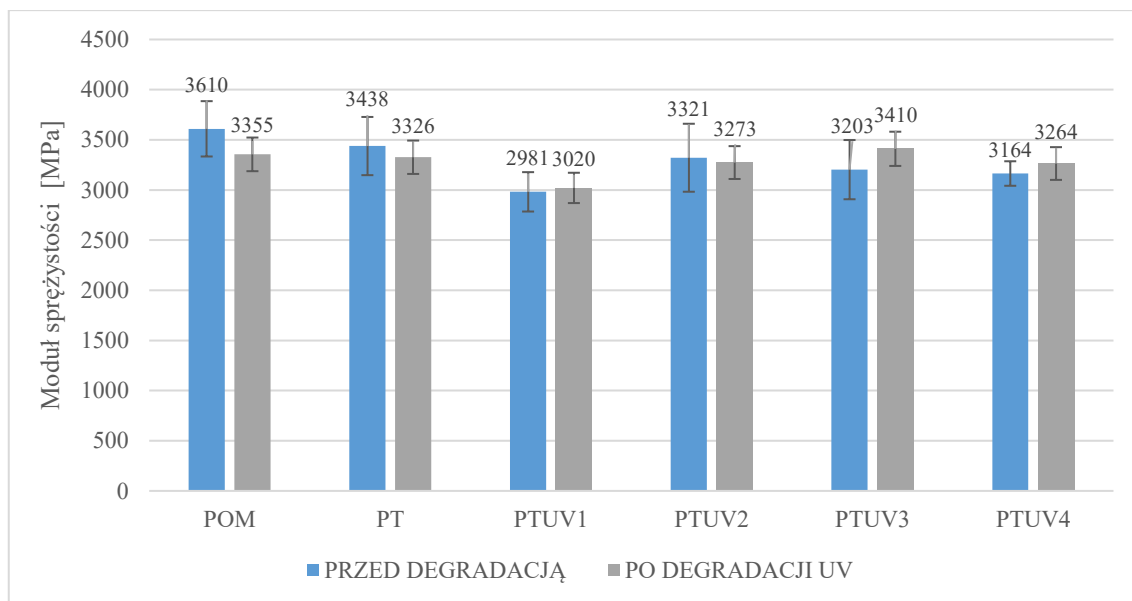
Rys. 7.49 Moduł przy zginaniu kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV

7.5.2. Przyspieszone starzenie

Zachowanie kompozytów podczas użytkowania, oceniane przez pryzmat starzenia wskutek czynników atmosferycznych, stanowi jeden z kluczowych aspektów determinujących ich ostateczne zastosowanie. Procesy, które zachodzą w materiałach w trakcie degradacji negatywnie oddziałują na ich cechy wytrzymałościowe. Proces starzenia fotoooksydacyjnego często prowadzi do powstawania kredowych nalotów na powierzchni materiału, co najbardziej zauważalne było w przypadku tworzywa niemodyfikowanego, natomiast w materiałach zawierających stabilizatory UV zjawisko to występowało w znacznie mniejszym stopniu. Porównując właściwości wytrzymałościowe kompozytów przed i po degradacji UV (rys. 7.50 – 7.54) można stwierdzić, iż w przypadku materiału niemodyfikowanego po starzeniu następuje zarówno spadek wytrzymałości na rozciąganie, modułu sprężystości, jak i wytrzymałości na zginanie oraz modułu przy zginaniu. Dodatek tlenku tytanu (IV) zadziałał jako absorber promieniowania zmniejszając wpływ fotoooksydacji na właściwości mechaniczne. Stabilizatory UV zwiększyły efekt odporności na starzenie, a kompozyty z ich dodatkiem posiadały niemalże niezmienną wytrzymałościową zarówno przed jak i po degradacji UV.

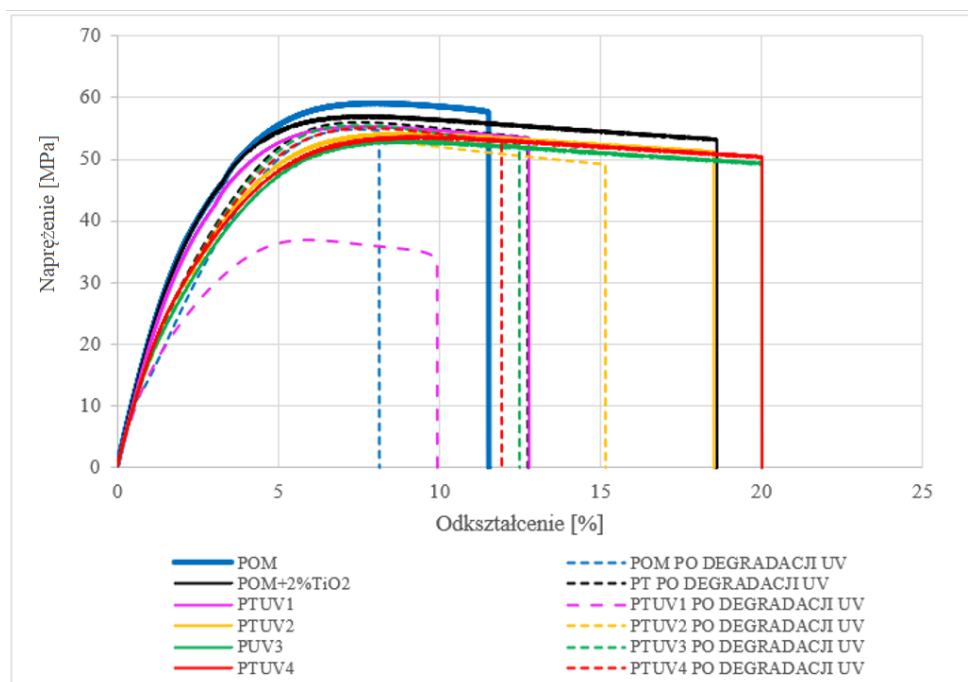


Rys. 7.50 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed i po przyspieszonym starzeniu

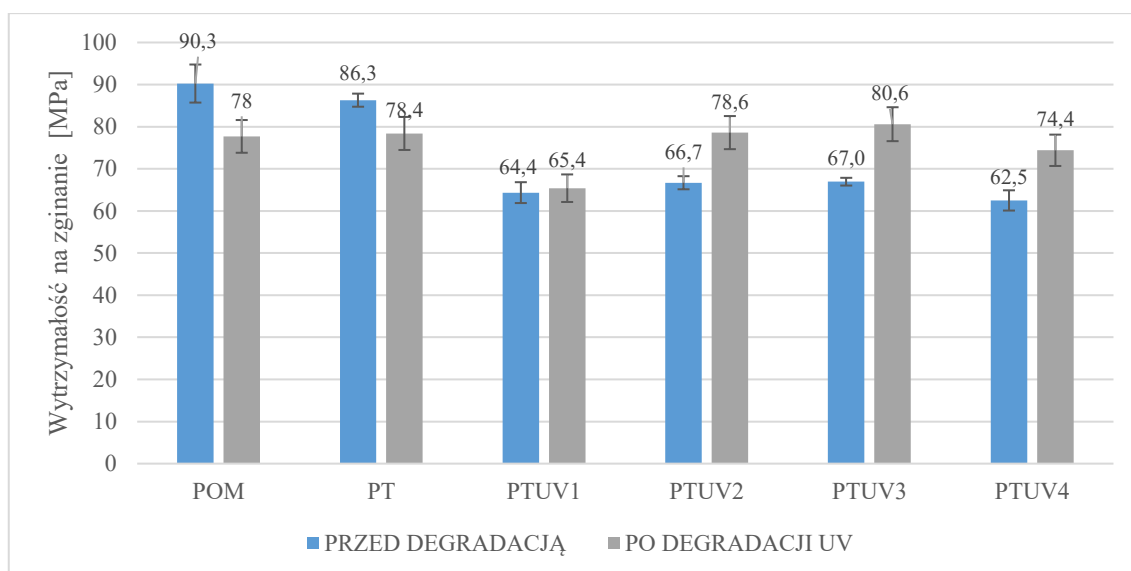


Rys. 7.51 Moduł sprężystości kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed i po przyspieszonym starzeniu

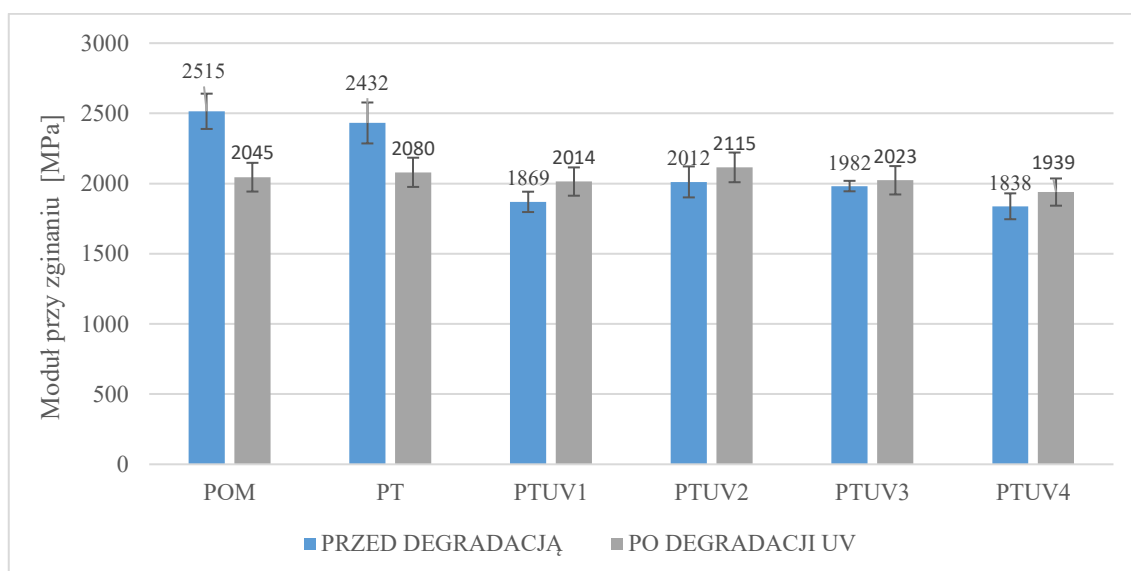
Jak przedstawiono na rysunku 7.52 symulowane starzenie wpłynęło na zmniejszenie odkształcenia przy zerwaniu.



Rys. 7.52 Przykładowe krzywe rozciąganie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed i po przyspieszonym starzeniu:
niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); różowy – PTUV1; żółty – PTUV2;
zielony – PTUV3; czerwony – PTUV4



Rys. 7.53 Wytrzymałość na zginanie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed i po przyspieszonym starzeniu



Rys. 7.54 Moduł przy zginaniu kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed i po przyspieszonym starzeniu

Polioksymetylen posiada wiązania C-C i C-O co sprawia, iż jest on w stanie absorbować światło o długości fali większej niż 190 – 220 nm. Tworzywo to nie wykazuje jednak odporności na promieniowanie ultrafioletowe. Wskutek fotodegradacji jego właściwości, tj.: wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu oraz masa próbki, ulegają pogorszeniu. Degradacja stosunkowo szybko postępuje na powierzchni materiałów, gdzie pojawiają się drobne pęknięcia, które stopniowo się rozprzestrzeniają, co w rezultacie prowadzi do jej złuszczenia. Dodatkowo zniszczenia w szybkim tempie

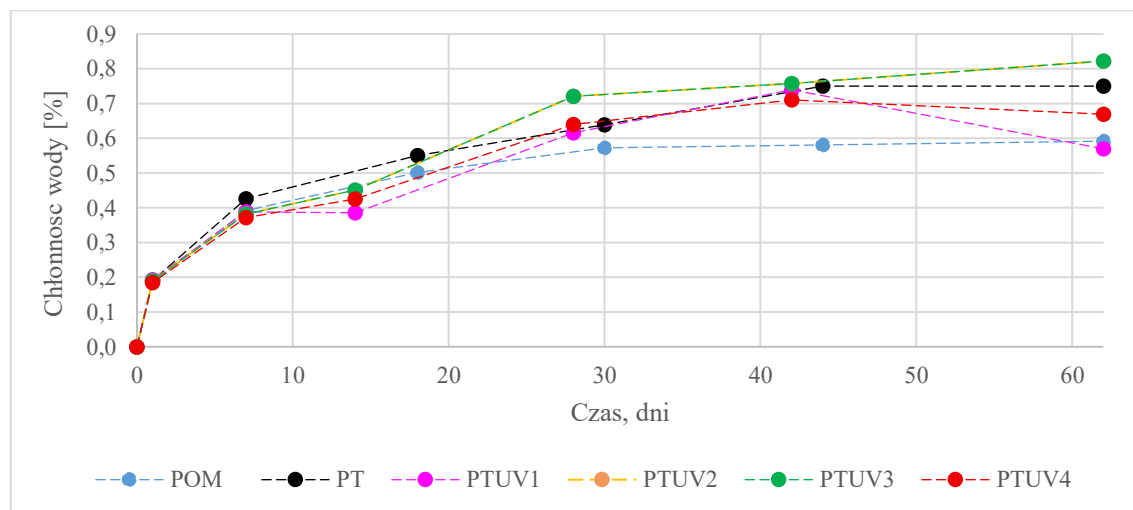
postępują w głąb materiału uszkadzając jego strukturę wewnętrzną [138]. Według Gardette i in. proces fotodegradacji polioksymetyleny zachodzi zgodnie z dwutorowym mechanizmem:

- rozkładem pierwotnych nadtlenuków – co prowadzi do utlenienia atomów węgla i wytworzenia wtórnych wodorotlenków, które następnie ulegają rozkładowi na dwa rodniki (alkoksy-makrorodnik i rodnik hydroksylowy);
- utlenianiem rodników – czyli reakcji autooksydacyjnej, w której wodoronadtlenek rozkłada się w reakcji klatkowej lub do rodnika alkoksylowego i rodnika hydroksylowego.

Uwolnienie wodoru z łańcucha polimerowego przez makrorodniki skutkuje powstawaniem alkoholi, a w ten sposób generowany jest nowy makrorodnik. Ponadto, powstanie wodoronadtlenków prowadzi do przerywania łańcucha przez reakcję rozszczepienia i uwolnienia formaldehydu [139].

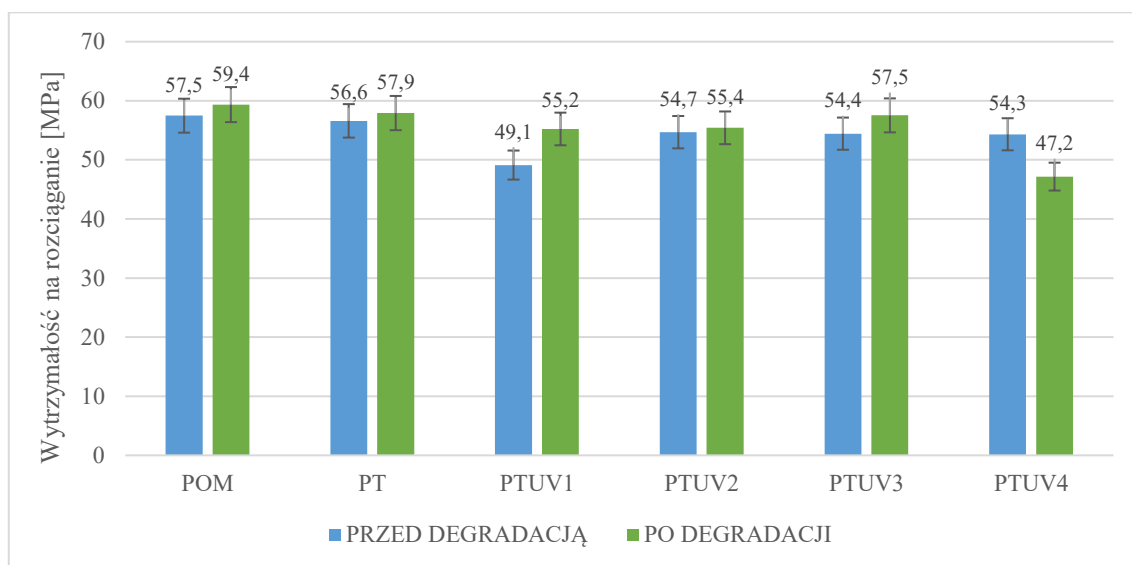
7.5.3. Degradacja hydrolityczna

Rysunek 7.55 przedstawia rezultaty pomiaru chłonności wody badanych kompozytów. Dodatek stabilizatorów UV wpłynął na nieznaczny wzrost chłonności.

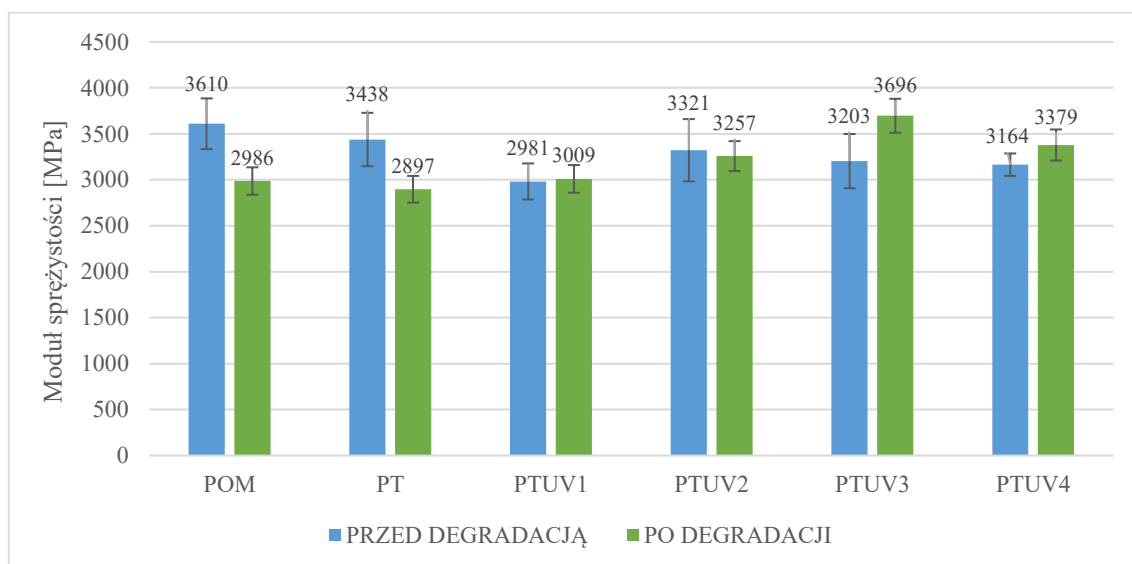


Rys. 7.55 Chłonność wody badanych kompozytów na osnowie polioksymetyleny z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); różowy – PTUV1; żółty – PTUV2; zielony – PTUV3; czerwony – PTUV4

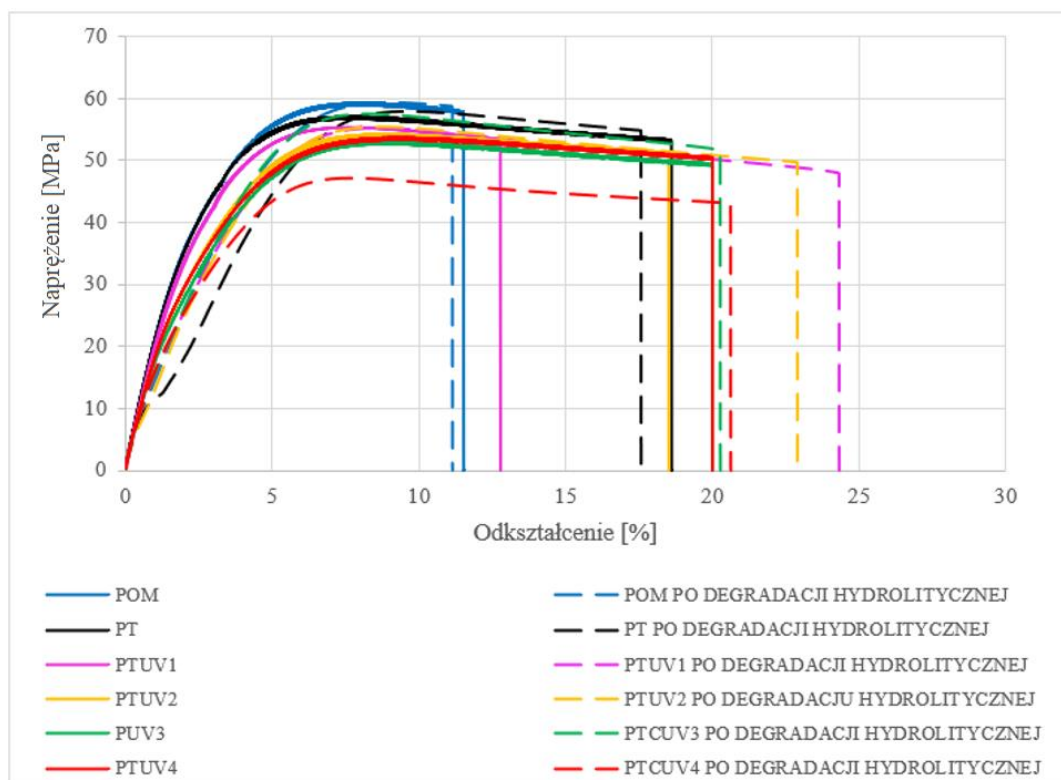
Rysunki 7.56 – 7.58 porównują właściwości uzyskane w statycznej próbie rozciągania po degradacji hydrolitycznej. Na przedstawionych wykresach można zaobserwować, że niewielki udział dodatków przeciwstarzeniowych nie wpływa na tendencję zaobserwowaną w badaniach degradacji hydrolitycznej wcześniej analizowanych kompozytów. W tym przypadku ponownie następuje wzrost wytrzymałości na rozciąganie, spadek modułu sprężystości i odkształcenia przy zerwaniu względem badanych próbek przed degradacją.



Rys. 7.56 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed i po degradacji hydrolitycznej



Rys. 7.57 Moduł sprężystości kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed i po degradacji hydrolitycznej



Rys. 7.58 Przykładowe krzywe rozciągania kompozytów na podstawie polioksymetyleny z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed i po degradacji hydrolitycznej: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); różowy – PTUV1; żółty – PTUV2; zielony – PTUV3; czerwony – PTUV4

7.5.4. Analiza termiczna z uwzględnieniem wpływu przyspieszonego starzenia

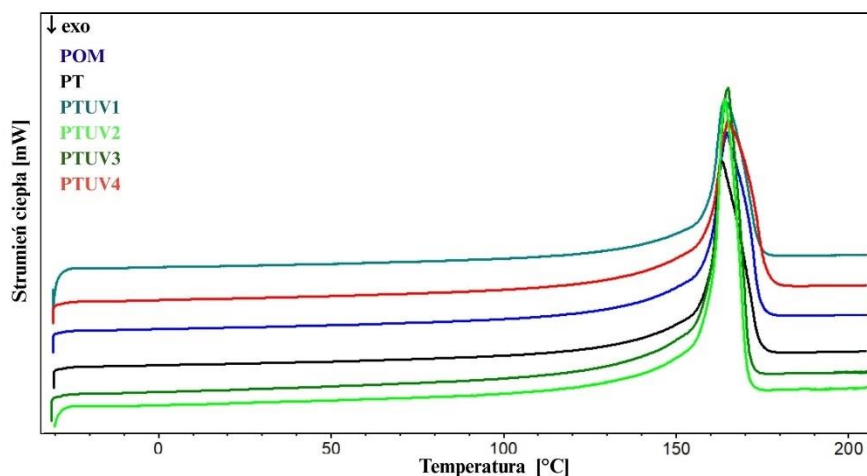
Wartości temperatur charakterystycznych oraz stopnia krystaliczności przed i po starzeniu zamieszczono w tabeli 7.11. Rysunki 7.59 – 7.62 przedstawiają krzywe kalorymetryczne powstałe w wyniku podgrzewania i schładzania próbek w drugim cyklu.

Tabela 7.11 Temperatury charakterystyczne oraz stopień krystaliczności kompozytów z stabilizatorów UV przed i po przyspieszonym starzeniu

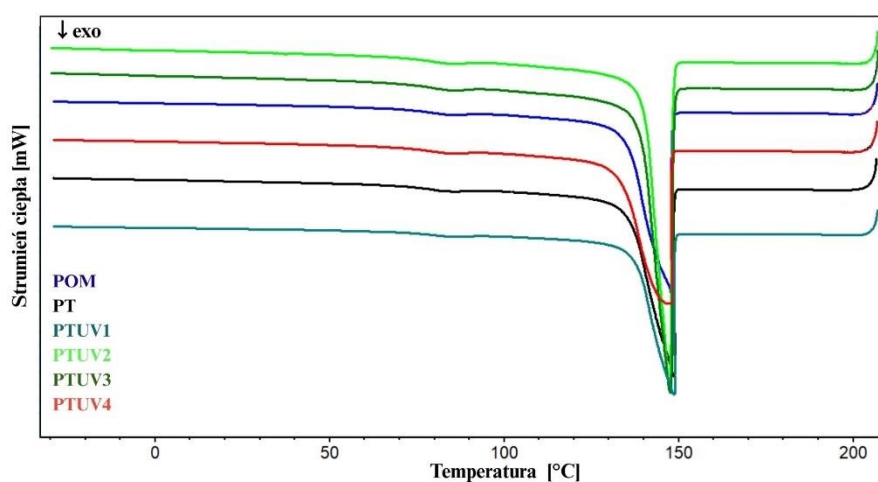
Próbka	PRZED DEGRADACJĄ			PO DEGRADACJI UV		
	Temp.	Temp.	Stopień	Temp.	Temp.	Stopień
	krystalizacji Tc [°C]	topnienia Tm [°C]	krystaliczności Xc [%]	krystalizacji Tc [°C]	topnienia Tm [°C]	krystaliczności Xc [%]
POM	148,2 ± 0,1	164,7 ± 0,2	61,2 ± 1,2	146,8 ± 0,5	163,3 ± 0,3	49,77 ± 2,3
PT	148,7 ± 0,1	163,2 ± 0,2	60,27 ± 0,7	145,7 ± 0,3	163,3 ± 0,1	57,31 ± 1,7
PTUV1	147,2 ± 0,3	164,2 ± 0,3	50,1 ± 0,9	147,2 ± 0,4	163,7 ± 0,1	45,62 ± 2,6
PTUV2	147,2 ± 0,1	164,0 ± 0,1	61,06 ± 1,2	147,3 ± 0,2	164,0 ± 0,2	58,3 ± 3,1
PTUV3	147,6 ± 0,4	165,0 ± 0,3	63,25 ± 1,0	147,6 ± 0,8	164,2 ± 0,1	60,5 ± 0,9
PTUV4	146,8 ± 0,2	164,9 ± 0,4	62,56 ± 2,5	147,7 ± 1,2	163,1 ± 0,5	51,15 ± 2,9

Degradacja UV spowodowała obniżenie temperatury topnienia i stopnia krystaliczności, w każdej z badanych próbek. Największy spadek odnotowano dla niemodyfikowanego materiału, gdzie temperatura topnienia spadła o 1,4°C, a stopień krystaliczności o około 14%. Spadek tych wartości jest charakterystyczny dla próbek wystawianych na działanie promieniowania UV i wskazuje na degradację tworzywa. W przypadku zastosowania tlenku tytanu (IV) oraz stabilizatorów UV zaobserwowano, iż temperatury topnienia różniły się nieznaczaco lub w ogóle, co sugeruje, że większość kryształów pozostała w swoim pierwotnym stanie. Stabilizatory UV pochłaniają i rozpraszają energię promieniowania, dzięki czemu zmniejszają pękanie łańcucha i powstrzymują zmniejszenie spadku stopnia krystaliczności kompozytów z ich dodatkiem.

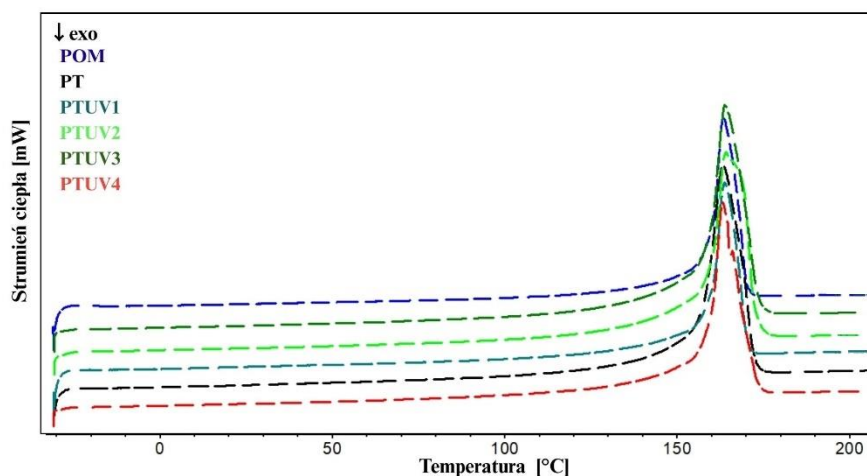
W trakcie symulowanego starzenia analizowanych kompozytów zaszły różnorodne zmiany strukturalne, którym towarzyszyła modyfikacja składu fazowego. Zaobserwowano wzrost fazy amorficznej oraz zmniejszenie zawartości fazy krystalicznej. Najbardziej zauważalne było to w przypadku materiału niemodyfikowanego, gdzie najprawdopodobniej fotodegradacja doprowadziła do powstania krótszych i nieregularnych fragmentów makrocząsteczek, co ograniczyło proces nukleacji. Jest to spójne z wynikami uzyskanymi przez Kalwik i in., którzy zbadali, iż po degradacji UV wartość entalpii topnienia i stopień krystaliczności polimerów maleją, a zakres temperatur topnienia ulega zawężeniu, co szczególnie wyraźnie obserwuje się w przypadku polioksymetyleny [140]. Zhou i in. zaobserwowali, iż w przypadku polioksymetyleny oraz kompozytów z dodatkiem przeciwutleniacza (Inorax 1010, Ciba, Szwajcaria) fotodegradacja powoduje ulatnianie się cząsteczek amorficznych na powierzchni, co może skutkować rekrytalizacją wewnątrz próbek i w rezultacie prowadzić do chwilowego zwiększenia stopnia krystaliczności. Jednakże wzrasta ona jedynie do pewnego momentu, a następnie po 500 godzinach ekspozycji na działanie promieniowania UV zaczyna się zmniejszać. Może to być spowodowane degradacją cząstek na powierzchni w początkowej fazie starzenia, co prowadzi do wzrostu krystaliczności, a następnie zniszczenia struktury krystalicznej, które staje się kluczowym powodem późniejszego zmniejszenia krystaliczności [141].



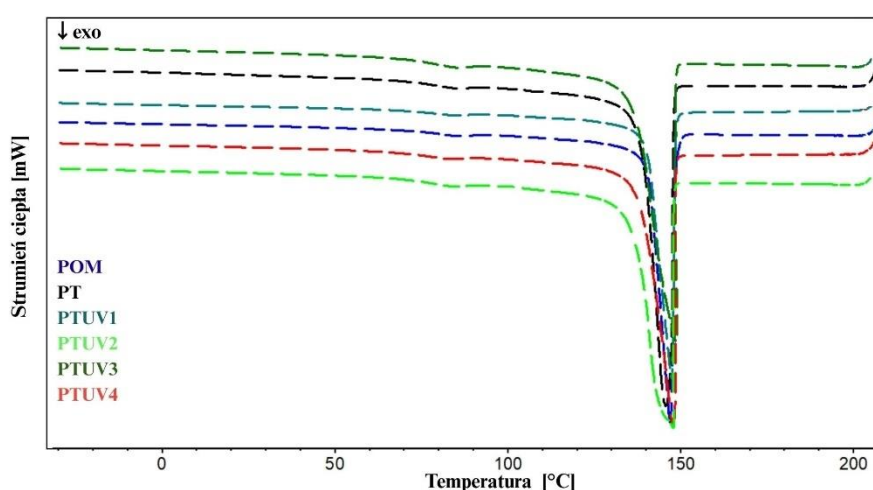
Rys. 7.59 Zestawienie krzywych kalorymetrycznych uzyskanych podczas drugiego nagrzewania kompozytów na osnwie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed starzeniem: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); turkusowy – PTUV1; jasnozielony – PTUV2; ciemnozielony – PTUV3; czerwony – PTUV4



Rys. 7.60 Zestawienie krzywych kalorymetrycznych uzyskanych podczas drugiego chłodzenia kompozytów na osnwie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed starzeniem: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); turkusowy – PTUV1; jasnozielony – PTUV2; ciemnozielony – PTUV3; czerwony – PTUV4



Rys. 7.61 Zestawienie krzywych kalorymetrycznych uzyskanych podczas drugiego nagrzewania kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV po przyspieszonym starzeniu: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); turkusowy – PTUV1; jasnozielony – PTUV2; ciemnozielony – PTUV3; czerwony – PTUV4



Rys. 7.62 Zestawienie krzywych kalorymetrycznych uzyskanych podczas drugiego chłodzenia kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV po przyspieszonym starzeniu: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); turkusowy – PTUV1; jasnozielony – PTUV2; ciemnozielony – PTUV3; czerwony – PTUV4

7.5.5. Podsumowanie

Kolejny etap badań w pracy doktorskiej dotyczył wyboru skutecznego dodatku antystarzeniowego, pozwalającego na zmniejszenie wpływu fotodegradacji antybakteryjnego kompozytu na osnowie polioksymetyleny z dodatkiem tlenku tytanu (IV). Wytypowano cztery dodatki, które dozowano w ilości 2% wag.

Dodatek stabilizatorów UV obniża wytrzymałość na rozciąganie o 3 – 4% oraz moduł sprężystości o 7 – 8%. Badania właściwości wytrzymałościowych po symulowanym starzeniu wykazały korzystny wpływ stabilizatorów właściwości wytrzymałościowe po fotodegradacji. Dodatkowo tlenek tytanu (IV) sam w sobie działał jako absorber UV, ograniczając degradację kompozytów zawierających te cząstki.

Stabilizatory UV wpłynęły na wzrost chłonności wody w niewielkim stopniu. Po degradacji hydrolitycznej zaobserwowano poprawę wytrzymałości na rozciąganie, spadek modułu oraz zwiększenie odkształcenia przy zerwaniu.

Fotodegradacja obniżyła temperaturę topnienia i stopień krystaliczności, z największym spadkiem w materiałach niemodyfikowanych. W przypadku kompozytów zawierających tlenek tytanu (IV) i dodatki antystarzeniowe, zmiany były minimalne.

Z uwagi na wpływ na właściwości, cenę oraz dostępność wytypowano dwa stabilizatory UV, które posłużyły do dalszych badań:

- Stabilizator UV1 – stabilizator UV o nazwie chemicznej 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-metylo-1-fenyl-oetylo)fenol, 98% o numerze CAS: 70321-86-7 wyprodukowany przez firmę AmBeed (Buffalo Grove, IL, USA);
- Stabilizator UV3 – stabilizator UV o nazwie chemicznej 2-Bis(((3-(3,5-di-tert-butyl-4- hydroxyphenyl)propanoyl)oxy)methyl)propane-1,3-diyl bis(3-(3,5-di-tert-butyl-4- hydroxyphenyl)propanoate), 98% o numerze CAS: 6683-19-8, producent: AmBeed (Buffalo Grove, IL, USA).

7.6. Antybakteryjne kompozyty hybrydowe o podwyższonej udarności, zmniejszonej zwilżalności z dodatkiem stabilizatorów UV

Na podstawie badań prowadzonych w poprzednich semestrach wytypowano kompozycje, które wykazywały się odpowiednio najlepszymi właściwościami antybakteryjnymi, najwyższą udarnością, odpornością na starzenie fotoksydacyjne oraz najmniejszą zwilżalnością powierzchni. W końcowym etapie pracy skupiono się na ocenie synergicznego oddziaływania zastosowanych dodatków tworząc do badań finalne formułacje kompozytów zawierające wszystkie przewidziane modyfikatory.

W celu zbadania właściwości mechanicznych wytworzonych kompozycji przeprowadzono: statyczną próbę rozciągania, trzypunktową próbę zginania, próbę udarności Charpy'ego, pomiar kąta zwilżania i napięcia powierzchniowego, ocenę wpływu przyspieszonego starzenia i degradacji hydrolitycznej.

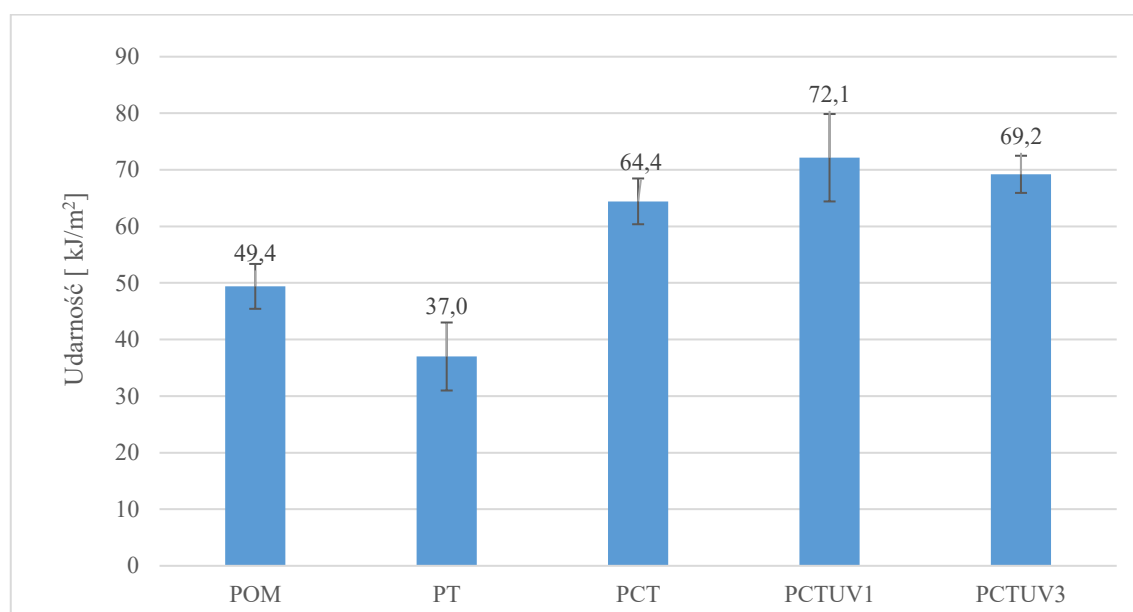
7.6.1. Właściwości fizykomechaniczne z uwzględnieniem wpływu przyspieszonego starzenia i degradacji hydrolitycznej

W tabeli 7.12 zestawiono ze sobą właściwości fizykochemiczne badanych próbek. Analiza wykazała, że dodatek stabilizatorów UV do kompozytu PCT spowodował obniżenie gęstości o około 4%.

Tabela 7.12 Właściwości fizykochemiczne kompozytów hybrydowych

Próbka	Gęstość [g/cm ³]	Wytrzymałość na rozciąganie σ_m [MPa]	Moduł Younga E [MPa]	Odształcenie		
				przy maksymalnej wytrzymałości [%]	Wytrzymałość na zginanie σ_m [MPa]	Moduł przy zginaniu E [MPa]
POM	1,392	57,5 ± 1,3	3610 ± 276	8,0 ± 0,2	90,3 ± 4,5	2515 ± 126
PT	1,411	56,6 ± 0,5	3438 ± 290	8,2 ± 0,2	86,3 ± 1,6	2432 ± 146
PCT	1,411	50,3 ± 1,5	2866 ± 150	9,6 ± 0,1	62,0 ± 1,8	2016 ± 82
PCTUV1	1,360	49,7 ± 1,8	3163 ± 47	8,0 ± 0,3	65,3 ± 1,5	1721 ± 59
PCTUV3	1,391	51,3 ± 1,6	3351 ± 396	9,7 ± 0,4	68,8 ± 0,8	1720 ± 109

Dodatek stabilizatora UV1 do kompozytu na osnowie polioksymetylenu Hostaform C2521 wpłynął na nieznaczne obniżenie wytrzymałości na rozciąganie (o 1%), wzrost modułu sprężystości o 10%, wzrost wytrzymałości na zginanie o 5% oraz spadek modułu przy zginaniu o 14%. Natomiast 2% wag. UV3 wpłynęło na zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości odpowiednio o 2% i 17%, a także wzrost wytrzymałości na zginanie o 11% i spadek modułu przy zginaniu o 15% względem próbki PCT.



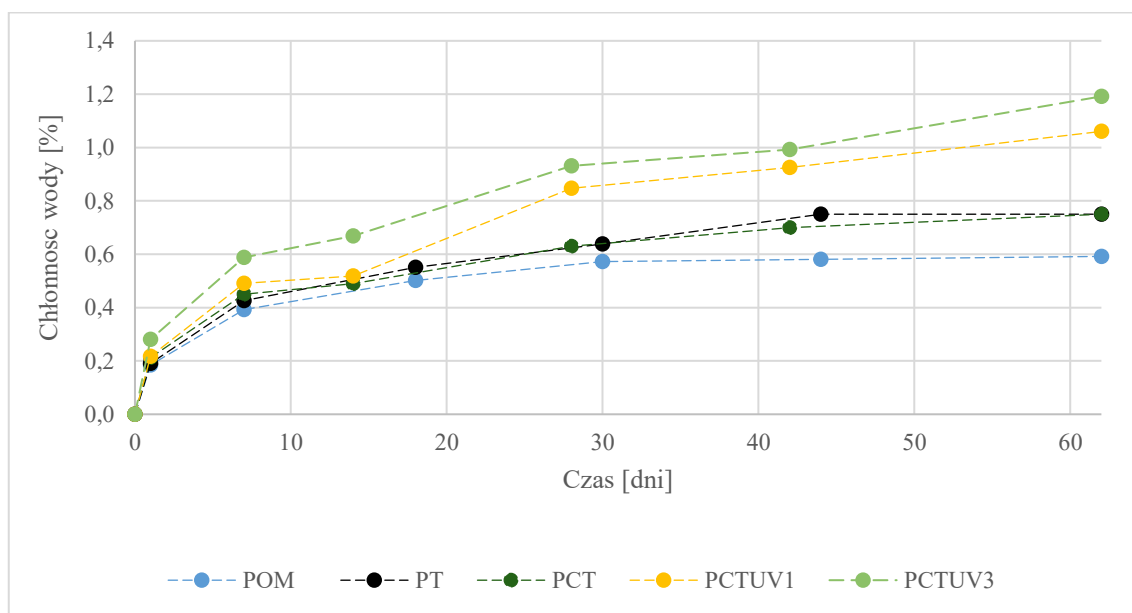
Rys. 7.63 Udarność Charpy'ego kompozytów hybrydowych

Dodatek stabilizatorów UV spowodował nieznaczne zwiększenie udarności kompozytu PTC (rys. 7.63). Próbki z dodatkiem tlenku tytanu (IV) na osnowie polioksymetylenu o podwyższonej udarności wykazują niemalże dwukrotny wzrost odporności na uderzenia dynamiczne względem kompozytów z dodatkiem tlenku tytanu (IV) na osnowie POM Tarnoform 500CE.

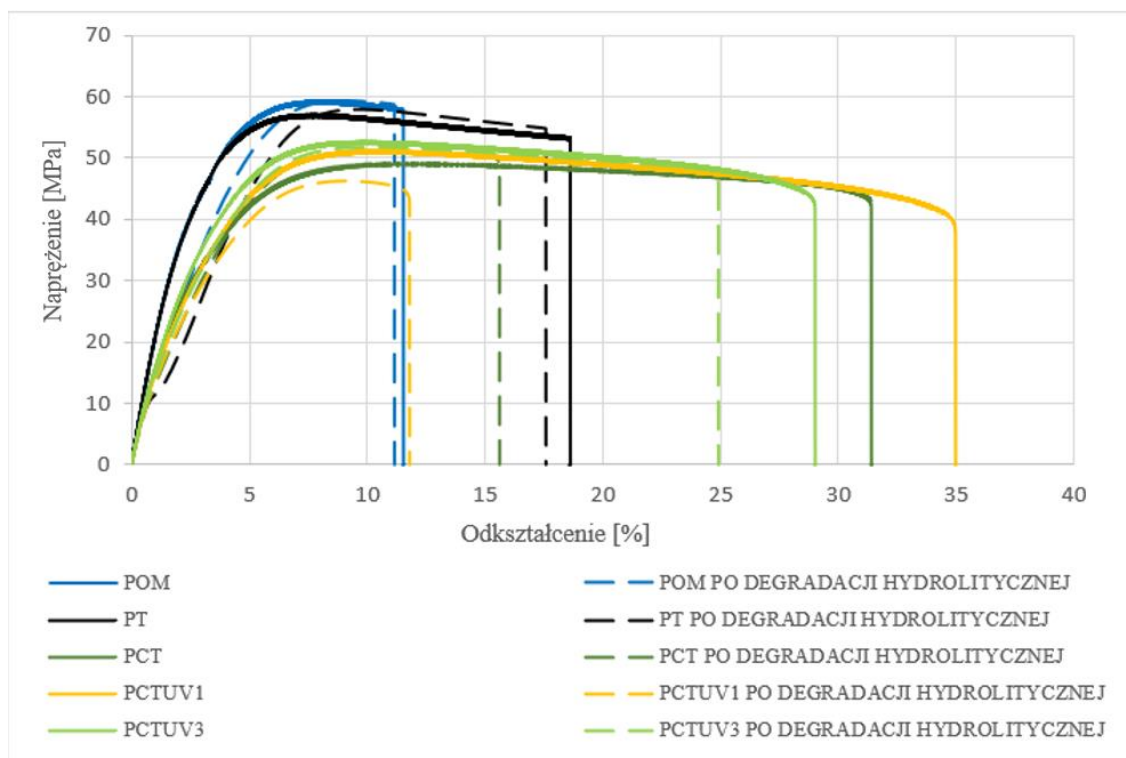
Po trwającym 62 dni badaniu chłonności wody zaobserwowano zwiększony przyrost masy próbek ze stabilizatorami UV (rys. 7.64), co pokrywa się z wynikami opisanymi w podrozdziale 7.5.3. Degradacja hydrolityczna (rys. 7.65 – 7.67) spowodowała nieznaczny wzrost wytrzymałości na rozciąganie oraz spadek modułu

i odkształcenia przy zerwaniu nowo wytworzonych kompozytów hybrydowych PCTUV1 i PCTUV3.

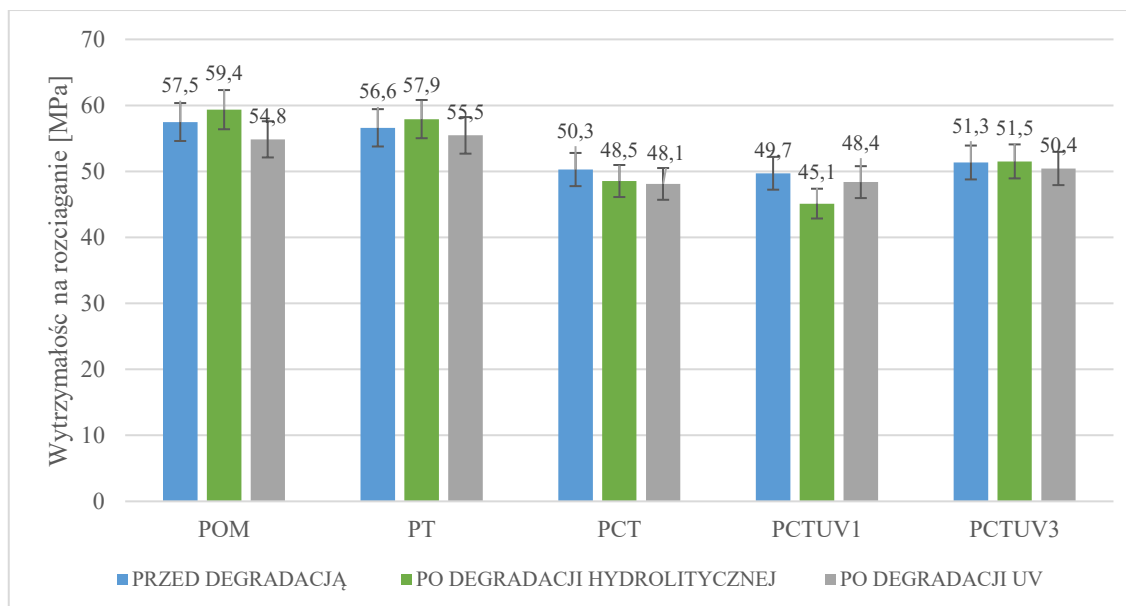
Badania przeprowadzone po przyspieszonym starzeniu (rys. 7.68 – 7.70) potwierdziły wpływ stabilizatorów UV oraz tlenku tytanu (IV) na przeciwdziałanie negatywnym skutkom fotodegradacji.



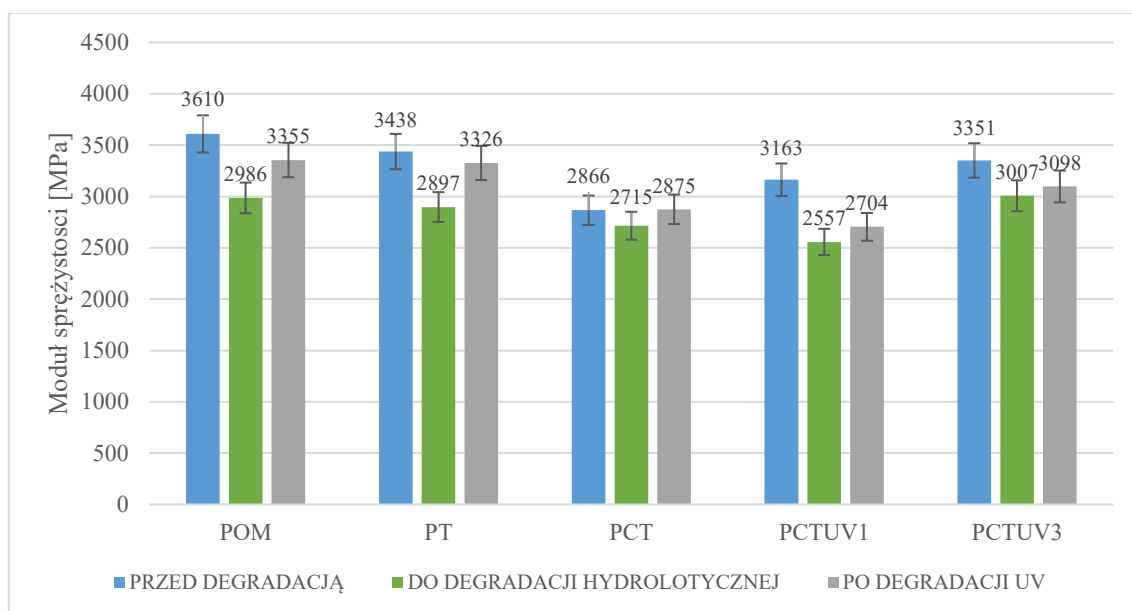
Rys. 7.64 Chłonność wody badanych kompozytów hybrydowych: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); ciemnozielony – PCT; żółty – PCTUV1; jasnozielony – PCTUV3



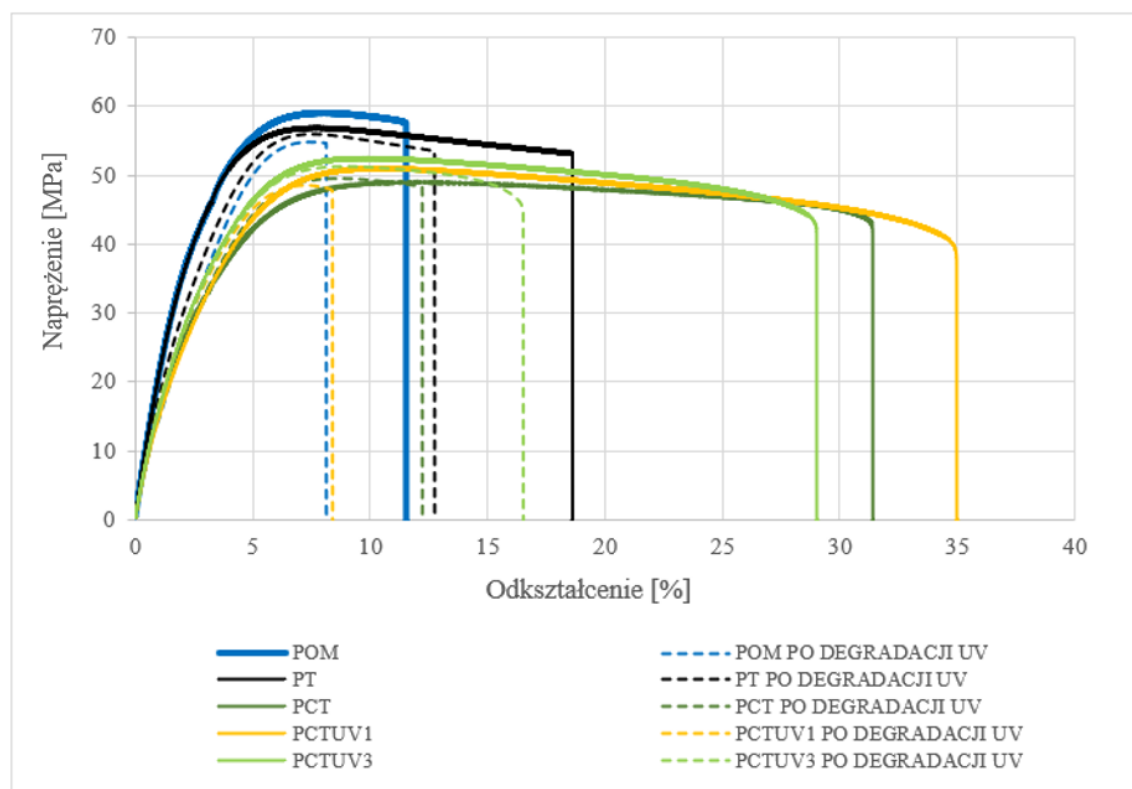
Rys. 7.65 Przykładowe krzywe rozciągania kompozytów hybrydowych przed i po degradacji hydrolitycznej: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); ciemnozielony – PCT; żółty – PCTUV1; jasnozielony – PCTUV3



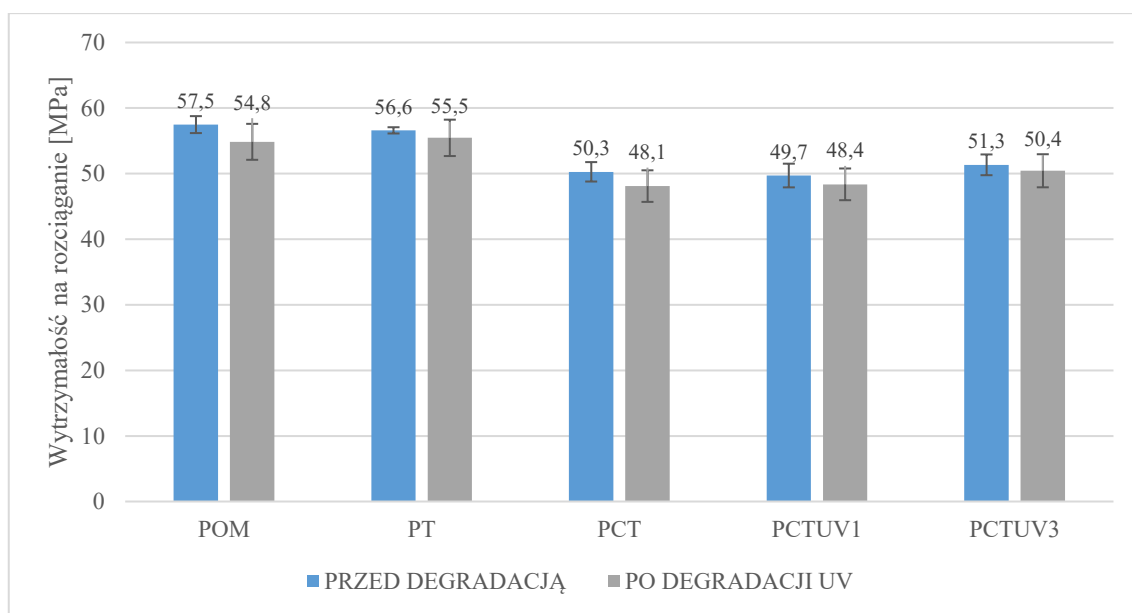
Rys. 7.66 Wytężalność na rozciąganie kompozytów hybrydowych przed degradacją oraz po degradacji hydrolitycznej i degradacji UV



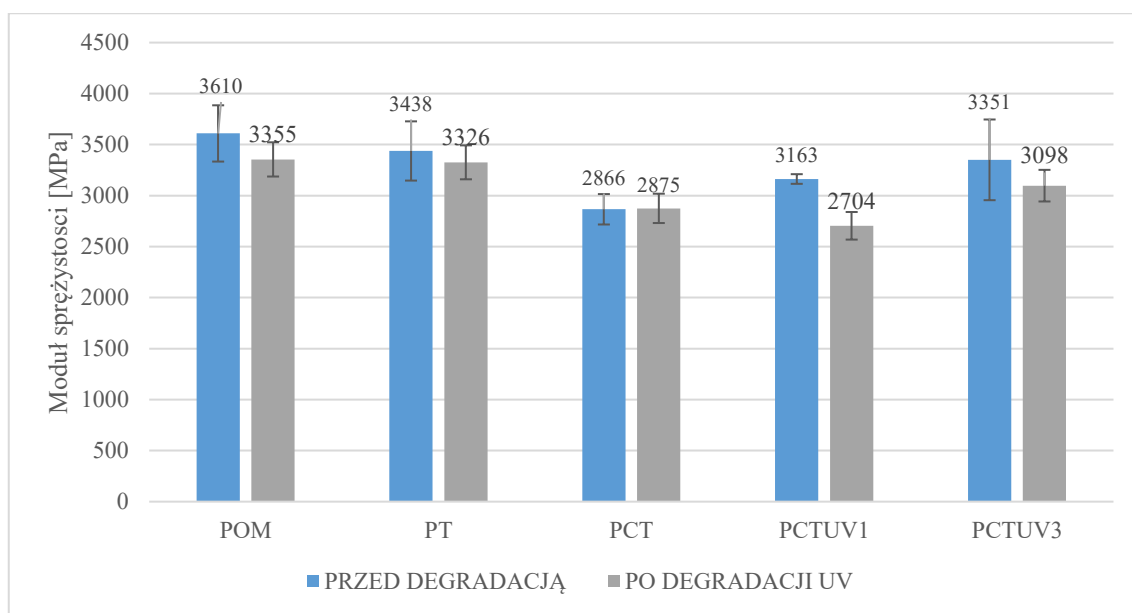
Rys. 7.67 Moduł sprężystości kompozytów hybrydowych przed degradacją oraz po degradacji hydrolitycznej i degradacji UV



Rys. 7.68 Przykładowe krzywe rozciągania kompozytów hybrydowych przed i po przyspieszonym starzeniu: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); ciemnozielony – PCT; żółty – PCTUV1; jasnozielony – PCTUV3



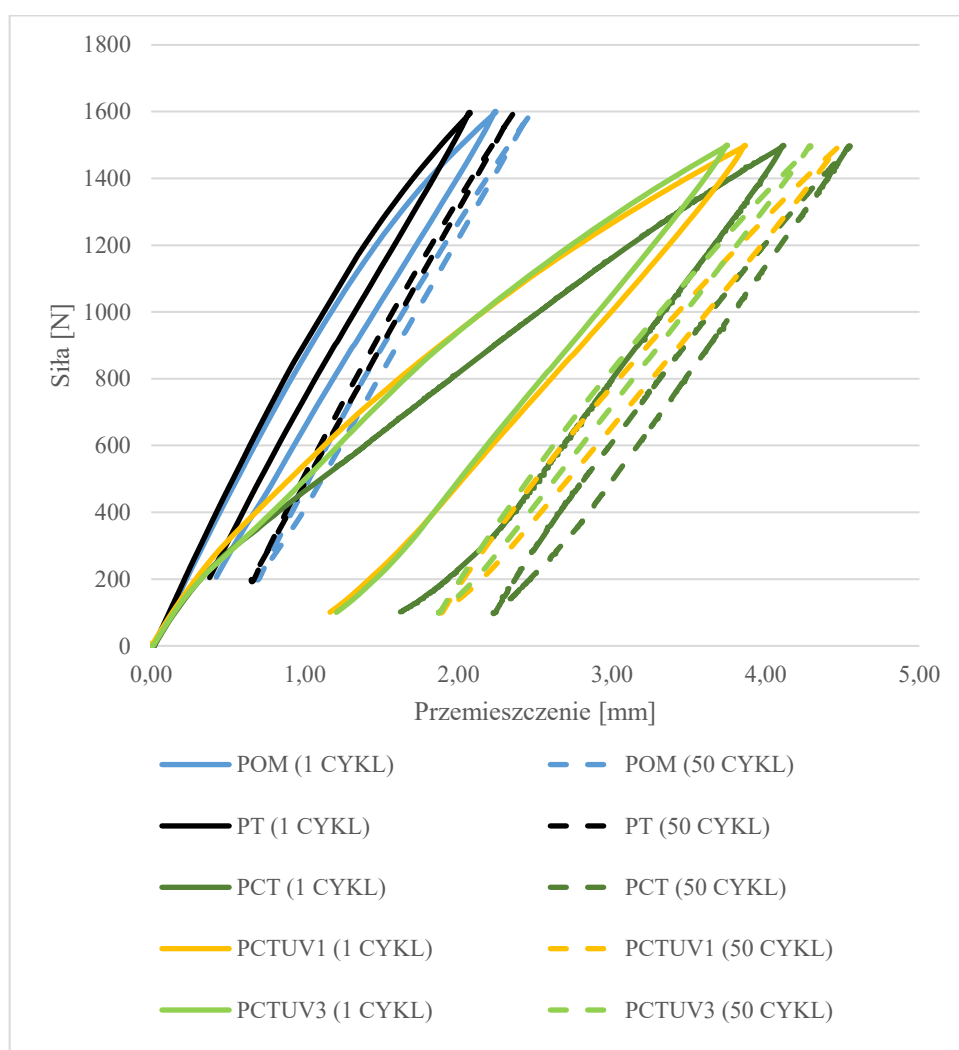
Rys. 7.69 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów hybrydowych przed i po przyspieszonym starzeniu



Rys. 7.70 Moduł sprężystości kompozytów hybrydowych przed i po przyspieszonym starzeniu

7.6.2. Pętle histerezy mechanicznej

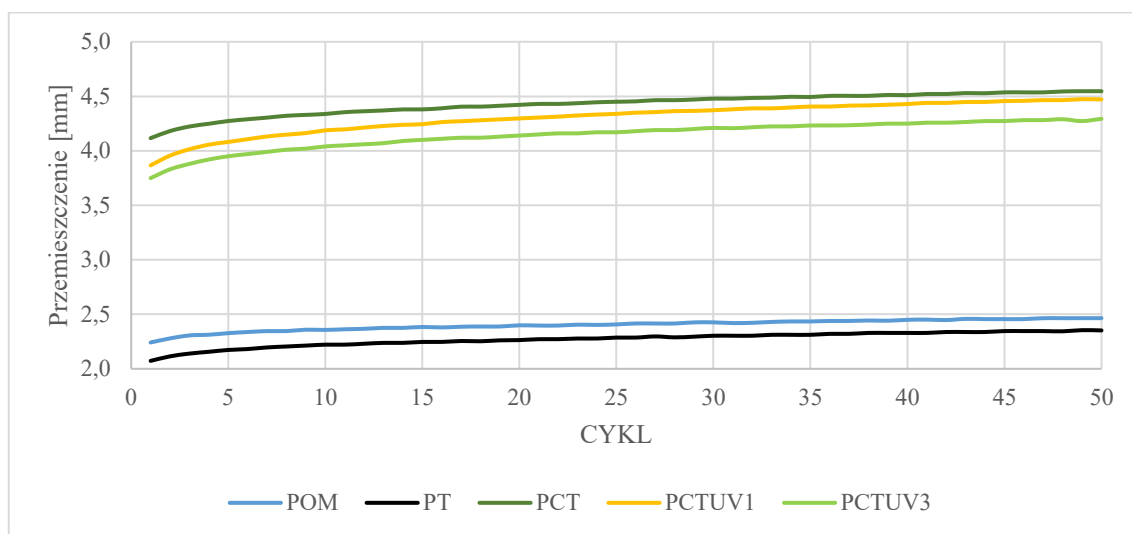
Na rysunku 7.71 przedstawiono efekty rozpraszania energii mechanicznej obserwowane podczas pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy finalnie wybranych kompozycji. Zaobserwowano znacznie wyższą zdolność do rozpraszania energii kompozytów na osnowie polioksymetylenu Hostaform C2521. Natomiast dodatek stabilizatorów UV nieznacznie ją obniżył zwiększając sztywność próbek



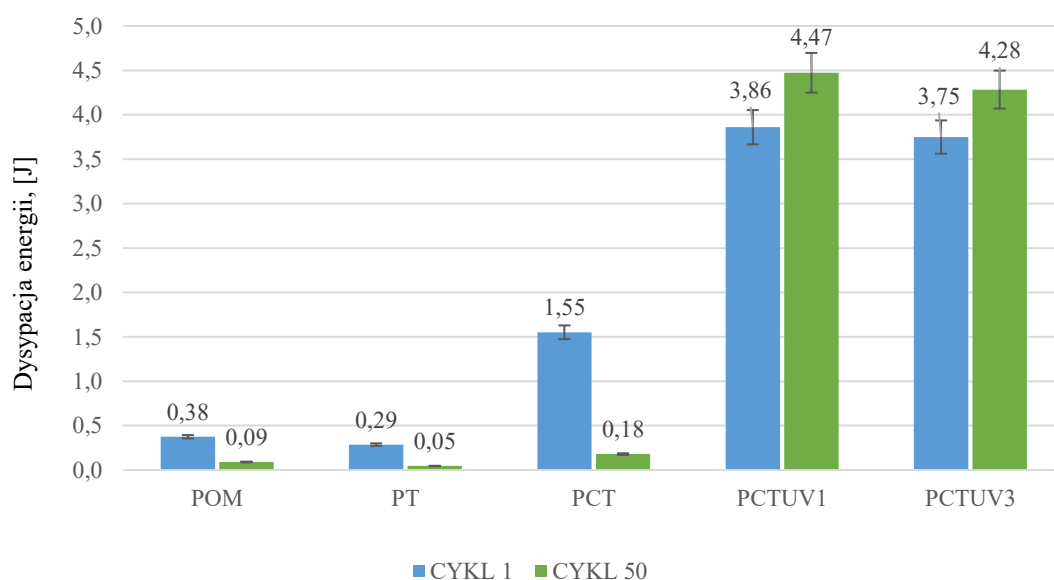
Rys. 7.71 Porównanie pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy mechanicznej badanych kompozytów: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); ciemnozielony – PCT; żółty – PCTUV1; jasnozielony – PCTUV3

Na rysunku 7.72 przedstawiającym wykres pełzania kompozytów poddawanych cyklicznym obciążeniom i odciażaniom można zaobserwować tę samą zależność.

Dodanie tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV usztywnia materiał zmniejszając jego pełzanie i zdolność do przenoszenia energii (rys. 7.73).



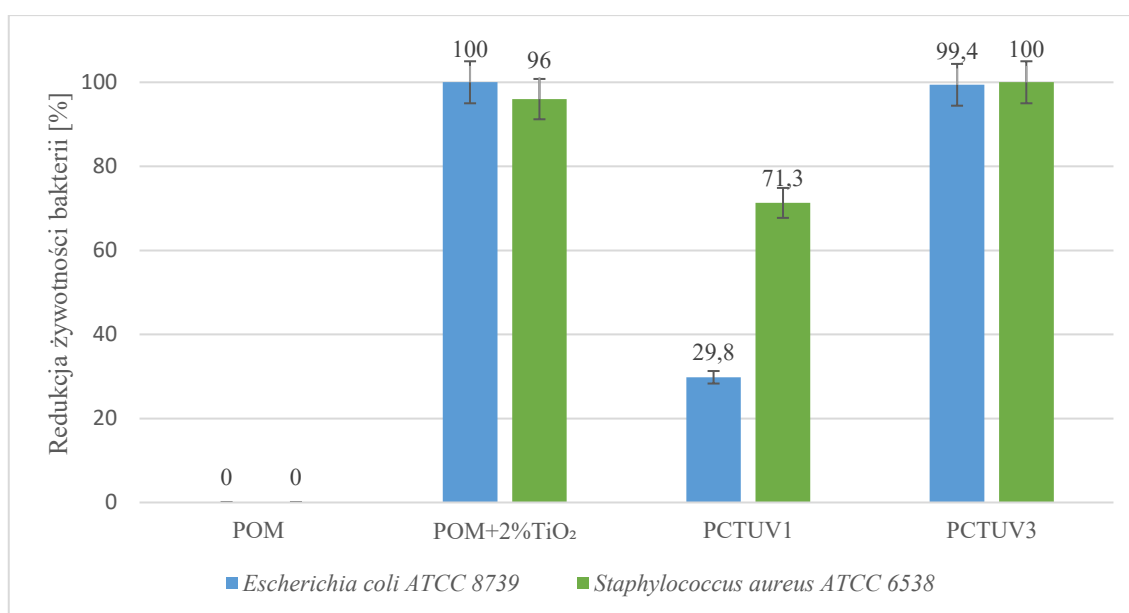
Rys. 7.72 Pełzanie kompozytów hybrydowych: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); ciemnozielony – PCT; żółty – PCTUV1; jasnozielony – PCTUV3



Rys. 7.73 Energia dyssypacji mechanicznej kompozytów hybrydowych

7.6.3. Działanie antybakteryjne

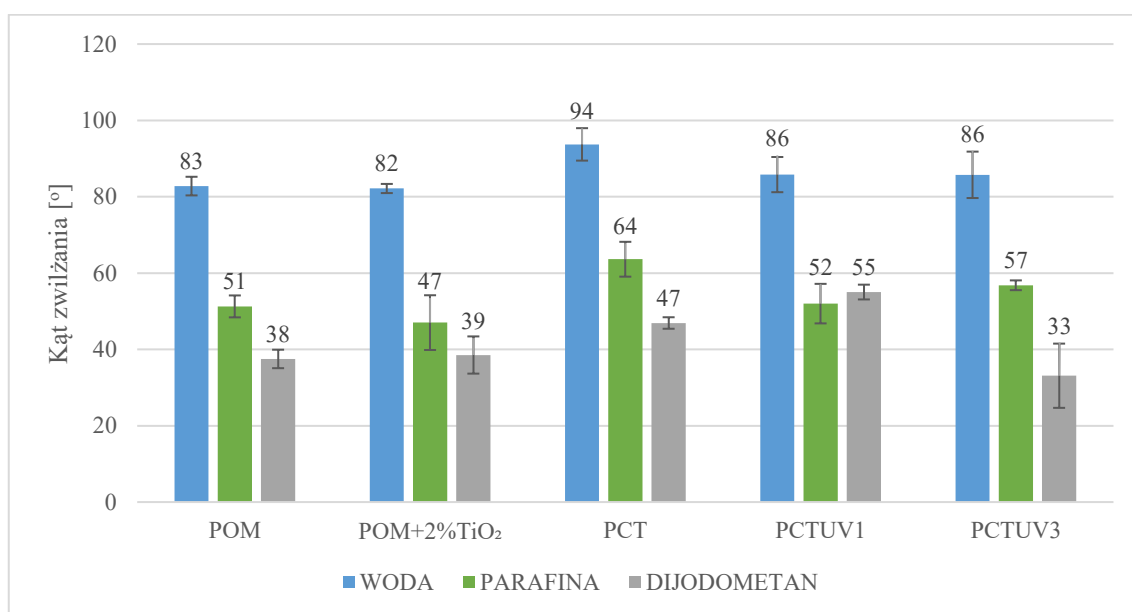
Na końcowo wybranych kompozycjach z dodatkiem tlenku tytanu (IV) powtórzono także badania aktywności przeciwbakteryjnej. Wyniki przedstawione na rysunku 7.74 potwierdziły silne działanie antybakteryjne TiO_2 . Kompozyt na osnowie polioksymetylenu o zwiększonej udarności (Hostaform C2521) z dodatkiem 2% wag. TiO_2 i 2% wag. stabilizatora UV3 wykazywał niezmniejszoną antybakteryjność wobec obu szczepów. W przypadku próbki z dodatkiem UV1 aktywność przeciwbakteryjna zmniejszyła się i wobec *Escherichia coli* ATCC 8739 wynosiła 29,8%, a *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 była równa 73,3%. Wyniki te podkreślają bardzo duży potencjał antybakteryjny tlenku tytanu (IV) w kompozytach na osnowie POM. Uwidacznia to jego stabilność w przypadku różnego typu polioksymetylenu oraz kompozytów hybrydowych modyfikowanych dodatkowo stabilizatorami UV.



Rys. 7.74 Redukcja żywotności bakterii *Escherichia coli* ATCC 8739 i *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 kompozytów hybrydowych

7.6.4. Zwilżalność i napięcie powierzchniowe

Rysunek 7.75 przedstawia kąty zwilżania kompozytów trzema różnymi cieczami: wodą, parafiną i diiodometanem. Kompozyt PCT jest najbardziej hydrofobowy. Zmierzony kąt zwilżania wynosił odpowiednio: 94° dla wody, 64° dla parafiny oraz 47° dla diiodometanu. Modyfikacje stabilizatorami UV powodują spadek właściwości hydrofobowych powierzchni, szczególnie jest to zauważalne dla wody i parafiny, gdzie spadek wynosił odpowiednio około 9% i 11 – 19% względem kompozytu PCT.



Rys. 7.75 Kąt zwilżania kompozytów hybrydowych zmierzony dla cieczy: woda, parafina i diiodometan

Porównując wyniki przedstawione w tabeli 7.13 można zaobserwować, iż najwyższą wartość całkowitej energii powierzchniowej posiada kompozyt PCTUV3 (46,82 mJ/m²), kolejno dla POM i PT i PCT (38 – 43 mJ/m²), najniższą natomiast posiada PCT (35,99 mJ/m²). Badane próbki są polarne, gdyż posiadają powierzchnie zdominowane przez siły van der Waalsa.

Tabela 7.13 napięcie powierzchniowe kompozytów hybrydowych

Próbka	γ_s [mJ/m²]	γ_s LW [mJ/m²]	γ_s AB [mJ/m²]
POM	43,27	40,84	2,43
PT	43,03	40,34	2,69
PCT	38,92	38,52	0,40
PCTUV1	35,99	31,30	4,63
PCTUV3	46,82	43,62	3,20

7.6.5. Podsumowanie

Na podstawie wcześniejszych badań wybrano kompozycje o najlepszych właściwościach takich jak antybakteryjność, uderność i odporność na starzenie. W końcowym etapie skupiono się na ocenie synergicznego wpływu modyfikatorów na wyżej wymienione aspekty.

Dodanie stabilizatorów UV do kompozytu PCT obniżyło gęstość o około 4%. UV1 wpłynął na nieznaczne zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie, ale zwiększył moduł sprężystości o 10% oraz wytrzymałość na zginanie o 5%. Z kolei dodatek UV3 zwiększył wytrzymałość na rozciąganie oraz moduł sprężystości, a także wytrzymałość na zginanie. Dodanie stabilizatorów UV doprowadziło do niewielkiego wzrostu uderności kompozytu PTC. Kompozyty zawierające tlenek tytanu (IV) w polioksymetylenie o zwiększonej uderności pokazują niemal dwukrotny wzrost odporności na dynamiczne uderzenia w porównaniu do kompozytów z tlenkiem tytanu (IV) na osnowie POM Tarnoform 500CE.

W badaniach chłonności wody kompozyty ze stabilizatorami UV wykazały wzrost masy względem próbek bez tego dodatku. Degradacja hydrolityczna doprowadziła do niewielkiego wzrostu odporności na rozciąganie oraz zmniejszenia modułu i odkształcenia przy zerwaniu kompozytów hybrydowych PCTUV1 i PCTUV3.

Analizy wykonane po przyspieszonym starzeniu potwierdziły, że stabilizatory UV oraz tlenek tytanu (IV) mają wpływ na minimalizowanie szkodliwych efektów fotodegradacji.

Dodatki UV usztywniły kompozyt, nieznacznie zmniejszając jego pełzanie i zdolność do rozpraszania energii.

Powtórzone badania antybakteryjne wykazały efektywność TiO_2 , a kompozyt PCTUV3 wykazywał się bardzo wysoką antybakteryjnością osiągając 99,4% skuteczności wobec *Escherichia coli* ATCC 8739 oraz około 100% wobec *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

Modyfikacje stabilizatorami UV wpływają na nieznaczne zmniejszenie kąta zwilżania kompozytów.

Przeprowadzone w tym podrozdziale badania potwierdziły synergiczne działanie wszystkich zastosowanych modyfikatorów dodanych do kompozytów hybrydowych.

8. Wnioski

Niniejsza praca była zrealizowana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy V”, umowa: DWD/5/0234/2021.

W wyniku działań podjętych w niniejszym doktoracie przeprowadzono badania nad możliwością wytworzenia kompozytów na osnowie polioksymetylenu o innowacyjnych właściwościach do zastosowań w przemyśle medycznym. Zgodnie z przedstawionym tematem podjęto próbę opracowania materiałów antybakteryjnych o podwyższonych właściwościach antyadhezyjnych, przeciwstarzeniowych oraz zwiększonej odporności na udarowe obciążenia zewnętrzne.

W pierwszym etapie pracy, którego celem było nadanie właściwości antybakteryjnych, wytworzono kompozyty z dodatkiem metali i tlenków metali. Spośród zastosowanych dodatków najwyższą aktywność biobójczą wykazał tlenek tytanu (IV), całkowicie eliminując *Escherichia coli* (100%) oraz redukując populację *Staphylococcus aureus* o 96% przy tylko niewielkim pogorszeniu właściwości wytrzymałościowych niemodyfikowanego polioksymetylenu. Zrealizowano kamień milowy projektu, którym było obniżenie aktywności bakteryjnej o co najmniej 80% wobec szczepów wzorcowych bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych.

Kolejnym podjętym krokiem była poprawa udarności oznaczanej metodą Charpy'ego o 20 kJ/m² czyli około 40%. Testowano dodatki takie jak silikonowy masterbatch Dow Corning MB40-006, włókna aramidowe o dwóch różnych długościach oraz polioksymetylen o podwyższonej udarności. Ostatecznie udało się osiągnąć zadawalający i powtarzalny efekt wytwarzając kompozyt na osnowie wzmacnianego udarnościowo polioksymetylenu Hostaform C2521 i tlenku tytanu (IV) realizując tym samym kolejny kamień milowy podnosząc udarność o około 72% względem kompozytu POM+2%TiO₂ (PT). Wytworzony kompozyt cechował się też zwiększoną hydrofobowością dla cieczy: woda, parafina oraz diiodometan.

Dodatek stabilizatorów UV wpłynął korzystnie na redukcję skutków związanych z fotodegradacją co badano przy pomocy testów wytrzymałościowych oraz kalorymetrii różnicowej (DSC). Dodatkowo próbki z ich dodatkiem wykazywały mniejsze żółknięcie i kredowanie na powierzchni względem materiału niemodyfikowanego. Ponadto

stosowany w celach antybakteryjnych tlenek tytanu (IV) zadziałał jako absorber UV, ograniczając degradację.

Badania przeprowadzone w ostatnim etapie potwierdziły synergiczne działanie modyfikatorów. Udało się otrzymać antybakteryjny kompozyt na osnowie polioksymetylenu o podwyższonych właściwościach antyadhezyjnych, przeciwstarzeniowych oraz zwiększonej odporności na udarowe obciążenia zewnętrzne, tym samym realizując założenia pracy doktorskiej.

Spis literatury

- [1] Rajak, D. K., Pagar, D. D., Menezes, P. L., & Linul, E. (2019). Fiber-reinforced polymer composites: Manufacturing, properties, and applications. *Polymers*, 11(10), 1667.
DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11101667>
- [2] Gullapalli, R. P., & Mazzitelli, C. L. (2015). Polyethylene glycols in oral and parenteral formulations—A critical review. *International Journal of Pharmaceutics*, 496(2), 219-239.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.11.015>
- [3] Boczkowska, A., Kapuściński, J., Lindemann, Z., Witemberg-Perzyk, D., & Wojciechowski, S. (2003). *Kompozyty*, II (pp. 22–32). Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
- [4] Kendall, M., & Lynch, I. (2016). Long-term monitoring for nanomedicine implants and drugs. *Nature nanotechnology*, 11(3), 206-210.
DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.341>
- [5] Kutz, M. (2002). *Handbook of materials selection*. John Wiley & Sons.
- [6] Borjihan, Q., & Dong, A. (2020). Design of nanoengineered antibacterial polymers for biomedical applications. *Biomaterials science*, 8(24), 6867-6882.
DOI: <https://doi.org/10.1039/D0BM00788A>
- [7] Hajipour, M. J., Fromm, K. M., Ashkarran, A. A., de Aberasturi, D. J., de Larramendi, I. R., Rojo, T., ... & Mahmoudi, M. (2012). *Antibacterial properties of nanoparticles*. *Trends in biotechnology*, 30(10), 499-511.
DOI: 10.1016/j.tibtech.2012.06.004
- [8] Gupta, A., Mumtaz, S., Li, C. H., Hussain, I., & Rotello, V. M. (2019). Combatting antibiotic-resistant bacteria using nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 48(2), 415-427.
DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CS00748E>
- [9] Damodaran, V. B., Bhatnagar, D., & Murthy, N. S. (2016). *Biomedical polymers: synthesis and processing* (p. 71). Cham, Switzerland: Springer.
- [10] McKeen, L. W. (2014). Plastics used in medical devices. In *Handbook of polymer applications in medicine and medical devices* (pp. 21-53). William Andrew

Publishing.

DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-22805-3.00003-7>

- [11] Hu, K. H., Wang, J., Schraube, S., Xu, Y. F., Hu, X. G., & Stengler, R. (2009). Tribological properties of MoS₂ nano-balls as filler in polyoxymethylene-based composite layer of three-layer self-lubrication bearing materials. *Wear*, 266(11-12), 1198-1207.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.03.036>
- [12] McKen, L. W. (2014). The effect of temperature and other factors on plastics and elastomers. William Andrew.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-31016-1.00003-9>
- [13] Hostaform brochure, https://www.celanese.com/-/media/Engineered%20Materials/Files/Product%20Sell%20Sheets/POM-062_HostaformProductManual_EU_EN_0614.pdf <27.05.2025>
- [14] Lüftl, S., Visakh, P. M., & Chandran, S. (2014). Polyoxymethylene handbook: structure, properties, applications and their nanocomposites. John Wiley & Sons.
- [15] Alsup, R. G., Punderson, J. O., & Leverett, G. F. (1959). The effect of solvents on high molecular weight, stable acetal resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 1(2), 185-191.
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1959.070010209>
- [16] Carraher Jr, C. E. (2003). Seymour/Carraher's polymer chemistry. *CRC press*.
DOI: <https://doi.org/10.4324/9780203911303>
- [17] Yousif, E., & Haddad, R. (2013). *Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene*. SpringerPlus, 2(1), 398.
DOI:10.1186/2193-1801-2 398
- [18] Kobayashi, T., & Shinohara, K. I. (1996). U.S. Patent No. 5,523,341. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [19] Zahran, R. R. (1998). Effect of γ -irradiation on the ultrasonic and structural properties of polyoxymethylene. *Materials Letters*, 37(1-2), 83-89.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(98\)00070-6](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(98)00070-6)
- [20] Utracki, L. A. (1998). *Polyoxymethylene (acetal resins)*. In *Commercial Polymer Blends* (pp. 399-406). Boston, MA: Springer US.
- [21] Pielichowska, K. (2015). *Polyacetals*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA,.

- [22] Sastri V. R. (2022). Chapter 7: Engineering thermoplastics: Acrylics, polycarbonates, polyurethanes, polyacetals, polyesters, and polyamides. In *Plastics in medical devices* (pp. 167-232). DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85126-8.00011-4>
- [23] Kuciel, S., Bazan, P., Liber-Kneć, A., & Gądek-Moszczak, A. (2019). Physico-mechanical properties of the poly (oxymethylene) composites reinforced with glass fibers under dynamical loading. *Polymers*, 11(12), 2064. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11122064>
- [24] Pielichowska, K. (2015). Preparation and characterization of polyoxymethylene nanocomposites. In V. Mittal (Ed.), *Manufacturing of nanocomposites with engineering plastics* (pp. 103-125). Woodhead Publishing. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-308-9.00006-9>
- [25] Marturano, V., Cerruti, P., & Ambrogio, V. (2017). Polymer additives. *Physical Sciences Reviews*, 2(6). DOI: <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0130>
- [26] Zweifel, H. (2000). *Plastics additives handbook*. Hanser Publishers.
- [27] Bijelic, A., Aureliano, M., & Rompel, A. (2018). The antibacterial activity of polyoxometalates: structures, antibiotic effects and future perspectives. *Chemical Communications*, 54(10), 1153-1169. DOI: [10.1039/C7CC07549A](https://doi.org/10.1039/C7CC07549A)
- [28] Bazan, P., Mazur, K. E., Rybicka, K., & Kuciel, S. (2023). The influence of organic and inorganic antibacterial additives on the strength and biocidal properties of thermoplastic elastomers (TPO). *Industrial Crops and Products*, 198, 116682. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116682>
- [29] Alli, Y. A., Adewuyi, S., Bada, B. S., Thomas, S., & Anuar, H. (2022). Quaternary trimethyl chitosan chloride capped bismuth nanoparticles with positive surface charges: catalytic and antibacterial activities. *Journal of Cluster Science*, 33(5), 2311-2324. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10876-021-02156-8>
- [30] Makvandi, P., Wang, C. Y., Zare, E. N., Borzacchiello, A., Niu, L. N., & Tay, F. R. (2020). Metal-based nanomaterials in biomedical applications: antimicrobial activity and cytotoxicity aspects. *Advanced Functional Materials*, 30(22),

1910021.

DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201910021>

- [31] Gu, X., Xu, Z., Gu, L., Xu, H., Han, F., Chen, B., & Pan, X. (2021). Preparation and antibacterial properties of gold nanoparticles: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(1), 167-187.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01071-0>

- [32] Li, S. C., Li, B., & Qin, Z. J. (2010). The effect of the Nano-ZnO concentration on the mechanical, antibacterial and melt rheological properties of LLDPE/modified Nano-ZnO composite films. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49(13), 1334-1338.

DOI: <https://doi.org/10.1080/03602559.2010.496431>

- [33] Makvandi, P. (2020). C. y. Wang, EN Zare, A. Borzacchiello, L. n. Niu, FR Tay. *Adv. Funct. Mater*, 30, 1910021.

- [34] Seil, J. T., & Webster, T. J. (2012). Antimicrobial applications of nanotechnology: methods and literature. *International journal of nanomedicine*, 2767-2781.

DOI: <https://doi.org/10.2147/IJN.S24805>

- [35] Pal, S., Tak, Y. K., & Song, J. M. (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Applied and environmental microbiology*, 73(6), 1712-1720.

DOI: <https://doi.org/10.1128/AEM.02218-06>

- [36] Song, J., & Jang, J. (2014). Antimicrobial polymer nanostructures: Synthetic route, mechanism of action and perspective. *Advances in colloid and interface science*, 203, 37-50.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.11.007>

- [37] Zeng, Y., Liu, Y., Wang, L., Huang, H., Zhang, X., Liu, Y., ... & Li, Y. (2020). Effect of silver nanoparticles on the microstructure, non-isothermal crystallization behavior and antibacterial activity of polyoxymethylene. *Polymers*, 12(2), 424.

DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12020424>

- [38] Mie, R., Samsudin, M. W., Din, L. B., Ahmad, A., Ibrahim, N., & Adnan, S. N. A. (2014). Synthesis of silver nanoparticles with antibacterial activity using the lichen *Parmotrema praesorediosum*. *International journal of nanomedicine*, 121-

127.

DOI: <https://doi.org/10.2147/IJN.S52306>

- [39] Jeong, S. H., Yeo, S. Y., & Yi, S. C. (2005). The effect of filler particle size on the antibacterial properties of compounded polymer/silver fibers. *Journal of Materials Science*, 40(20), 5407-5411.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-005-4339-8>

- [40] Bera, R. K., Mandal, S. M., & Raj, C. R. (2014). Antimicrobial activity of fluorescent Ag nanoparticles. *Letters in applied microbiology*, 58(6), 520-526.

DOI: <https://doi.org/10.1111/lam.12222>

- [41] Khan, S. T., Al-Khedhairy, A. A., & Musarrat, J. (2015). ZnO and TiO₂ nanoparticles as novel antimicrobial agents for oral hygiene: a review. *Journal of Nanoparticle Research*, 17(6), 276.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3074-6>

- [42] Bondarenko, O., Juganson, K., Ivask, A., Kasemets, K., Mortimer, M., & Kahru, A. (2013). Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review. *Archives of toxicology*, 87(7), 1181-1200.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s00204-013-1079-4>

- [43] Padmavathy, N., & Vijayaraghavan, R. (2008). Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study. *Science and technology of advanced materials*.

DOI: <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/3/035004>

- [44] Azam, A., Ahmed, A. S., Oves, M., Khan, M. S., Habib, S. S., & Memic, A. (2012). Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study. *International journal of nanomedicine*, 6003-6009.

DOI: <https://doi.org/10.2147/IJN.S35347>

- [45] Črešnar, K. P., Zemljič, L. F., Papadopoulos, L., Terzopoulou, Z., Zamboulis, A., Klonos, P. A., ... & Pissis, P. (2021). Effects of Ag, ZnO and TiO₂ nanoparticles at low contents on the crystallization, semicrystalline morphology, interfacial phenomena and segmental dynamics of PLA. *Materials Today Communications*, 27, 102192.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102192>

- [46] Ding, L. B., Rui, J., & Li, J. T. (2013). The effect of nanoparticles modification on PLA/nano-ZnO composite. *Applied Mechanics and Materials*, 420, 230-233.
DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.420.230>
- [47] Wacharawichanant, S., Thongyai, S., Phutthaphan, A., & Eiamsam-ang, C. (2008). Effect of particle sizes of zinc oxide on mechanical, thermal and morphological properties of polyoxymethylene/zinc oxide nanocomposites. *Polymer Testing*, 27(8), 971-976.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.08.012>
- [48] Wacharawichanant, S., Sangkhaphan, A., Sa-Nguanwong, N., Khamnonwat, V., Thongyai, S., & Praserttham, P. (2012). Effects of particle type on thermal and mechanical properties of polyoxymethylene nanocomposites. *Journal of applied polymer science*, 123(6), 3217-3224.
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.34984>
- [49] Gao, X., Qu, C., Zhang, Q., Peng, Y., & Fu, Q. (2004). Brittle-ductile transition and toughening mechanism in POM/TPU/CaCO₃ ternary composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289(1), 41-48.
DOI: <https://doi.org/10.1002/mame.200300222>
- [50] Mathur, A. B. (2003). *Testing and evaluation of plastics*. Allied Publishers.
- [51] Zieliński, J. (2002). Blendy i kompozyty polimerowe. *Polimery*, 47(5), 305-309.
Retrieved from <https://www.ichp.vot.pl/index.php/p/article/view/1974>
- [52] Timmons, C. O., & Zisman, W. A. (1966). The effect of liquid structure on contact angle hysteresis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 22(2), 165-171.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(66\)90080-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(66)90080-4)
- [53] Liu, W., Wu, X., Li, Y., Liu, S., Lv, Y., & Zhang, C. (2022). Fabrication of silver ions aramid fibers and polyethylene composites with excellent antibacterial and mechanical properties. *e-Polymers*, 22(1), 917-928.
DOI: <https://doi.org/10.1515/epoly-2022-0082>
- [54] Bürgers, R., Eidt, A., Frankenberger, R., Rosentritt, M., Schweikl, H., Handel, G., & Hahnel, S. (2009). The anti-adherence activity and bactericidal effect of microparticulate silver additives in composite resin materials. *Archives of Oral Biology*, 54(6), 595-601.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.archoralbio.2009.03.004>

- [55] Liang, X., Qin, L., Wang, J., Zhu, J., Zhang, Y., & Liu, J. (2018). Facile construction of long-lasting antibacterial membrane by using an orientated halloysite nanotubes interlayer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(9), 3235-3245.
DOI:10.1021/acs.iecr.7b04725.
- [56] Sachhidananda S (2017) Fiber Reinforced Composites - A Review. *J Material Sci Eng* 6: 341.
DOI: [10.4172/2169-0022.1000341](https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000341)
- [57] Singha, K. (2012). A short review on basalt fiber. *International Journal of Textile Science*, 1(4), 19-28.
DOI: 10.5923/j.textile.20120104.02
- [58] Wang, Y.; Cheng, L.; Cui, X.; Guo, W. Crystallization Behavior and Properties of Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composites. *Polym. 2019, Vol. 11, Page 1198* **2019**, 11, 1198.
DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11071198>
- [59] Chen, J.; Wang, J.; Ding, A.; Ni, A.; Chen, H. Flame retardancy and mechanical properties of glass fibre reinforced polyethylene composites filled with novel intumescent flame retardant. *Compos. Part B Eng.* **2019**, 179, 107555.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107555>
- [60] Asadi, A.; Baaij, F.; Mainka, H.; Rademacher, M.; Thompson, J.; Kalaitzidou, K. Basalt fibers as a sustainable and cost-effective alternative to glass fibers in sheet molding compound (SMC). *Compos. Part B Eng.* **2017**, 123, 210–218.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.05.017>
- [61] Liu, C., Long, C., Chen, L., Liu, J., Cao, T., & Zhang, J. (2016). Mechanical and tribological properties of short basalt fiber-reinforced polyoxymethylene composites. *폴리머*, 40(6), 836-845.
DOI: 10.7317/pk.2016.40.6.836
- [62] Wang, Y., Wang, X., & Wu, D. (2016). Mechanical and tribological enhancement of polyoxymethylene-based composites with long basalt fiber through melt pultrusion. *Composite Interfaces*, 23(8), 743-761.
DOI: <https://doi.org/10.1080/09276440.2016.1168124>.
- [63] Hart-Smith LJ (1987) *Engineered Materials Handbook (Vol. 1)*. ASM International, Ohio 479-495.

- [64] Wenzhong, N., Kang, Q., Shaofeng, L., & Lujie, Z. (2016). Mechanical enhancement, morphology, and crystallization kinetics of polyoxymethylene-based composites with recycled carbon fiber. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 29(7), 935-950.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106209>
- [65] Tang, G., Shao, C., Hu, X., & Tang, T. (2016). The mechanical properties of carbon fiber-reinforced polyoxymethylene composites filled with silaned nano-SiO₂. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 29(7), 1020-1029.
DOI: <https://doi.org/10.1177/0892705714556828>
- [66] Rosato DV, Rosato DV (2004) *Reinforced plastics handbook*. Elsevier.
- [67] Wu SR, Sheu GS, Shyu SS (1996) Kevlar fiber-epoxy adhesion and its effect on composite mechanical and fracture properties by plasma and chemical treatment. *Journal of Applied Polymer Science* 62: 1347-1360.
DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19961128\)62:9<1347::AID-APP5>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961128)62:9<1347::AID-APP5>3.0.CO;2-H)
- [68] Kodama M, Karino I (1986) Polar-polar interaction between the reinforcement and matrix for kevlar fiber-reinforced composite: Effect of using the blend of polar polymers as matrix. *Journal of Applied Polymer Science* 32: 5345-5355.
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1986.070320609>
- [69] Pihlil, H., & Tosun, N. (2002). Effect of load and speed on the wear behaviour of woven glass fabrics and aramid fibre-reinforced composites. *Wear*, 252(11-12), 979-984.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(02\)00062-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(02)00062-5)
- [70] Luo, W., Ding, Q., Li, Y., Zhou, S., Zou, H., & Liang, M. (2015). Effect of shape morphology on mechanical, rheological and tribological properties of polyoxymethylene/aramid composites. *Polymer Science Series A*, 57, 209-220.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965545X15020108>
- [71] Stipho, H. D. (1998). Repair of acrylic resin denture base reinforced with glass fiber. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 80(5), 546-550.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(98\)70030-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(98)70030-7)
- [72] Dyer, S. R., Lassila, L. V., Jokinen, M., & Vallittu, P. K. (2004). Effect of fiber position and orientation on fracture load of fiber-reinforced composite. *Dental Materials*, 20(10), 947-955.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2003.12.003>

- [73] Arroyo, M., Zitzumbo, R., & Avalos, F. (2000). Composites based on PP/EPDM blends and aramid short fibres. Morphology/behaviour relationship. *Polymer*, 41(16), 6351-6359.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00821-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00821-6)

- [74] Jiang, Z., Zhang, H., Zhang, Z., Murayama, H., & Okamoto, K. (2008). Improved bonding between PAN-based carbon fibers and fullerene-modified epoxy matrix. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(11), 1762-1767.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.08.005>

- [75] Li, H., Xu, Y., Zhang, T., Niu, K., Wang, Y., Zhao, Y., & Zhang, B. (2020). Interfacial adhesion and shear behaviors of aramid fiber/polyamide 6 composites under different thermal treatments. *Polymer Testing*, 81, 106209.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106209>

- [76] Patterson, B. A., Malakooti, M. H., Lin, J., Okorom, A., & Sodano, H. A. (2018). Aramid nanofibers for multiscale fiber reinforcement of polymer composites. *Composites Science and Technology*, 161, 92-99.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.04.005>

- [77] Zhang, Y., Yu, C., Chu, P. K., Lv, F., Zhang, C., Ji, J., ... & Wang, H. (2012). Mechanical and thermal properties of basalt fiber reinforced poly (butylene succinate) composites. *Materials Chemistry and Physics*, 133(2-3), 845-849.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.105>

- [78] Xiang, D., & Gu, C. (2006). A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with ultra-fine kaolin particulates. *Materials Letters*, 60(5), 689-692.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.09.061>

- [79] Gowda, M. S., Hemavathi, A. B., Srinivas, S., Santhosh, G., & Siddaramaiah, H. (2022). Physico-mechanical, thermal, and tribological studies of polytetrafluoroethylene-filled polyoxymethylene/silicone composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 35(6), 846-859.

DOI: <https://doi.org/10.1177/0892705720925117>

- [80] Gao, Y., Sun, S., He, Y., Wang, X., & Wu, D. (2011). Effect of poly (ethylene oxide) on tribological performance and impact fracture behavior of polyoxymethylene/polytetrafluoroethylene fiber composites. *Composites Part B: Engineering*, 42(7), 1945-1955.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.05.044>

- [81] Chen, J., Cao, Y., & Li, H. (2006). Investigation of the friction and wear behaviors of polyoxymethylene/linear low-density polyethylene/ethylene-acrylic-acid blends. *Wear*, 260(11-12), 1342-1348.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.09.035>

- [82] Mehrabzadeh, M., & Rezaee Alam, D. (2000). Study on Physical and Mechanical Properties, Thermal Behaviour and Morphology of Polyacetal and Polyurethane Thermoplastic Elastomer Blends. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 13(3).

DOI: 10.22063/jipst.2000.326

- [83] Palanivelu, K., Balakrishnan, S., & Rengasamy, P. (2000). Thermoplastic polyurethane toughened polyacetal blends. *Polymer testing*, 19(1), 75-83.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(98\)00072-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(98)00072-5)

- [84] Wang, X., & Cui, X. (2005). Effect of ionomers on mechanical properties, morphology, and rheology of polyoxymethylene and its blends with methyl methacrylate-styrene-butadiene copolymer. *European Polymer Journal*, 41(4), 871-880.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.046>

- [85] Xanthos, M., & Dagli, S. S. (1991). Compatibilization of polymer blends by reactive processing. *Polymer Engineering & Science*, 31(13), 929-935.

DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.760311302>

- [86] Uthaman, N., Majeed, A., & Pandurangan. (2006). Impact modification of polyoxymethylene (POM). *e-Polymers*, 6(1), 034.

DOI: <https://doi.org/10.1515/epoly.2006.6.1.438>

- [87] Fakhar, A., Razzaghi-Kashani, M., & Mehranpour, M. (2013). Improvements in tribological properties of polyoxymethylene by aramid short fiber and polytetrafluoroethylene. *Iranian Polymer Journal*, 22, 53-59.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s13726-012-0102-6>

- [88] Bazan, P., Nykiel, M., & Kuciel, S. (2021). Tribo-mechanical properties of composites based on polyoxymethylene reinforced with basalt fiber and silicon carbide whiskers. *Polymer Engineering & Science*, 61(2), 600-611.

DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.25605>

- [89] Rusin-Żurek, K., Kuciel, S., & Kurańska, M. (2023). The effect of functionalized ethylene-n-octene copolymer on mechanical properties of bioPET with organic waste fillers. *Polimery*, 68(6), 330-336.
DOI: <https://doi.org/10.14314/polimery.2023.6.4>
- [90] Allen, N. S., & Edge, M. (2021). Perspectives on additives for polymers. Part 2. Aspects of photostabilization and role of fillers and pigments. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 27(2), 211-239.
DOI: <https://doi.org/10.1002/vnl.21810>
- [91] [CAS No.: 70321-86-7] 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol Specification, <https://www.ambeed.com/product-details/specification/A643284> <22.09.2025>
- [92] Al-Malaika, S., Axtell, F., Rother, R., & Gilbert, M. (2017). Additives for plastics. In M. Gilbert (Ed.), *Brydson's plastics materials* (8th ed., pp. 127–168). Butterworth-Heinemann.
- [93] Moustaghfir, A., Tomasella, E., Jacquet, M., Rivaton, A., Mailhot, B., Gardette, J. L., & Bêche, E. (2006). ZnO/Al₂O₃ coatings for the photoprotection of polycarbonate. *Thin solid films*, 515(2), 662-665.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.234>
- [94] Ravishankar, B., Nayak, S. K., & Kader, M. A. (2019). Hybrid composites for automotive applications—A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 38(18), 835-845.
DOI: <https://doi.org/10.1177/0731684419849708>
- [95] Ravishankar, B., Nayak, S. K., & Kader, M. A. (2019). Hybrid composites for automotive applications—A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 38(18), 835-845.
DOI: <https://doi.org/10.1177/0731684419849708>
- [96] Jawaid, M., & Siengchin, S. (2019). Hybrid composites: A versatile materials for future. *Applied Science and Engineering Progress*, 12(4), 223-223.
DOI: 10.14416/j.asep.2019.09.002
- [97] Materials Science Society of Japan, (1993b). *Composite System in Materials*. Shokabo, Tokyo, Japan, pp. 331_336.
- [98] Sanchez, C., Ribot, F., (1994). *Design of hybrid organic_inorganic materials synthesized via sol_gel chemistry*. New J. Chem. 18 (10), 1007.

- [99] Wolter, H., Storch, W., Ott, H., (1994). New inorganic/organic copolymers (Ormocer) for dental applications. *Mater. Res. Soc. Symp.* 346, 143_149.
DOI: <https://doi.org/10.1557/PROC-346-143>
- [100] Ozer, S., Sen Tunc, E., & Gonulol, N. (2014). Bond Strengths of Silorane-and Methacrylate-Based Composites to Various Underlying Materials. *BioMed Research International*, 2014(1), 782090.
DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/782090>
- [101] Ramakrishna, S., Mayer, J., Wintermantel, E., & Leong, K. W. (2001). Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. *Composites science and technology*, 61(9), 1189-1224.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00241-4](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00241-4)
- [102] Oshiro Junior, J. A., Paiva Abuçafy, M., Berbel Manaia, E., Lallo da Silva, B., Chiari-Andréo, B. G., & Aparecida Chiavacci, L. (2016). Drug delivery systems obtained from silica based organic-inorganic hybrids. *Polymers*, 8(4), 91.
DOI: <https://doi.org/10.3390/polym8040091>
- [103] Gao, S. F., Chen, H. G., Wang, Z. H., Cui, Z. J., & Zhang, Y. H. (2012). Preparation, characterisation and controlled drug release from thermosensitive hybrid hydrogels. *Plastics, rubber and composites*, 41(1), 13-17.
DOI: <https://doi.org/10.1179/1743289811Y.0000000021>
- [104] Xiao, J., Zhu, Y., Liu, Y., Zeng, Y., & Xu, F. (2009). An asymmetric coating composed of gelatin and hydroxyapatite for the delivery of water insoluble drug. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20(4), 889-896.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3631-y>
- [105] Fox, K., Tran, P. A., & Tran, N. (2012). Recent advances in research applications of nanophase hydroxyapatite. *ChemPhysChem*, 13(10), 2495-2506.
DOI: <https://doi.org/10.1002/cphc.201200080>
- [106] Tank, K. P., Chudasama, K. S., Thaker, V. S., & Joshi, M. J. (2014). Pure and zinc doped nano-hydroxyapatite: Synthesis, characterization, antimicrobial and hemolytic studies. *Journal of Crystal Growth*, 401, 474-479.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.01.062>
- [107] Sarkar, S. K., & Lee, B. T. (2015). Hard tissue regeneration using bone substitutes: an update on innovations in materials. *The Korean journal of internal medicine*, 30(3), 279.

- [108] Tarnoform 500 CE, broszura
https://plastore.it/cgi2018/file818/2048_pom%20copo%20tarnoform%20500ce.pdf <22.09.2025>
- [109] Hostaform® C 2521 - POM, broszura
<https://www.picoplast.nl/uploads/d2edc21a90d194612bb862e426377816Hostaform%20C2521%20-%20MDS%20-%20EN.pdf> <22.09.2025>
- [110] PN-EN ISO 3167:2014-09 Tworzywa sztuczne -- Uniwersalne kształtki do badań; Plastics - Multipurpose test specimens (ISO 3167:2014)
- [111] PN-EN ISO 1183-1:2019-05 Tworzywa sztuczne -- Metody oznaczania gęstości tworzyw sztucznych nieporowatych -- Część 1: Metoda zanurzeniowa, metoda piknometru cieczowego i metoda miareczkowa; Plastics - Methods for determining the density of non-cellular plastics - Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method (ISO 1183-1:2019, Corrected version 2019-05)
- [112] PN-EN ISO 62:2008 Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie absorpcji wody; Plastics - Determination of water absorption (ISO 62:2008)
- [113] PN-EN ISO 527-1:2020-01 Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu -- Część 1: Zasady ogólne; Plastics - Determination of tensile properties - Part 1: General principles (ISO 527-1:2019)
- [114] PN-EN ISO 178:2019-06 Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie właściwości przy zginaniu; Plastics - Determination of flexural properties (ISO 178:2019)
- [115] PN-EN ISO 179-1:2023-11 Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie uderności metodą Charpy'ego -- Część 1: Nieinstrumentalne badanie uderności; Plastics -- Determination of Charpy impact properties -- Part 1: Non-instrumented impact test (ISO 179-1:2023)
- [116] PN-EN ISO 19403-2:2025-03 Farby i lakiery -- Zwilżalność -- Część 2: Oznaczanie swobodnej energii powierzchniowej powierzchni stałych poprzez pomiar kąta zwilżania; Paints and varnishes - Wettability - Part 2: Determination of the surface free energy of solid surfaces by measuring the contact angle (ISO 19403-2:2024)
- [117] PN-EN ISO 19403-3:2025-03 Farby i lakiery -- Zwilżalność -- Część 3: Oznaczanie napięcia powierzchniowego cieczy metodą kropli wiszącej; Paints

- and varnishes - Wettability - Part 3: Determination of the surface tension of liquids using the pendant drop method (ISO 19403-3:2024)
- [118] PN-EN ISO 11357-3:2018-06 Tworzywa sztuczne -- Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) -- Część 3: Oznaczanie temperatury oraz entalpii topnienia i krystalizacji; Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization (ISO 11357-3:2018)
- [119] PN-EN ISO 4892-3:2025-04 Tworzywa sztuczne -- Metody ekspozycji na laboratoryjne źródła światła -- Część 3: Lampy fluorescencyjne UV; Plastics - Methods of exposure to laboratory light sources - Part 3: Fluorescent UV lamps (ISO 4892-3:2024)
- [120] ISO 22196:2011 Measurement of antibacterial activity on plastics and other non-porous surfaces
- [121] Stanić, V., & Tanasković, S. B. (2020). Antibacterial activity of metal oxide nanoparticles. In *Nanotoxicity* (pp. 241-274). Elsevier.
DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819943-5.00011-7>
- [122] Alhadrami, H. A., & Al-Hazmi, F. (2017). Antibacterial activities of titanium oxide nanoparticles. *J Bioelectron Nanotechnol*, 2(1), 1-5.
- [123] Erdural, B. K., Yurum, A., Bakir, U., & Karakas, G. (2008). Antimicrobial properties of titanium nanoparticles. In *Functionalized Nanoscale Materials, Devices and Systems* (pp. 409-414). Dordrecht: Springer Netherlands.
- [124] Haghighi, F., Roudbar Mohammadi, S., Mohammadi, P., Hosseinkhani, S., & Shipour, R. (2013). Antifungal activity of TiO₂ nanoparticles and EDTA on *Candida albicans* biofilms. *Infection, Epidemiology and Microbiology*, 1(1), 33-38.
- [125] Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry*, 32(1-2), 33-177.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>
- [126] Pittol, M., Tomacheski, D., Naue Simões, D., Ferreira Ribeiro, V., & Marlene Campomanes Santana, R. (2017). Evaluation of commercial Mg (OH) 2, Al (OH) 3 and TiO₂ as antimicrobial additives in thermoplastic elastomers. *Plastics, Rubber and Composites*, 46(5), 223-230.
DOI: <https://doi.org/10.1080/14658011.2017.1314412>

- [127] Yu, L., Yang, S., Wang, H., & Xue, Q. (2000). An investigation of the friction and wear behaviors of micrometer copper particle-and nanometer copper particle-filled polyoxymethylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(11), 2404-2410.
DOI: [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000912\)77:11<2404::AID-APP8>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000912)77:11<2404::AID-APP8>3.0.CO;2-Q)
- [128] He, J., Zhang, L., & Li, C. (2010). Thermal conductivity and tribological properties of POM-Cu composites. *Polymer Engineering & Science*, 50(11), 2153-2159.
DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.21750>
- [129] Pielichowska, K., Bieliński, D., Dworak, M., Kilian, E., Macherzyńska, B., & Błazewicz, S. (2017). The influence of nanohydroxyapatite on the thermal, mechanical, and tribological properties of polyoxymethylene nanocomposites. *International Journal of Polymer Science*, 2017(1), 9051914.
DOI: <https://doi.org/10.1155/2017/9051914>
- [130] Cieszyński, T.; Topoliński, T. Badania zmęczeniowe kompozytów polimerowych przy sterowaniu energią dyssypacji. *Czas. Tech. Mech. -WPK. Mech.* 2006, 103, 115–119.
- [131] Marom, G. (1985). The role of water transport in composite materials. In *Polymer permeability* (pp. 341-374). Dordrecht: Springer Netherlands.
- [132] Duncan, B. C., & Broughton, W. R. (2007). Measurement Good Practice Guide No. 102. *Absorption and Diffusion of Moisture in Polymeric Materials*. <https://eprintspublications.npl.co.uk/3865/1/MGPG102.pdf>
- [133] Olewnik-Kruszkowska, E., Kasperska, P., & Koter, I. (2016). Effect of poly(ϵ -caprolactone) as plasticizer on the properties of composites based on polylactide during hydrolytic degradation. *Reactive and Functional Polymers*, 103, 99-107.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.03.026>
- [134] Kaczor, P., Bazan, P., & Kuciel, S. (2023). Bioactive polyoxymethylene composites: mechanical and antibacterial characterization. *Materials*, 16(16), 5718.
DOI: <https://doi.org/10.3390/ma16165718>

- [135] Laursen, J. L., Sivebæk, I. M., Christoffersen, L. W., Papsøe, M., Vigild, M. E., Brondsted, P., & Horsewell, A. (2009). Influence of tribological additives on friction and impact performance of injection moulded polyacetal. *Wear*, 267(12), 2294-2302.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.03.048>
- [136] Law, K. Y. (2014). Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: getting the basics right. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(4), 686-688.
- [137] Kaczor, P., Kuciel, S., Rusin-Żurek, K., Bazan, P. (2025). Polyoxymethylene copolymer matrix nanocomposites with enhanced ability to dissipation of mechanical energy. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 19(12); (artykuł po akceptacji, ale przed wydrukiem).
- [138] Rabek, J. F. (1995). Photodegradation and photo-oxidative degradation of heterochain polymers. In *Polymer Photodegradation: Mechanisms and experimental methods* (pp. 255-352). Dordrecht: Springer Netherlands.
DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-011-1274-1_4
- [139] Gardette, J. L., Sabel, H. D., & Lemaire, J. (1991). Photooxidation of polyacetal copolymers, 1. A preliminary study of the long wavelengths photooxidation. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, 188(1), 113-128.
- [140] Kalwik, A., Postawa, P., Nabiałek, M. (2020). Analysis of ageing processes of semi-crystalline materials. *Mater. Plast*, 57, 41-51.
DOI: <https://doi.org/10.37358/Mat.Plust.1964>

Spis rysunków

Rys. 2.1 Wzór chemiczny strukturalny homopolimeru polioksymetylenu	12
Rys. 2.2 Wzór chemiczny strukturalny kopolimeru polioksymetylenu [12].....	12
Rys. 3.1 Obrazy stref inhibicji nanokompozytów POM/Ag przeciwko <i>Escherichia coli</i> (ATCC 28739) i <i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538). Wstawiony pasek skali ma 2 cm	21
Rys. 3.2 Przedstawienie graficzne głównych obszarów zastosowań kompozytów wzmacnianych włóknami	24
Rys. 3.3 Zdjęcia cyfrowe włókien szklanych: (a) pojedynczych, (b) tkanych	25
Rys. 3.4 Zdjęcia cyfrowe włókien węglowych: (a) pojedynczych, (b) tkanych.....	26
Rys. 3.5 Zdjęcia cyfrowe włókien aramidowych: (a) pojedynczych, (b) tkanych	27
Rys. 3.6 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-metylo-1-feniloetylo)fenol o numerze CAS: 70321-86-7 – przykład absorbera UV [91]	30
Rys. 3.7 Przykłady przeciwutleniaczy HAS lub HALS: a) poly(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine ethanol-alt-1,4-butanedioic acid) o numerze CAS: 65447-77-0 występujący również pod nazwą handlową Tinuvin 622®, b) bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate o numerze CAS: 52829-07-9 występujący również pod nazwą handlową Tinuvin 770® [90]	31
Rys. 3.8 Absorpcja promieniowania UV przez tlenek tytanu (IV) o różnych wielkościach [90].....	32
Rys. 6.1 Kompozyty na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem antybakteryjnych cząstek metali i tlenków metali.....	37
Rys. 6.2 Kompozyty na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni	38
Rys. 6.3 Kompozyty na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) z dodatkiem stabilizatorów UV	38
Rys. 6.4 Kompozyty hybrydowe o innowacyjnych właściwościach fizykomechanicznych i biobójczych.....	39
Rys. 7.1 Redukcja żywotności bakterii <i>Escherichia coli</i> ATCC 8739 i <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali	51

Rys. 7.2 Przykładowe krzywe rozciągania kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali: niebieski – POM (referencja); zielony – POM+2%Ag; różowy – POM+2%ZnO; czarny – POM+2%TiO ₂ ; żółty – POM+2%CuO _s ; czerwony – POM+2%CuO _l	52
Rys. 7.3 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali	54
Rys. 7.4 Moduł sprężystości kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali	54
Rys. 7.5 Wytrzymałość na zginanie kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali	55
Rys. 7.6 Moduł przy zginaniu kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali	55
Rys. 7.7 Udarność Charpy’ego kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali	56
Rys. 7.8 Porównanie pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy mechanicznej badanych kompozytów: niebieski – POM (referencja); zielony - POM+2%Ag	58
Rys. 7.9 Porównanie pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy mechanicznej badanych kompozytów: niebieski – POM (referencja); różowy – POM+2%ZnO	58
Rys. 7.10 Porównanie pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy mechanicznej badanych kompozytów: niebieski – POM (referencja); czarny – POM+2%TiO ₂	59
Rys. 7.11 Porównanie pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy mechanicznej badanych kompozytów: niebieski – POM (referencja); żółty – POM+2%CuO _s	59
Rys. 7.12 Porównanie pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy mechanicznej badanych kompozytów: niebieski – POM (referencja); czerwony – POM+2%CuO _l	60
Rys. 7.13 Pełzanie kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali: niebieski – POM (referencja); zielony - POM+2%Ag; różowy – POM+2%ZnO; czarny – POM+2%TiO ₂ ; żółty – POM+2%CuO _s ; czerwony – POM+2%CuO _l	60
Rys. 7.14 Energia dyssypacji mechanicznej w pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali	61
Rys. 7.15 Chłonność wody badanych kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali: niebieski – POM (referencja); zielony - POM+2%Ag; różowy – POM+2%ZnO; czarny – POM+2%TiO ₂ ; żółty – POM+2%CuO _s ; czerwony – POM+2%CuO _l	63

Rys. 7.16 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali przed oraz po degradacji hydrolitycznej	63
Rys. 7.17 Moduł sprężystości kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali przed oraz po degradacji hydrolitycznej	64
Rys. 7.18 Przykładowe krzywe rozciągania kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali przed oraz po degradacji hydrolitycznej: niebieski – POM (referencja); zielony - POM+2%Ag; różowy – POM+2%ZnO; czarny – POM+2%TiO ₂ ; żółty – POM+2%CuO _s ; czerwony – POM+2%CuO _l	64
Rys. 7.19 Zestawienie krzywych kalorymetrycznych uzyskanych podczas nagrzewania kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali: niebieski – POM (referencja); fioletowy – POM+2%CuO _s ; turkusowy – POM+2%ZnO; czarny – POM+2%TiO ₂ ; jasnozielony – POM+2%Ag; różowy – POM+CuO _l	66
Rys. 7.20 Zestawienie krzywych kalorymetrycznych uzyskanych podczas chłodzenia kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali: niebieski – POM (referencja); fioletowy – POM+2%CuO _s ; turkusowy – POM+2%ZnO; czarny – POM+2%TiO ₂ ; jasnozielony – POM+2%Ag; różowy – POM+CuO _l	67
Rys. 7.21 Przykładowe krzywe rozciągania kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); czerwony – PTAF _s 5S5; różowy – PTAF _l 5S5; jasnozielony – PTSM10; żółty – PTSM20; ciemnozielony – PCT; pomarańczowy – PCTSM10	71
Rys. 7.22 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni	72
Rys. 7.23 Moduł sprężystości kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni.....	72
Rys. 7.24 Wytrzymałość na zginanie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni	73
Rys. 7.25 Moduł przy zginaniu kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni.....	73

Rys. 7.26 Udarność Charpy'ego kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni.....	74
Rys. 7.27 Zdjęcia SEM polioksymetylenu Tarnoform 500 CE przy powiększeniu 500x (A) oraz 1000x (B).....	75
Rys. 7.28 Zdjęcia SEM kompozytu na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) przy powiększeniu 500x (A) oraz 1000x (B).....	76
Rys. 7.29 Zdjęcia SEM kompozytu na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i 5% wag. włókien aramidowych o długości 1 mm wraz z kompatybilizatorem przy powiększeniu 500x (A) oraz 1000x (B).....	76
Rys. 7.30 Zdjęcia SEM kompozytu na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i 5% wag. włókien aramidowych o długości 3 mm wraz z kompatybilizatorem przy powiększeniu 500x (A) oraz 1000x (B).....	76
Rys. 7.31 Zdjęcia SEM kompozytu na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i 10% wag. Dow Corning MB40-006 przy powiększeniu 500x (A) oraz 1000x (B).....	77
Rys. 7.32 Zdjęcia SEM kompozytu na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i 20% wag. Dow Corning MB40-006 przy powiększeniu 500x (A) oraz 1000x (B).....	77
Rys. 7.33 Zdjęcia SEM kompozytu na osnowie polioksymetylenu o podwyższonej udarności z dodatkiem tlenku tytanu (IV) przy powiększeniu 500x (A) oraz 1000x (B)	77
Rys. 7.34 Zdjęcia SEM kompozytu na osnowie polioksymetylenu o podwyższonej udarności z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i 10% wag. Dow Corning MB40-006 przy powiększeniu 500x (A) oraz 1000x (B).....	78
Rys. 7.35 Porównanie pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy mechanicznej badanych kompozytów: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); różowy – PTAF ₁ 5S5; czerwony – PTAF _s 5S	79
Rys. 7.36 Porównanie pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy mechanicznej badanych kompozytów: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); jasnozielony – PTSM10; żółty – PTSM20	80

Rys. 7.37 Porównanie pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy mechanicznej badanych kompozytów: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); ciemnozielony – PCT; pomarańczowy – PCTSM10	81
Rys. 7.38 Pełzanie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); różowy – PTAF _s 5S5; czerwony – PTAF _l 5S5; jasnozielony – PTSM10; pomarańczowy – PTSM20; ciemnozielony – PCT; żółty – PCTSM10	82
Rys. 7.39 Energia dyssypacji mechanicznej kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni	83
Rys. 7.40 Kąt zwilżania kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni zmierzony dla cieczy: woda, parafina i diiodometan.....	84
Rys. 7.41 Chłonność wody badanych kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); czerwony – PTAF _s 5S5; różowy – PTAF _l 5S5; jasnozielony – PTSM10; żółty – PTSM20; ciemnozielony – PCT; pomarańczowy – PCTSM10	85
Rys. 7.42 Przykładowe krzywe rozciągania kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni przed oraz po degradacji hydrolitycznej: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); czerwony – PTAF _s 5S5; różowy – PTAF _l 5S5; jasnozielony – PTSM10; żółty – PTSM20; ciemnozielony – PCT; pomarańczowy – PCTSM10.....	86
Rys. 7.43 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni przed oraz po degradacji hydrolitycznej.....	87
Rys. 7.44 Moduł sprężystości kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni przed oraz po degradacji hydrolitycznej	87
Rys. 7.45 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV	90

Rys. 7.46 Moduł sprężystości kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV	90
Rys. 7.47 Przykładowe krzywe rozciągania kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); różowy – PTUV1; żółty – PTUV2; zielony – PTUV3; czerwony – PTUV4.....	91
Rys. 7.48 Wytrzymałość na zginanie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV	92
Rys. 7.49 Moduł przy zginaniu kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV	92
Rys. 7.50 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed i po przyspieszonym starzeniu	93
Rys. 7.51 Moduł sprężystości kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed i po przyspieszonym starzeniu.....	94
Rys. 7.52 Przykładowe krzywe rozciąganie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed i po przyspieszonym starzeniu: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); różowy – PTUV1; żółty – PTUV2; zielony – PTUV3; czerwony – PTUV4.....	94
Rys. 7.53 Wytrzymałość na zginanie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed i po przyspieszonym starzeniu	95
Rys. 7.54 Moduł przy zginaniu kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed i po przyspieszonym starzeniu.....	95
Rys. 7.55 Chłonność wody badanych kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); różowy – PTUV1; żółty – PTUV2; zielony – PTUV3; czerwony – PTUV4.....	96
Rys. 7.56 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed i po degradacji hydrolytycznej	97
Rys. 7.57 Moduł sprężystości kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed i po degradacji hydrolytycznej	97

Rys. 7.58 Przykładowe krzywe rozciągania kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed i po degradacji hydrolitycznej: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); różowy – PTUV1; żółty – PTUV2; zielony – PTUV3; czerwony – PTUV4.....	98
Rys. 7.59 Zestawienie krzywych kalorymetrycznych uzyskanych podczas drugiego nagrzewania kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed starzeniem: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); turkusowy – PTUV1; jasnozielony – PTUV2; ciemnozielony – PTUV3; czerwony – PTUV4	101
Rys. 7.60 Zestawienie krzywych kalorymetrycznych uzyskanych podczas drugiego chłodzenia kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV przed starzeniem: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); turkusowy – PTUV1; jasnozielony – PTUV2; ciemnozielony – PTUV3; czerwony – PTUV4	101
Rys. 7.61 Zestawienie krzywych kalorymetrycznych uzyskanych podczas drugiego nagrzewania kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV po przyspieszonym starzeniu: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); turkusowy – PTUV1; jasnozielony – PTUV2; ciemnozielony – PTUV3; czerwony – PTUV4.....	102
Rys. 7.62 Zestawienie krzywych kalorymetrycznych uzyskanych podczas drugiego chłodzenia kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV po przyspieszonym starzeniu: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); turkusowy – PTUV1; jasnozielony – PTUV2; ciemnozielony – PTUV3; czerwony – PTUV4.....	102
Rys. 7.63 Udarność Charpy’ego kompozytów hybrydowych	105
Rys. 7.64 Chłonność wody badanych kompozytów hybrydowych: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); ciemnozielony – PCT; żółty – PCTUV1; jasnozielony – PCTUV3	106
Rys. 7.65 Przykładowe krzywe rozciągania kompozytów hybrydowych przed i po degradacji hydrolitycznej: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); ciemnozielony – PCT; żółty – PCTUV1; jasnozielony – PCTUV3	107
Rys. 7.66 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów hybrydowych przed degradacją oraz po degradacji hydrolitycznej i degradacji UV	107

Rys. 7.67 Moduł sprężystości kompozytów hybrydowych przed degradacją oraz po degradacji hydrolitycznej i degradacji UV	108
Rys. 7.68 Przykładowe krzywe rozciągania kompozytów hybrydowych przed i po przyspieszonym starzeniu: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); ciemnozielony – PCT; żółty – PCTUV1; jasnozielony – PCTUV3	108
Rys. 7.69 Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów hybrydowych przed i po przyspieszonym starzeniu	109
Rys. 7.70 Moduł sprężystości kompozytów hybrydowych przed i po przyspieszonym starzeniu	109
Rys. 7.71 Porównanie pierwszej i pięćdziesiątej pętli histerezy mechanicznej badanych kompozytów: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); ciemnozielony – PCT; żółty – PCTUV1; jasnozielony – PCTUV3	110
Rys. 7.72 Pełzanie kompozytów hybrydowych: niebieski – POM (referencja); czarny – PT (referencja); ciemnozielony – PCT; żółty – PCTUV1; jasnozielony – PCTUV3...	111
Rys. 7.73 Energia dyssypacji mechanicznej kompozytów hybrydowych	111
Rys. 7.74 Redukcja żywotności bakterii <i>Escherichia coli</i> ATCC 8739 i <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 kompozytów hybrydowych.....	112
Rys. 7.75 Kąt zwilżania kompozytów hybrydowych zmierzony dla cieczy: woda, parafina i diiodometan	113

Spis tabel

Tabela 2.1 Podstawowe właściwości fizyczne polioksymetylenu (na podstawie niemodyfikowanych kopolimerów Hostaform®) [13]	13
Tabela 2.2 Podstawowe właściwości niemodyfikowanego polioksymetylenu [14].....	14
Tabela 2.3 Tabela odporności chemicznej polioksymetylenu (na podstawie Hostaform® C9021) w temperaturach: 20°C i 60°C [13]	15
Tabela 2.4 Zastosowania POM w wyrobach medycznych [22]	17
Tabela 7.1 Typowe właściwości kopolimeru Tarnoform 500 CE [108]	42
Tabela 7.2 Typowe właściwości dla kopolimeru Hostaform C2521 [109]	42
Tabela 7.3 Parametry przetwórstwa.....	44
Tabela 7.4 Skład wytworzonych kompozytów na osnowie polioksymetylenu	44
Tabela 7.5 Parametry cyklu pracy komory badań przyspieszone go starzenia	48
Tabela 7.6 Właściwości fizykomechaniczne kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali	53
Tabela 7.7 Temperatury charakterystyczne oraz stopień krystaliczności kompozytów z dodatkiem antybakteryjnych metali i tlenków metali	65
Tabela 7.8 Właściwości fizykomechaniczne kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni	70
Tabela 7.9 Napięcie powierzchniowe kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) oraz modyfikatorów udarności i dodatków zmniejszających zwilżalność powierzchni	84
Tabela 7.10 Właściwości fizykomechaniczne kompozytów na osnowie polioksymetylenu z dodatkiem tlenku tytanu (IV) i stabilizatorów UV	89
Tabela 7.11 Temperatury charakterystyczne oraz stopień krystaliczności kompozytów z stabilizatorów UV przed i po przyspieszonym starzeniu	99
Tabela 7.12 Właściwości fizykochemiczne kompozytów hybrydowych	104
Tabela 7.13 napięcie powierzchniowe kompozytów hybrydowych	114

Streszczenie

Polioksymetylen jest zaliczany do grupy materiałów inżynierskich, a z uwagi na bardzo dobre właściwości mechaniczne, elektryczne i wysoką odporność chemiczną odnajduje swoje zastosowanie w wielu sektorach przemysłu. Postęp w funkcjonalizacji polimerów sprawił, iż tworzywa sztuczne są kluczowe w przemyśle medycznym. Na rynku istnieją oczekiwania dotyczące wysokiej jakości tworzyw, z zachowaniem powtarzalności przetwórczej i jakości w przystępnej cenie. Kompozyty antybakteryjne to ważna grupa materiałów w biomedycynie, ponieważ mogą działać skuteczniej niż tradycyjne antybiotyki dzięki swojej dużej powierzchni i reaktywności. W tworzywach sztucznych stosowanych w przemyśle medycznym istotne są też właściwości mechaniczne oraz odporność chemiczna, gdyż może to wpłynąć na konkurencyjność wyrobu i skutecznie przedłużyć cykl życia produktu. W pracy doktorskiej badano modyfikację polioksymetylenu, w celu zwiększenia jego właściwości antyadhezyjnych, biobójczych oraz odporności na starzenie.

W pierwszym etapie prowadzonych prac wytworzono kompozyty na podstawie polioksymetylenu z dodatkiem cząstek metali i tlenków metali, takimi jak srebro i tlenki tytanu (IV), cynku oraz miedzi (II), aby zbadać ich antybakteryjną skuteczność. Tlenek tytanu (IV) wykazał najwyższą aktywność biobójczą, całkowicie eliminując *Escherichia coli* (100%) oraz redukując populację *Staphylococcus aureus* o 96%. Pozostałe dodatki miały znacznie niższą efektywność. Mechaniczne właściwości kompozytów uległy jedynie niewielkiemu pogorszeniu.

Zbadano wpływ dodatków takich jak silikon i włókna aramidowe na antybakteryjny kompozyt z dodatkiem 2% wag. TiO_2 . Wykonano też kompozyt na podstawie polioksymetylenu wzmacnianego udarnościowo (Hostaform C2521). Wyniki wykazały, iż dodatek silikonu zwiększył hydrofobowość oraz pogorszył właściwości wytrzymałościowe co było spowodowane brakiem kompatybilności pomiędzy polimerową osnową, a fazą elastomerową dodatku. Kompozyty z włóknami aramidowymi posiadały zwiększoną zwilżalność powierzchni. Zaobserwowano pogorszenie wytrzymałości spowodowane zjawiskiem aglomeracji i wyciągania włókien z osnowy. Opracowany kompozyt Hostaform C2521 z 2% wag. TiO_2 , wykazywał najlepszą odporność na obciążenia dynamiczne oraz hydrofobową powierzchnię.

Kolejny etap badań dotyczył wyboru dodatku antystarzeniowego. Wybrano cztery dodatki, które dozowano w ilości 2% wag. Przyspieszone starzenie kompozytów potwierdziło działanie przeciwfotooksydacyjne zastosowanych modyfikatorów. Tlenek tytanu (IV) zadziałał jako absorber UV, ograniczając degradację. Stabilizatory UV zwiększyły chłonność wody, a po degradacji hydrolitycznej wzrosła wytrzymałość na rozciąganie oraz odkształcenie przy zerwaniu, natomiast moduł sprężystości zmalał. Fotodegradacja obniżyła temperaturę topnienia i stopień krystaliczności, z największym spadkiem w materiałach niemodyfikowanych.

Ostatni etap badań potwierdził możliwość synergicznego działania modyfikatorów co pozwoliło na wytworzenie innowacyjnego kompozytu o właściwościach antybakteryjnych, hydrofobowych, zwiększonej udarności, odporności na starzenie fotooksydacyjne oraz tym samym realizując cel pracy doktorskiej.

Abstract

Polyoxymethylene belongs to the group of engineering materials, and due to its excellent mechanical and electrical properties and high chemical resistance, it is used in many industrial sectors. Advances in polymer functionalization have made plastics crucial in the medical industry. There is market demand for high-quality plastics that offer repeatable processing and quality at an affordable price. Antibacterial composites are an important group of materials in biomedicine because they can be more effective than traditional antibiotics due to their large surface area and reactivity. Mechanical properties and chemical resistance are also important in plastics used in the medical industry, as they can affect the competitiveness of the product and effectively extend its life cycle. The doctoral thesis examined the modification of polyoxymethylene to increase its anti-adhesive and biocidal properties and resistance to aging.

In the first stage of the work, composites were produced on a polyoxymethylene matrix with the addition of metal particles and metal oxides, such as silver and titanium, zinc, and copper oxides, to test their antibacterial effectiveness. Titanium (IV) oxide showed the highest biocidal activity, completely eliminating *Escherichia coli* (100%) and reducing the *Staphylococcus aureus* population by 96%. The other additives had significantly lower effectiveness. The mechanical properties of the composites were only slightly impaired.

The effect of additives such as silicone and aramid fibers on an antibacterial composite with 2% TiO₂ by weight was investigated. A composite based on impact-reinforced polyoxymethylene (Hostaform C2521). The results showed that the addition of silicone increased hydrophobicity and deteriorated strength properties, which was caused by the lack of compatibility between the polymer matrix and the elastomeric phase of the additive. Composites with aramid fibers had increased surface wettability. A deterioration in strength was observed due to agglomeration and fiber pull-out from the matrix. The developed Hostaform C2521 composite with 2% by weight TiO₂ showed the best resistance to dynamic loads and a hydrophobic surface.

The next stage of research concerned the selection of an anti-aging additive. Four additives were selected and dosed at 2% by weight. Accelerated aging of the composites confirmed the anti-photooxidative effect of the modifiers used. Titanium (IV) oxide acted as a UV absorber, limiting degradation. UV stabilizers increased water absorption, and

after hydrolytic degradation, tensile strength and elongation at break increased, while the modulus of elasticity decreased. Photodegradation lowered the melting point and degree of crystallinity, with the greatest decrease in unmodified materials.

The final stage of research confirmed the possibility of synergistic action of modifiers, which allowed for the creation of an innovative composite with antibacterial and hydrophobic properties, increased impact resistance, and resistance to photo-oxidative aging, thus fulfilling the purpose of the doctoral thesis.