WYDAWNICTWO SIGMA-NOT

NR 3 • (247) • ROK XLIII • 2022

INŻYNIERIA MATERIAŁOWA 3

MATERIALS ENGINEERING

• MATERIAŁY i TECHNOLOGIE •

PL ISSN 0208-6247 e-ISSN 2449-9889
Indeks 36156
cena 68,00 zł (w tym 8% VAT)

axon media

UDZIAŁ BEZPŁATNY

// KONFERENCJE TECHNICZNE 2022

UTRZYMANIE RUCHU

ENERGIA

PRZEMYSŁ 4.0

INTRALOGISTYKA

WWW.KONFERENCJETECHNICZNE.PL

Śledź nasze profile:

WYMIANA DOŚWIADCZEŃ	STOISKA KONSULTACYJNE	AKTUALNE TRENDY I CENNE INSPIRACJE	INNOWACYJNE ROZWIĄZANIA

Wydawnictwo Czasopism i Książek Technicznych
***SIGMA-NOT* Spółka z o.o.**

WYDAWNICTWO SIGMA-NOT

ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa
tel.: +48 22 818 09 18, +48 22 818 98 32
www.sigma-not.pl, e-mail: sekretariat@sigma-not.pl

Adres redakcji:
ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa
tel.: +48 663 311 933
www.imat.com.pl, e-mail: i.materialowa@sigma-not.pl

Prenumerata:
e-mail: prenumerata@sigma-not.pl, tel.: +48 22 840 35 89

Dział Reklamy i Marketingu:
e-mail: reklama@sigma-not.pl, tel.: +48 22 827 43 65

Skład i druk:
STUDIO DTP *SIGMA-NOT*
Drukarnia Wydawnictwa *SIGMA-NOT* Sp z o.o.

nakład do 100 egz. (w tym wersja cyfrowa)
cena 68,00 zł (w tym 8% VAT)
PL ISSN 0208-6247, e-ISSN 2449-9889, INDEKS 36156

Redakcja nie ponosi odpowiedzialności za treść reklam i ogłoszeń.

KOLEGIUM REDAKCYJNE:
Redaktor Naczelny:
prof. dr hab. inż. Agnieszka SOBCZAK-KUPIEC
Sekretarz Redakcji:
mgr Anna SKURZEWSKA

RADA NAUKOWA:
Dr inż. KRZYSZTOF BIERNAT, prof. PIMOT (Przewodniczący)
Dr hab. inż. JAN BARWICKI
Dr inż. BOGDAN BOGDAŃSKI
Prof. MICHAEL BRATYCHAK
Dr inż. MICHAŁ CHMIELAREK
Prof. dr hab. inż. ALEKSANDRA CZYRSKA-FILEMONOWICZ
Prof. dr hab. inż. ANNA FRACZKIEWICZ, Francja
Prof. Dr.-Ing. Habit. MAIK GUDE, Niemcy
Dr hab. inż. JOLANTA JANCZAK-RUSCH, Szwajcaria
Prof. Dr. RUDOLF KAWALLA, Niemcy
Dr ANNETTE KIPKA, Szwajcaria
Dr JACEK KOMENDA, Szwecja
Prof. Dr. JANOS L. LABAR DSc., Węgry
Dr hab. inż. WACŁAW MUZYKIEWICZ, prof. AGH
Doc. Ph.D. Eng. EDWARD PLESHAKOV, Ukraina
Dr JULIAN PLEWA DSc., Niemcy
Dr JAN A. PUSZYNSKI, USA
Dr inż. ADAM RYLSKI
Prof. Dr. Ing. JAROSLAV SOJKA, Czechy
Dr TOM TROCZYŃSKI, Kanada
Prof. ATHENA TSETSEKOU, Grecja

Wersja papierowa czasopisma
„Inżynieria Materiałowa" („Materials Engineering")
jest jego wersją pierwotną.

Dwumiesięcznik indeksowany paramertycznie
w bazach: BazTech, Index Coprenicus

Artykuły publikowane w czasopiśmie są recenzowane przez samodzielnych pracowników naukowych, specjalistów w zakresie zagadnień przedstawianych w pracach.

Zdjęcie na okładce:
Rozwiązania do przechowywania czystej energii
(*Foto: This is Engineering, Flickr.com*)

WYDAWNICTWO SIGMA-NOT

NR 3 • (247) • ROK XLIII • 2022

INŻYNIERIA MATERIAŁOWA 3

MATERIALS ENGINEERING
• MATERIAŁY i TECHNOLOGIE •

PL ISSN 0208-6247 e-ISSN 2449-9889
Indeks 36156
cena 68,00 zł (w tym 8% VAT)

Czasopismo naukowo-techniczne redagowane przy współudziale
POLSKIEGO TOWARZYSTWA MATERIAŁOZNAWCZEGO

CONTENTS • SPIS TREŚCI

LUDZIE NAUKI I BIZNESU

W jaki sposób wykorzystać swoiste właściwości polimerów w praktyce? Rozmowa z prof. dr hab. Beatą Grabowską z Wydziału Odlewnictwa AGH w Krakowie o problemach i przyszłości przemysłu odlewniczego w Polsce 3

MADE IN POLAND

Przegląd badań naukowych i innowacji polskich naukowców w kraju i na świecie 6

KONFERENCJA

IV Ogólnopolska Konferencja Implanty 2022 8

Paweł Kwaśnicki, Katarzyna Grąz, Anna Gronba-Chyła
Characterisation of the surface morphology of the photoanode layer and quantum dot layer on a porous substrate in 3rd generation photovoltaic cells

Charakteryzacja morfologii powierzchni warstwy fotoanody oraz warstwy kropek kwantowych na podłożu porowatym w ogniwach fotowoltaicznych III generacji 9

Julia Sadlik, Joanna Szechyńska, Oliwia Grzywacz, Dagmara Słota, Karina Piętak, Wioletta Florkiewicz
Recent advances of gold nanoparticles as biomaterial in dentistry and medicine

Ostatnie doniesienia na temat nanocząstek złota jako biomateriału w stomatologii i medycynie 14

Mateusz Gruca, Mateusz Jamroży, Magdalena Głąb
Chitosan-based polymer carriers with antibacterial and antiseptic properties

Polimerowe nośniki na bazie chitozanu o właściwościach antybakteryjnych i antyseptycznych 20

Karina Rusin-Żurek, Stanisław Kuciel
Composites based on polylactide reinforced with basalt fiber with the addition of antibacterial nanoparticles for biomedical applications

Kompozyty na osnowie polilaktydu wzmacniane włóknem bazaltowym z dodatkiem antybakteryjnych nanocząstek do zastosowań biomedycznych 26

Artur Siwek, Łukasz Malinowski, Dariusz Bednarowski, Julita Król, Tomasz Nowak
Prediction of long-term performance of thermoplastic composites, based on accelerated aging test results

Prognozowanie długookresowych właściwości kompozytów termoplastycznych poddanych przyspieszonemu testowi starzenia ... 32

CO PISZĄ INNI

Przegląd krajowych i zagranicznych czasopism naukowych i naukowo-technicznych 38

ZGŁOSZENIA PATENTOWE

Wybrane zgłoszenia patentowe z dziedziny inżynierii materiałowej wg *Biuletynu Urzędu Patentowego* nr 10–13 z 2022 r. 42

Szanowni Państwo,

w ostatnich dniach Ministerstwo Zdrowia znów zaczęło informować o rosnącej liczbie zachorowań na Covid-19 i wszystko wskazuje na to, że czeka nas kolejna seria obostrzeń. Tymczasem zespół japońskich i południowokoreańskich naukowców z Uniwersytetu Tokijskiego, Korea Institute of Bioscience and Biotechnology oraz Center for Emergent Matter Science & Thin-Film Device Laboratory opracował innowacyjny materiał przeciwbakteryjny (*Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2022, **119**, nr 24, e2200830119, doi: 10.1073/pnas.2200830119). Wykonana z miedzi nanosiatka przylega do ludzkiej skóry, zabijając drobnoustroje niemal natychmiast. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe miedzi są znane ludzkości od tysięcy lat, ale badacze w swoim nowym projekcie zmienili podejście do jej wykorzystania w walce z infekcjami i uczynili ją prawie niewidoczną. Naukowcy stworzyli maleńkie miedziane nitki i połączyli je, tworząc siatkę. Następnie stosując nacisk, spłaszczyli materiał, dzięki czemu siatka jest tak cienka, że nie można jej dostrzec gołym okiem ani poczuć przy dotknięciu. Poza tym jest elastyczna i rozciągliwa, co może być wykorzystywane na wiele sposobów. Wynalazcy przewidują, że jednym z głównych zastosowań siatki będzie powlekanie nią powierzchni smartfonów i tabletów, na których gromadzą się bakterie i wirusy. Testy wykazały, że nie wpływa ona na działanie takich urządzeń. Innym zastosowaniem może być pokrywanie miedzianą nanosiatką klamek czy włączników światła. Istnieją także plany stworzenia bardzo cienkiej, powlekanej siatką rękawicy, która mogłaby zapewnić najlepszą ochronę, ponieważ wiele mikrobów przenosi się właśnie przez dłonie.

Pozostając w temacie nanotechnologii, polecam Państwa uwadze przegląd ostatnich doniesień na temat nanocząstek złota jako biomateriału w stomatologii i medycynie, jak również artykuł pt. „Polimerowe nośniki na bazie chitozanu o właściwościach antybakteryjnych i antyseptycznych", którego Autorzy w procesie polimeryzacji w polu promieniowania mikrofalowego otrzymali nośniki polimerowe na bazie chitozanu i żelatyny modyfikowane zawiesiną nanosrebra oraz ekstraktem roślinnym *Hypericum perforatum*. Opracowane wieloskładnikowe układy mogą znaleźć zastosowanie w roli materiałów nośnikowych, ponieważ wykazują duże zdolności sorpcyjne oraz zapewniają efektywne uwalnianie substancji roślinnej w kwasowym środowisku. W tym numerze publikujemy również artykuł nt. kompozytów na osnowie polilaktydu wzmacnianych włóknem bazaltowym z dodatkiem antybakteryjnych nanocząstek, który, jak wynika z przeprowadzonych przez Autorów badań, może poprawiać właściwości użytkowe wtryskiwanych elementów do zastosowań biomedycznych. Zachęcam także do lektury artykułu, który prezentuje wyniki badań mających na celu określenie stopnia upakowania struktur niskowymiarowych w postaci kropek kwantowych dla podłoży mezoporowatych w ogniwach fotowoltaicznych III generacji. Część naukową numeru zamykamy artykułem nt. prognozowania długookresowych właściwości kompozytów termoplastycznych poddanych przyspieszonemu testowi starzenia.

W tym wydaniu publikujemy także rozmowę z prof. Beatą Grabowską o przemyśle odlewniczym i wykorzystywaniu właściwości polimerów w praktyce, a także krótką relację z IV Ogólnopolskiej Konferencji Implanty 2022 w Gdańsku, która tym razem odbywała się pod hasłem „Inżynieria, medycyna i nauka – w pogoni za implantem doskonałym". Zachęcam też do zapoznania się z wyborem najciekawszych innowacji w dziale „Made in Poland", z przeglądem zgłoszeń patentowych z zakresu inżynierii materiałowej oraz przeglądem krajowych i zagranicznych czasopism naukowych.

Dziękujemy wszystkim, którzy tworzą razem z nami „Inżynierię Materiałową", nadsyłając prace naukowe, relacje z ciekawych wydarzeń czy po prostu zgłaszając swoje spostrzeżenia i pomysły. Zapraszamy do dalszej współpracy i życzymy Państwu przyjemnej lektury.

Anna Skurzewska
Sekretarz Redakcji

Autor za publikację artykułu w czasopiśmie naukowym „Inżynieria Materiałowa" („Materials Engineering") otrzymuje 40 punktów zgodnie z komunikatem Ministra Edukacji i Nauki z dnia 1 grudnia 2021 r. w sprawie wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych.

W JAKI SPOSÓB WYKORZYSTAĆ SWOISTE WŁAŚCIWOŚCI POLIMERÓW W PRAKTYCE?

Rozmowa z prof. dr hab. Beatą Grabowską z Wydziału Odlewnictwa AGH w Krakowie o problemach i przyszłości przemysłu odlewniczego w Polsce

Prof. dr hab. Beata Grabowska w roku 1996 ukończyła studia chemiczne na Uniwersytecie Jagiellońskim (specjalność chemia polimerów), a następnie podjęła studia doktoranckie na Wydziale Odlewnictwa AGH w Krakowie. Od 2021 r. jest profesorem nauk inżynieryjno-technicznych na Wydziale Odlewnictwa AGH. Od lat prowadzi wielokierunkową działalność naukowo-badawczą związaną z grupą materiałów wielkocząsteczkowych (polimery, glinokrzemiany), także pod kątem ich zastosowania w technologii, w tym odlewniczej. Zajmuje się modyfikacją oraz procesami ich sieciowania i degradacji. Jest autorką lub współautorką ponad 270 opublikowanych materiałów (publikacje, referaty) oraz książki *Polimery. Budowa. Otrzymywanie. Właściwości. Aplikacje w odlewnictwie* (WN Akapit, 2019). Jest współtwórcą 6. przyznanych patentów (w tym 1 EPO) i 4 zgłoszeń patentowych. W 2001 r. była stypendystką Fundacji Kościuszkowskiej, w 2018 r. była stażystką w ISIS Neutron and Muon Source User Office, Science and Technology Facilities Council, Rutherford Appleton Laboratory, Harwell Oxford, United Kingdom, a w 2019 r. w Technical University in Kosice, Faculty of Materials, Metallurgy and Recycling, Slovakia. Od 2016 r. jest Redaktor Naczelną czasopisma naukowego *Journal of Casting & Materials Engineering*. Od 2013 r. jest członkiem Rady Naukowej czasopisma *Laboratorium Przegląd Ogólnopolski* w Wydawnictwie ELAMED. Od 2019 r. jest członkiem zarządu Oddziału Krakowskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego, od 2015 r. prezesem koła STOP przy Wydziale Odlewnictwa AGH, a także członkiem Polskiej Akademii Nauk, Sekcja Metalurgii. Od 2017 r. jest członkiem Komisji ds. wdrożeń przy NCBR, a od 2019 r. zastępcą przewodniczącego. Aktywnie uczestniczy w zespołach eksperckich NCBR i PARP. Współpracuje z przemysłem w zakresie realizacji projektów (INNOTECH, POIR, Agencja Rozwoju Regionalnego) i prac wdrożeniowych (2 wdrożenia).

Agnieszka Sobczak-Kupiec: *W pracy naukowej zajmuje się Pani Profesor fizykochemicznymi modyfikacjami materiałów polimerowych i zastosowaniem ich w inżynierii procesów odlewniczych. Czy wybrała Pani tematykę badań ze względów poznawczych czy aplikacyjnych?*

Prof. Beata Grabowska: Polimery to bardzo ciekawa grupa związków chemicznych. Ich budowa i wynikające z niej właściwości stwarzają wiele możliwości aplikacji. Moje zainteresowanie tą grupą związków rozpoczęło się już podczas studiów chemicznych. Miałam szczęście uczestniczyć w zajęciach prowadzonych przez prof. Edgara Bortela, który był uznanym specjalistą w zakresie chemii polimerów i wspaniałym człowiekiem. Pasja Profesora polimerami była tak wielka, że i ja się jej poddałam. Pierwotnie moje zainteresowania wynikały ze względów poznawczych, a z czasem przerodziły się dodatkowo w zainteresowania aplikacyjne. Główny kierunek prowadzonych przeze mnie badań wciąż dotyczy polimerów w sensie poznawczym. Prowadzę też ich modyfikacje pod kątem celowanej aplikacji. Jednak zawsze w pracy naukowo-badawczej towarzyszy mi pytanie, które zadałam sobie wiele lat temu: W jaki sposób wykorzystać swoiste właściwości polimerów w praktyce? To jest dla mnie kluczowa kwestia.

ASK: *Które z opracowanych przez Panią rozwiązań technologicznych mogłaby Pani polecić przedsiębiorstwom prywatnym i dlaczego?*

BG: Wszystkie opracowane przeze mnie rozwiązania technologiczne są adresowane do przemysłu. Przykładowo mogę tu wymienić rozwiązanie wykorzystujące promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie mikrofal do sieciowania polimerów hydrofilowych (np. z grupy polimerów akrylowych) oraz ich wodnych kompozycji z polisacharydami. Sieciowanie to można prowadzić z powodzeniem na ziarnach osnowy mineralnej (np. kwarcu, oliwinu). W technologii mas formierskich znane są termiczne procesy wiązania ziaren osnowy mineralnej z udziałem materiałów wiążących nieorganicznych i organicznych. Materiały te stanowią jednak układy złożone, często zawierające w swym składzie substancje o niekorzystnym wpływie na środowisko. Dodatkowo podczas zalewnia formy odlewniczej ciekłym metalem dochodzi do ich degradacji, a dalej emisji powstających produktów, które również nie są obojętne dla środowiska. W zaproponowanym przeze mnie rozwiązaniu technologicznym zarówno materiał wiążący jest przyjazny środowisku, gdyż stanowi wodną kompozycję polimerową na bazie polisacharydów, jak i podczas procesu zalewania formy ciekłym metalem nie dochodzi do emisji związków szkodliwych. Warto też

zaznaczyć, że wiązanie ziaren osnowy zachodzi w wyniku sieciowania w polu mikrofal składników kompozycji. Mikrofale przenoszą wystarczającą energię do układu polimer-osnowa, by uzyskać w bardzo krótkim czasie zadowalający efekt sieciujący. Technologia mikrofalowa nie jest jeszcze rozpowszechniona w odlewnictwie, chociaż uzyskana dzięki niej szybkość przenoszenia energii przewyższa konwencjonalne metody. Utwardzanie form w tej technologii wymagałoby konstrukcji i montażu odpowiedniej komory mikrofalowej o określonych wymiarach. Myślę, że nie stanowiłoby to dla przedsiębiorcy większego problemu, zwłaszcza, że tego typu urządzenia mikrofalowe są szeroko stosowane w przemyśle spożywczym do liofilizacji żywności.

***ASK:** Jest Pani współautorską licznych patentów i zgłoszeń patentowych. Czy przedsiębiorstwa z branży odlewniczej są zainteresowane innowacjami wypracowanymi przez uczelnie i ich wdrażaniem?*

BG: Współpraca uczelni z przemysłem jest dosyć złożona. Wspólnie realizowane prace badawcze i projekty nie tylko przynoszą nową wiedzę i doświadczenie, ale przede wszystkim pozwalają rozwiązywać bieżące problemy napotykane w branży odlewniczej. Nawet niewielka zmiana w materiale lub procesie zainicjowana w laboratorium może stać się istotna w skali przemysłowej pod względem nie tylko technologicznym, ale też ekonomicznym i ekologicznym. To jest niezwykle ważny aspekt mojej pracy zawodowej. Rozwiązywanie bieżących problemów technologicznych uważam za najcenniejszy wkład, jaki mogę wnieść do przemysłu. Obecnie obserwuję wzrost ostrożności przedsiębiorców, nie tylko z branży odlewniczej, w podejmowaniu decyzji o wdrażaniu całkiem nowych technologii procesowych i materiałowych objętych patentami czy też zgłoszeniami. Pełne wdrożenie rozwiązania technologicznego wymaga przecież wielu zmian na linii produkcyjnej, częściowej wymiany jej elementów, a nawet wprost zakupu nowej linii, co wiąże się z dużymi kosztami po stronie przedsiębiorcy. Jednak część przedsiębiorców w sposób ciągły współpracuje z uczelniami i wdraża nowe technologie. Przykładowo w ostatnim czasie prowadziłam dla przemysłu prace badawcze i wdrożeniowe związane z wytworzeniem reaktywnych fotochemicznie polimerowych powłok ochronnych kierowanych na powierzchnie metalowe. Dzięki zdobytym dotacjom powstała nowa linia produkcyjna.

***ASK:** Czy przemysł odlewniczy negatywnie wpływa na środowisko naturalne? Jakie rozwiązania są przyjazne środowisku?*

BG: Przemysł odlewniczy zużywa spore ilości zasobów naturalnych i opiera się na wielu złożonych procesach technologicznych. Wymienię tu najważniejsze: kształtowanie i utwardzanie formy, dalej zalewanie jej ciekłym metalem oraz wybijanie odlewu z formy, jego czyszczenie i szlifowanie. Działania te nie są obojętne dla środowiska i bezpieczeństwa pracy. Dochodzi do emisji pyłów, lotnych związków chemicznych stanowiących składniki mas odlewniczych, jak też do emisji gazowych produktów rozkładu termicznego składników utwardzonych form i rdzeni. Zwrócić należy przy tym uwagę na ogromną energochłonność części z tych procesów, towarzyszący im przy tym hałas, a w końcu na ilość generowanych odpadów stałych. Jeśli weźmiemy pod uwagę fakt, że przemysł odlewniczy produkuje nie tylko małogabarytowe odlewy, kierowane do codziennego użytku, ale też odlewy wielkogabarytowe dla przemysłu maszynowego, zbrojeniowego i lotnictwa, to wpływu funkcjonowania odlewni na środowisko nie można pominąć. Firmy odlewnicze coraz bardziej zdają sobie sprawę, że odpowiedzialność za środowisko i wyniki finansowe nie wykluczają się wzajemnie. Wprowadzanie bardziej przyjaznych dla środowiska materiałów i procesów, czy też zmian w liniach produkcyjnych przynosi docelowo pozytywne efekty, np. wzrost produkcji i obniżenie kosztów. Poprawia też wizerunek firmy i rozpoznawalność marki. Wzmacnia relację z klientami. Wdrażanie systemów zarządzania środowiskowego, stosowne zarządzanie materiałami i odpadami, w tym wprowadzanie recyklingu procesowego lub materiałowego, sprawia, że odlewnie powoli zaczynają odgrywać istotną rolę w zakresie zrównoważonego korzystana z zasobów naturalnych. Gospodarka o obiegu zamkniętym staje się wyzwaniem coraz bardziej realnym do wykonania. Firmy odlewnicze podejmują działania w zakresie organizowania własnej oczyszczalni ścieków i chłodni wody przemysłowej, wprowadzania systemów suchego odpylania żeliwiaków z dopalaniem CO oraz urządzeń z pełnym zabezpieczeniem emisji pyłów przy użyciu suchych odpylaczy.

***ASK:** Jakie są perspektywy rozwoju przemysłu odlewniczego w Polsce w najbliższych latach? Czy można zaobserwować jakąś wyraźną tendencję?*

BG: To trudne pytanie. Działanie danej branży to sieć połączeń z innymi podmiotami. Z jednej strony to kwestia dostępu do niezbędnych surowców, materiałów i urządzeń, a przy tym oczywiście ważna jest ich cena. Z drugiej strony to ciągłe zabieganie o stabilną pozycję na rynku i o nowych klientów. Rozwój branży kształtuje również poziom cen energii, co w obecnej sytuacji na świecie nabiera szerszego wymiaru. Istnieje więc wiele kwestii, które przedsiębiorstwa odlewnicze muszą brać pod uwagę, by zachować swą rentowność. Jednak zarówno te działające na wielką skalę, jak i te mniejsze firmy odlewnicze radzą sobie całkiem dobrze. W produkcji odlewów Polska zajmuje obecnie piąte miejsce w Europie, m.in. po Niemczech, Francji i Włoszech. Wytwarzanych jest w Polsce przeszło 1,1 mln t odlewów rocznie. To dobry wynik. Myślę, że branża odlewnicza nadal będzie skupiać się na produkcji wyrobów dla przemysłu maszynowego, motoryzacyjnego, lotniczego i zbrojeniowego. Jesteśmy w tym dobrzy i mamy ugruntowaną pozycję na świecie. Dodatkowo widzę wielkie możliwości zastosowania i komercjalizacji technologii druku 3D w odlewnictwie, w tym z udziałem materiałów polimerowych i ceramicznych.

***ASK:** W jakie projekty jest i była Pani zaangażowana oraz czy jakieś są przygotowywane?*

BG: Zaangażowana byłam w wiele projektów krajowych i międzynarodowych związanych głównie z branżą odlewniczą. Istotny w mojej pracy naukowo-badawczej był pierwszy kierowany prze-

ze mnie projekt w ramach dotacji NCN, w którym opracowałam nową technologię mas formierskich. Mój pomysł naukowo-badawczy został zastosowany w praktyce odlewniczej. Drugi bardzo ważny projekt, który pozwolił mi znacząco rozwinąć się naukowo, przeprowadzony był ok. trzy lata temu we współpracy z Rutherford Appleton Laboratory (Oxford). Projekt *Cross-linking processes with microwave radiation and neutron Compton scattering* przyznany został w Wielkiej Brytanii. W celu dopełnienia wiedzy na temat przebiegu procesu sieciowania w polu promieniowania elektromagnetycznego spoiw polimerowych na ziarnach osnowy mineralnej przeprowadziłam wspólnie z międzynarodowym zespołem badania strukturalne metodą Comptonowskiej Spektroskopii Neutronowej przy użyciu unikalnej aparatury (m.in. INS spectroscopy TOSCA, Neutron Compton Scattering VESUVIO). Rozpoznaliśmy w rozpatrywanych układach mechanizm sieciowania z udziałem wiązań wodorowych. Obecnie zajmuję się opracowaniem nowych dodatków do zastosowania w technologii syntetycznych mas formierskich o obiegu zamkniętym. W założeniu dodatki te w procesie zalewania formy ciekłym metalem będą w trakcie termodestrukcji charakteryzować się niskim poziomem emisji substancji szkodliwych. Docelowo podczas zalewnia formy ciekłym metalem wykonany odlew będzie jakościowo spełniać normy i oczekiwania odbiorców. Interesują mnie głównie podstawy teoretyczne i doświadczalne działania dodatku, który to podczas procesu zalewania formy ciekłym metalem będzie ulegać przemianom i wytwarzać trwałą powłokę barierową dla penetracji metalu w głąb formy odlewniczej. Istotny jest pozytywny efekt działania dodatku na powierzchnię odlewu od razu po jego zastygnięciu w formie. Złożyłam wraz z zespołem w tym zakresie projekt badawczy i czekamy na wyniki. Rezultat projektu będzie naszą odpowiedzią na zidentyfikowany w przemyśle odlewniczym problem z jakością powierzchni odlewów. Myślę też o działaniach wdrożeniowych tego rozwiązania.

***ASK:** W swojej działalności zajmuje się Pani Profesor również dydaktyką. Jak radzą sobie na rynku pracy absolwenci Wydziału, na którym Pani pracuje?*

BG: Od kilku lat obserwuję coraz mniejsze zainteresowanie maturzystów kierunkami studiów kojarzącymi się im z późniejszą pracą w przemyśle ciężkim, m.in. w przemyśle odlewniczym. Praca w przemyśle nie należy do najłatwiejszych. Jednak w branży odlewniczej można znaleźć pracę bardzo różnorodną, np. projektowanie procesu odlewania, badania jakości materiałów czy produkcja odlewów. W Polsce działa ok. 450 odlewni, które łącznie zatrudniają blisko 25 tys. osób. Na uwagę zasługuje fakt, że 60% z nich to samodzielne odlewnie, a pozostałe 40% wchodzą w skład większych podmiotów, dostarczając im komponenty odlewane niezbędne do produkcji wyrobów finalnych. Studenci, którzy już podczas studiów są zainteresowani szeroko rozumianą technologią odlewniczą, jako absolwenci nie mają problemów ze znalezieniem pracy w kraju, ale też w Europie, głównie w Niemczech. Studenci naszego Wydziału często uczestniczą w organizowanych przez jednostkę szkoleniach i stażach przemysłowych. To bardzo pomaga im w znalezieniu lepszej pracy. Fakt jest taki, że przemysł odlewniczy najbardziej potrzebuje młodych pracowników, ale już z pewnym doświadczeniem praktycznym

***ASK:** Bardzo dziękuję za rozmowę.*

Wywiad przeprowadzono w czerwcu 2022 r.

PRENUMERATA CZASOPISMA „INŻYNIERIA MATERIAŁOWA" na 2022 r.

„Inżynierię Materiałową" można zaprenumerować w portalu *SIGMA-NOT*
lub w Zakładzie Kolportażu Wydawnictwa *SIGMA-NOT* w jednym z następujących wariantów:

- cena jednego egzemplarza 68,00 zł,
- prenumerata **papierowa:** 390,00 zł + koszt wysyłki 18,00 zł,
- prenumerata **cyfrowa:** 390,00 zł,
- prenumerata **PLUS** wersja **papierowa i cyfrowa** + dostęp do archiwalnych treści: 594,00 zł (bez kosztów wysyłki).

Warunki prenumeraty czasopism fachowych
Wydawnictwa *SIGMA-NOT*
oraz cenniki prenumeraty można znaleźć
na Portalu Informacji Technicznej
Wydawnictwa *SIGMA-NOT* www.sigma-not.pl.

Kontakt:
Zakład Kolportażu, ul. Ku Wiśle 7, 00-707 Warszawa,
tel.: +48 22 840 35 89, faks: +48 22 891 13 74,
email: prenumerata@sigma-not.pl

MADE IN POLAND

Biodegradowalne i kompostowalne granulaty polimerowe od Grupy Azoty SA

Grupa Azoty SA jest pierwszą firmą w Polsce, która wprowadziła na rynek linię granulatów polimerowych biodegradowalnych i kompostowalnych. Nowa linia pod marką envifill® powstała w oparciu o opracowaną w Grupie Azoty technologię otrzymywania skrobi termoplastycznej, która wytwarzana jest z materiałów bioodnawialnych i kompostowalnych i nie zawiera plastyfikatorów. Produkty envifill® dedykowane są m.in. do przetwórstwa w technologii wytłaczania z rozdmuchem, wtryskiwania oraz do druku 3D. Niewątpliwym atutem tych produktów jest fakt, że są przeznaczone do przetwórstwa przy użyciu konwencjonalnych urządzeń do przetwórstwa tworzyw sztucznych. Wśród produktów powstających za pomocą tych technologii można wskazać chociażby na: folie, opakowania, doniczki, elementy urządzeń, które są zużywalne lub wymagają częstej wymiany, elementy zastawy stołowej czy opakowania na kosmetyki. Wyroby z granulatów envifill® formowane wtryskowo cechują się unikatową estetyką powierzchni oraz stosunkowo małym skurczem przetwórczym, czyli zmniejszeniem rozmiarów. Folie wytworzone z granulatów envifill® mają dużą wytrzymałość i elastyczność, aksamitną w dotyku strukturę, semi-transparentność o mlecznym odcieniu i charakterystycznym zapachu. Można je zgrzewać, stosując tradycyjne zgrzewarki do folii polietylenowych LDPE. Folie z granulatów envifill® mogą być stosowane do wyrobu toreb zakupowych, worków na śmieci, szczególnie bioodpadów, folii agro oraz opakowań jednostkowych. Możliwe jest uzyskanie z granulatów envifill® zarówno cienkich folii, poniżej 15 µm, jak i grubszych, o bardzo dużej wytrzymałości.

Linia pilotażowo-produkcyjna do wytwarzania skrobi termoplastycznej o zdolnościach produkcyjnych 300 t/r została uruchomiona w Grupie Azoty SA w maju 2021 r. Wprowadzana obecnie linia granulatów polimerowych biodegradowalnych i kompostowalnych pod marką envifill® została zbudowana na bazie tej właśnie skrobi termoplastycznej. Nowa linia jest więc kolejnym krokiem w stronę rozbudowy *portfolio* produktów biodegradowalnych od Grupy Azoty. Opracowaną skrobię termoplastyczną, na bazie której powstała linia envifill®, wyróżnia przede wszystkim fakt, że może być wykorzystywana jako samodzielny polimer w niektórych zastosowaniach oraz jako baza lub dodatek do kompozycji polimerowych, biodegradowalnych lub kompostowalnych. Na bazie skrobi termoplastycznej opracowano w Grupie Azoty także ekologiczny klej termotopliwy, który może być stosowany jako spoiwo do produktów drewnopochodnych i celulozowych, co potwierdzono podczas testów u klientów. Klej nie zawiera formaldehydu ani dodatków toksycznych. – *Nie mam wątpliwości, że wprowadzenie nowej linii do naszej oferty to rewolucja na krajowym rynku granulatów, to również nasza kolejna technologia odpowiadająca na wymagania Europejskiego Zielonego Ładu. Wśród klientów obserwujemy wzrost zainteresowania tworzywami biodegradowalnymi – to rynek z dużym potencjałem, stąd pewnie stawiamy kolejne kroki w kierunku rozwoju tego obszaru biznesu. Linia envifill® to nasza odpowiedź na trendy związane z rozwojem zastosowań tworzyw termoplastycznych biodegradowalnych i kompostowalnych. Co kluczowe, udział składników bioodnawialnych w granulatach nowej linii może dochodzić nawet do 100%, a powstałe kompozycje nie zawierają plastyfikatorów* – powiedział Tomasz Hinc, prezes zarządu Grupy Azoty SA. Grzegorz Kądzielawski, wiceprezes zarządu Spółki, dodał: *Odkąd rok temu uruchomiliśmy linię do wytwarzania skrobi termoplastycznej, regularnie otrzymujemy coraz większą liczbę zapytań o nasz produkt. Produkty marki envifill® wytwarzane są ze składników roślinnych, biodegradowalnych i kompostowalnych. Ich rozkład w glebie lub kompoście zachodzi w obecności mokroorganizmów, wyłącznie do CO_2, H_2O i biomasy, bez pozostawiania mikroplastiku. Standardowo granulaty te są biodegradowalne i kompostowalne zgodnie z normą EN 13432, w czasie nie dłuższym niż 180 dni w kompostownikach domowych i nie dłużej niż 90 dni w kompostownikach przemysłowych. Nasze zaawansowane zaplecze technologiczne powoduje, że jesteśmy w stanie dostosować czas degradacji produktów w zależności od oczekiwań i potrzeb klienta*.

Czas przydatności wyrobów z linii envifill® do użycia zależy od warunków użytkowania oraz składu kompozycji. W standardowych warunkach, w temperaturze pokojowej, bez bezpośredniego eksponowania na dużą wilgotność i wysoką temperaturę, wyroby z granulatów envifill® zachowują cechy użytkowe przez wiele lat. Granulaty naturalnie zwykle mają mleczno-transparentną barwę i charakterystyczny, przyjemny zapach. Oferowane są odmiany zabarwione w masie lub w kolorach pochodzących od zastosowanych dodatków naturalnych, a także granulaty do zastosowań specjalnych, np. dużej gęstości lub efektach designerskich. Nowa linia zdobyła już pierwsze pozytywne recenzje z rynku. Kompozycje termoplastyczne envifill® zostały nagrodzone na XXVI Międzynarodowych Targach Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Gumy Plastpol 2022.

Źródło: Inf. prasowa Grupy Azoty SA, 12 lipca 2022 r.

Nagroda dla Politechniki Warszawskiej i ADJ Nanotechnology w konkursie „Polski Produkt Przyszłości"

5 lipca 2022 r. odbyła się gala wręczenia nagród w konkursie „Polski Produkt Przyszłości". Nagrodę w kategorii „Wspólny produkt przyszłości instytucji szkolnictwa wyższego i nauki oraz przedsiębiorcy" otrzymała spółka *spin-off* ADJ Nanotechnology oraz Politechnika Warszawska za współpracę nad technologią produkcji nanocząsteczkowych kompozytów sterylizujących. Zespół badawczo-naukowy, którym kieruje dr hab. inż. Agnieszka Jastrzębska, prof. uczelni oraz prezes zarządu i współzałożyciel ADJ Nanotechnology, opracował innowacyjny produkt inżynierii fizyko-chemicznej, który pozwala niszczyć szkodliwe drobnoustroje praktycznie na dowolnej powierzchni. Bioaktywne kompozyty nanocząsteczkowe nałożone w postaci trwałej powłoki likwidują wirusy, bakterie i grzyby, zapewniając sterylność miejsc w szczególny sposób narażonych na rozprzestrzenianie się drobnoustrojów. – *Kompozyty nanocząsteczkowe jako proszek lub żel mogą stanowić dodatek sterylizujący do niemal wszelkich materiałów. Umożliwia to posługiwanie się tego rodzaju produktami w miejscach i na powierzchniach szczególnie narażonych na rozprzestrzenianie się drobnoustrojów chorobotwórczych* – wyjaśnia prof. Jastrzębska. Skład chemiczny i parametry nanokompozytów można dopasować do szczegółowych wymagań odbiorcy końcowego, nadając im unikatowe cechy funkcjonalne. Ograniczenie przy tym stanowi jedynie wyobraźnia twórców nanostruktury. Bioaktywne powłoki nanocząsteczkowe są stabilne. Zachowują właściwości samosterylizujące i nie uwalniają pojedynczych nanocząstek, które mogłyby być wchłaniane przez komórki organizmów żywych. W przeciwieństwie do toksycznych wolnych nanocząstek, układy nanokompozytowe są zatem bezpieczne dla otoczenia. Z wykorzystaniem kompozytów nanocząsteczkowych opracowano m.in. wyroby papiernicze i wytwarzane w druku offsetowym, tworzywa sztuczne, w tym biodegradowalne, inteligentne tekstylia, farby, lakiery i grunty do zabezpieczania materiałów konstrukcyjnych, jak np. beton, tynki czy drewno, a także środki do dezynfekcji powierzchni czy dłoni. – *Nanocząsteczkowe kompozyty sterylizujące oraz efektywne technologie ich produkcji są odpowiedzią nauki na zapotrzebowanie rynku. Zwłaszcza w czasach pandemii koronawirusa jest to temat niezwykle ważny społecznie, a materiały o unikatowych własnościach zyskują znaczenie. Zapotrzebowanie na nowe i bezpieczne rozwiązania niszczące bakterie, grzyby i wirusy jest bardzo duże* – zaznacza prof. Jastrzębska.

Źródło: Politechnika Warszawska, Nauka w Polsce

Polscy i szwedzcy naukowcy wiedzą, jak poprawić odporność betonu na obciążenia termiczne

Beton jest powszechnie stosowanym materiałem w budownictwie, który powinien zachować dobre właściwości użytkowe w możliwie najdłuższym czasie eksploatacji. Niestety oddziaływanie podwyższonej temperatury wpływa niekorzystnie na pracę konstrukcji budowlanych poprzez zmianę parametrów fizyko-mechanicznych nagrzanego materiału. Powoduje to wystąpienie w materiale naprężeń i odkształceń objętościowych. To z kolei, wraz ze wzrostem temperatury, wpływa na postępującą degradację materiału. Przywracanie utraconych lub pogorszonych właściwości użytkowych generuje znaczne koszty i utrudnienia w trakcie eksploatacji budynku czy budowli.

Dr inż. Maciej Szeląg z Katedry Budownictwa Ogólnego Politechniki Lubelskiej opracuje inteligentny model projektowania kompozytów cementowych, które będą w jak największym stopniu odporne na wysokie temperatury. Dzięki temu łatwiej i szybciej będzie można ocenić stopień degradacji wyrobów cementowych poddanych obciążeniu termicznemu. Jest to ważne ze względów bezpieczeństwa budynków i innych konstrukcji inżynierskich, które zostały poddane odziaływaniu np. pożaru. – *Zadanie, które stoi przed nami to opracowanie inteligentnego modelu bazującego na sztucznej sieci neuronowej, do wyznaczania energii pękania termicznie zdegradowanej matrycy cementowej. Aby to zrobić, musimy dokładnie zbadać zależności: materiał-obciążenie termiczne-struktura spękań i ich rozwój. Poznanie tych relacji pozwoli w pełni zrozumieć proces degradacji betonu pod wpływem wysokiej temperatury* – mówi Maciej Szeląg. W badaniach będą uczestniczyli także naukowcy z Uniwersytetu Technologicznego w Lulea w Szwecji. Prace potrwają 3 lata, a ich koszt wyniesie prawie 600 tys. zł. Środki pochodzą z Narodowego Centrum Nauki w ramach programu SONATA-17. Naukowcy skoncentrują się na zastosowaniu cyfrowej analizy obrazu do charakteryzacji spękań termicznych oraz na określeniu naprężeń inicjujących pękanie w warunkach obciążenia termicznego. Do tego wykorzystają metodę emisji akustycznej. W tym celu powstanie stanowisko badawcze, którego częścią jest specjalnie zmodyfikowany piec wysokotemperaturowy (do 11000°C). Piec znajduje się już w laboratorium Wydziału Budownictwa i Architektury Politechniki Lubelskiej.

Źródło: Politechnika Lubelska

Wybrała i opracowała
mgr Anna Skurzewska

INŻYNIERIA MATERIAŁOWA
e-mail: i.materialowa@sigma-not.pl
tel.: +48 663-311-933

IV Ogólnopolska Konferencja Implanty 2022

W dniach 27–28 maja br. w zabytkowych murach Politechniki Gdańskiej odbyła się IV edycja Ogólnopolskiej Konferencji Implanty 2022, której przyświecało hasło „Inżynieria, medycyna i nauka – w pogoni za implantem doskonałym". Wydarzenie zorganizowane przez Instytut Technologii Maszyn i Materiałów oraz Koło Naukowe „Materiały w Medycynie", działające przy Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Okrętownictwa Politechniki Gdańskiej, przyciągnęło szerokie grono przedstawicieli nauki, medycyny i przemysłu.

Czwarta Ogólnopolska Konferencja Implanty 2022 cieszyła się ogromnym zainteresowaniem, a udział wzięło w niej niemal 120 osób z całego kraju. Poza afiliacjami z wielu polskich uczelni, swoją obecnością zaszczycili również przedstawiciele wielu firm i instytucji branżowych.

Uczestnicy mieli szansę zaprezentować wyniki swoich badań w formie krótkich referatów oraz podczas sesji posterowych. Omawiane zagadnienia wywołały wiele wartościowych dyskusji, pozwoliły nawiązać nowe kontakty oraz stanowiły doskonałą okazję do zapoznania się z najnowszym stanem wiedzy. Wykłady plenarne wygłaszane przez najlepszych w kraju specjalistów z zakresu inżynierii biomedycznej i materiałowej pozwoliły na zapoznanie się z największymi innowacjami stosowanymi obecnie w implantologii. Pierwszy dzień Konferencji zwieńczony został panelem dyskusyjnym, którego hasłem przewodnim było hasło tegorocznej Konferencji: „W pogoni za implantem doskonałym". Prof. Andrzej Zieliński z Politechniki Gdańskiej, prof. Agnieszka Sobczak-Kupiec z Politechniki Poznańskiej, prof. Sylwia Rodziewicz-Motowidło z Uniwersytetu Gdańskiego, prof. Wojciech Simka z Politechniki Śląskiej oraz p. Grzegorz Kaszyński z Sygnis Bio Technologies poprowadzili interesującą debatę, do której przyłączyli się uczestnicy Konferencji. Było to doskonałe forum do dyskusji na temat przyszłości implantologii.

Podczas Konferencji nie zabrakło również akcentu rozrywkowego. Po owocnym pierwszym dniu Konferencji uczestnicy spotkali się na uroczystym bankiecie, który odbył się na Dziedzińcu Heweliusza Gmachu Głównego Politechniki Gdańskiej. Doskonałe jedzenie, wino i muzyka na żywo sprawiły, że wieczór upłynął w świetnej atmosferze sprzyjającej integracji. Drugi dzień Konferencji rozpoczął się śniadaniem na statku „Czarna Perła". Płynąc Motławą, uczestnicy udali się na historyczne Westerplatte. Powrót uświetniony był muzyką szantową. Po takim poranku wszyscy z jeszcze większym zapałem wzięli udział w ostatnim dniu Konferencji.

W skład Komitetu Naukowego weszło liczne grono przedstawicieli najlepszych polskich uczelni: prof. dr hab. Sylwia Rodziewicz-Motowidło (Uniwersytet Gdański), dr hab. Tomasz Goryczka (Uniwersytet Śląski w Katowicach), dr hab. Aleksandra (Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu), prof. dr hab. inż. Krzysztof Rokosz (Politechnika Koszalińska), prof. dr hab. inż. Elżbieta Pamuła (AGH w Krakowie), prof. dr hab. inż. Jerzy Małachowski (Wojskowa Akademia Techniczna w Warszawie), dr hab. n. farm. Anna Belcarz (Uniwersytet Medyczny w Lublinie), dr hab. Agnieszka Sobczak-Kupiec (Politechnika Krakowska), prof. dr hab. Andrzej Kotarba (Uniwersytet Jagielloński), prof. dr hab. Zbigniew Paszenda oraz prof. dr hab. inż. Wojciech Simka (Politechnika Śląska), prof. dr hab. inż. Jolanta Pauk (Politechnika Białostocka), dr hab. Mirosław Szybowicz (Politechnika Poznańska), prof. dr hab. inż. Wojciech Święszkowski (Politechnika Warszawska), dr hab. n. med. Anna Ronowska oraz dr hab. n. med. Piotr Siondalski (Gdański Uniwersytet Medyczny). Przewodniczącym Komitetu Naukowego został prof. dr hab. inż. Andrzej Zieliński z Politechniki Gdańskiej, ceniony w świecie specjalista i autor wielu publikacji z zakresu inżynierii biomateriałów. W imieniu Komitetu Organizacyjnego już dziś zapraszamy Państwa do wzięcia udziału w kolejnej edycji Konferencji Implanty.

Fot. 1. Pamiątkowe zdjęcie uczestników Konferencji (*Foto: Komitet Organizacyjny*)

Fot. 2. Panel dyskusyjny pod hasłem „W pogoni za implantem doskonałym"; od lewej siedzą: prof. Sylwia Rodziewicz-Motowidło, prof. Andrzej Zieliński, prof. Agnieszka Sobczak-Kupiec, prof. Wojciech Simka oraz Pan Grzegorz Kaszyński (*Foto: Komitet Organizacyjny*)

Mgr inż. Aleksandra Laska,
Politechnika Gdańska

DOI: 10.15199/28.2022.3.1

Article reviewed. Received 23.05.2022 r., accepted: 25.05.2022 r.

Characterisation of the surface morphology of the photoanode layer and quantum dot layer on a porous substrate in 3rd generation photovoltaic cells

Charakteryzacja morfologii powierzchni warstwy fotoanody oraz warstwy kropek kwantowych na podłożu porowatym w ogniwach fotowoltaicznych III generacji

PAWEŁ KWAŚNICKI[1, 2, *] ORCID: 0000-0002-2103-0917
KATARZYNA GRĄZ[2] ORCID: 0000-0002-2014-9887
ANNA GRONBA-CHYŁA[2**] ORCID: 0000-0002-0976-7553

[1]Research & Development Centre for Photovoltaics, ML System SA, Zaczernie 190G, 36-062 Zaczernie, Poland
*e-mail: pawel.kwasnicki@mlsystem.pl
[2]The John Paul II Catholic University of Lublin, Faculty Natural Sciences and Health, ul. Konstantynów 1 H, 20-708 Lublin, Poland,
**e-mail: amgronba@kul.pl

This paper presents the results of a study to determine the packing of low-dimensional structures in the form of quantum dots (QDs) for mesoporous substrates. The use of quantum dots in photovoltaics allows for improved conversion efficiency and broadening of the absorption spectrum. The technological challenge is both the deposition process of the QDs and finding a suitable method to determine key parameters including the degree of packing, homogeneity of QDs distribution or their spatial parameters. In this paper, results from scanning electron microscopy and measurements using Raman spectroscopy are presented.

Keywords: *quantum dots, photovoltaic, scanning electron microscope*

W pracy przedstawiono wyniki badań mających na celu określenie stopnia upakowania struktur niskowymiarowych w postaci kropek kwantowych (QDs) dla podłoży mezoporowatych. Wykorzystanie kropek kwantowych w fotowoltaice pozwala na poprawę efektywności konwersji oraz poszerzenie spektrum absorpcyjnego. Wyzwaniem technologicznym jest zarówno proces depozycji QDs, jak i znalezienie odpowiedniej metody określenia kluczowych parametrów, w tym stopnia upakowania, jednorodności rozmieszczenia QDs czy ich parametrów przestrzennych. W pracy przedstawiono wyniki badań z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej oraz pomiarów przy użyciu spektroskopii Ramana.

Słowa kluczowe: kropki kwantowe, fotowoltaika, skaningowa mikroskopia elektronowa

1. WSTĘP

Istotą efektu fotowoltaicznego jest wytwarzanie prądu elektrycznego za pomocą światła [1]. Absorpcja kwantu energii światła (fotonu) generuje pojawienie się elektronu w paśmie przewodnictwa i dziury w paśmie walencyjnym. Oświetlenie materiału nie jest jednorodne, co prowadzi do pojawienia się niejednorodnego przestrzennie ładunku w paśmie walencyjnym i przewodnictwa. Poza tym elektrony i dziury dyfundują z różnymi prędkościami, co prowadzi do powstania rozseparowanego ładunku przestrzennego i generacji pola elektrycznego (nazywane czasami polem Dember). Pole to hamuje dalszą separację ładunku. W układzie zachodzą też procesy odwrotne, czyli rekombinacji elektronu i dziury. Procesy te są destrukcyjne z punktu widzenia fotowoltaiki i należy je minimalizować, co osiąga się dzięki separacji przestrzennej elektronów i dziur. Chodzi o to, aby elektrony i dziury możliwie szybko zostały odprowadzone z obszaru, w którym powstały, tak by zapobiec ich spontanicznej rekombinacji. W celu praktycznego wykorzystania tego zjawiska należy wprowadzić kontrolowany proces dyfuzji i separacji ładunku. Jeśli w układzie znajduje się wewnętrzne pole elektryczne, wówczas elektrony (dziury) poruszają się przeciwnie do pola (w kierunku pola), a rozseparowane ładunki elektryczne wytwarzają pole, które zmniejsza pole wewnętrzne. Klasycznym przykładem są wykorzystywane w ogniwach słonecznych złącza półprzewodnikowe typu p-n. Dyfuzja nośników (dziur z części p do n i elektronów z części n do p) prowadzi do powstania pola elektrycznego, które generuje prąd w przeciwną stronę, zmniejszając tym samym prąd dyfuzyjny. W stanie równowagi istnieje więc wewnętrzne pole elektryczne i w obwodzie zamkniętym prąd jest zerowy, gdyż prąd dyfuzyjny jest kompensowany przez prąd indukowany wewnętrznym polem. Po oświetleniu złącza następuje generacja elektronów i dziur, które w wewnętrznym polu elektrycznym poruszają się w przeciwne strony, a wytworzony ładunek zmniejsza efektywne

pole elektryczne, co prowadzi do pojawienia się prądu w obwodzie zamkniętym. Istnieje kilka warunków, aby opisany układ mógł być wykorzystany praktycznie. Po pierwsze wydajność absorpcji powinna być duża, tzn. prawdopodobieństwo tego, że padający foton zostanie zabsorbowany powinno być duże. Po drugie przerwa energetyczna między pasmem przewodnictwa i walencyjnym powinna być dopasowana do energii światła widzialnego. Obydwa warunki są ze sobą częściowo sprzężone. Po trzecie procesy rekombinacji powinny zachodzić wolno, co osiąga się dzięki separacji elektronów i dziur [2]. Aby separacja była efektywna, elektrony i dziury powinny zostać szybko odprowadzone z miejsca ich generacji. Wspomniane złącza półprzewodnikowe typu p-n są jednym z przykładów materiałów, które można wykorzystać do konstrukcji komórek fotowoltaicznych. Dzięki wewnętrznemu polu elektrycznemu można łatwo rozseparować elektrony i dziury na odległość znacznie zmniejszającą możliwość ich rekombinacji. Proces transportu i separacji przestrzennej elektronów i dziur po ich wytworzeniu jest więc kluczowy dla efektywnego wykorzystania efektu fotowoltaicznego. Istnieje klasa materiałów jednorodnych, które spełniają te wymogi, czyli takie, które posiadają wewnętrzne pole elektryczne. Materiałami takimi są półprzewodnikowe kropki kwantowe (QDs) o strukturze *core/shell* [3]. Niektóre nanokryształy o strukturze *core/shell* mają wewnętrzne pole elektryczne, które odgrywa istotną rolę, gdyż prowadzi do separacji elektronów i dziur wygenerowanych w procesie absorpcji światła. Jednym z wyzwań technologicznych jest kontrolowany proces wytwarzania struktury warstwowej zawierającej QDs jako aktywny absorber promieniowania elektromagnetycznego [4]. W tym celu metody charakteryzacji dające możliwość weryfikacji efektowności procesu depozycji kropek kwantowych są kluczowe dla uzyskania wydajnych struktur fotowoltaicznych.

2. CZĘŚĆ BADAWCZA

2.1. MATERIAŁY I METODYKA

Trójwarstwowe próbki kompozytów typu sandwicz TiO_2/QDs (ditlenek tytanu/kropki kwantowe) zostały przygotowane w trzyetapowej procedurze (rys. 1). W pierwszym kroku szkło typu *float* o grubości 1 mm zostało pokryte przezroczystą warstwą przewodzącego tlenku TCO (*transparent conductive oxide*), w tym przypadku zastosowano FTO (*fluorine doped tin oxide*) osadzane techniką CVD (*chemical vapour deposition*). W drugim etapie na wierzch warstwy FTO naniesiono warstwę TiO_2 techniką sitodruku. Warstwa ditlenku tytanu została wykonana przy użyciu przezroczystej pasty tytanowej Dyesol 18NR-T. Struktura krystaliczna składała się z 99% anatazu o wielkości cząstek ok. 20 nm. Lepkość pasty mieściła się w zakresie 40 000–55 000 mPa·s. Przezroczysta pasta Titania 18NR-T firmy Dyesol zawierała wysoce zdyspergowane i stabilne nanocząstki anatazu i była zoptymalizowana do sitodruku przy użyciu syntetycznego sita 43T. W ostatnim kroku na warstwie TiO_2 osadzano kropki kwantowe (QDs) przy użyciu techniki n-Fog. Wykorzystano dostępne w na rynku kropki kwantowe Zn-Cu-In-S/ZnS zakupione z PlasmaChem GmbH. Zastosowane QDs były pozbawione kadmu i pokryte hydrofobowymi organicznymi ligandami rozpuszczalnymi w toluenie. Połówkowa szerokość piku emisyjnego (FWHM) wynosiła ok. 100 nm, a przesunięcie Stokesa ok. 120 nm. Typowa wydajność kwantowa dla QDs wynosiła 40–70% przy średnicy 4–5 nm.

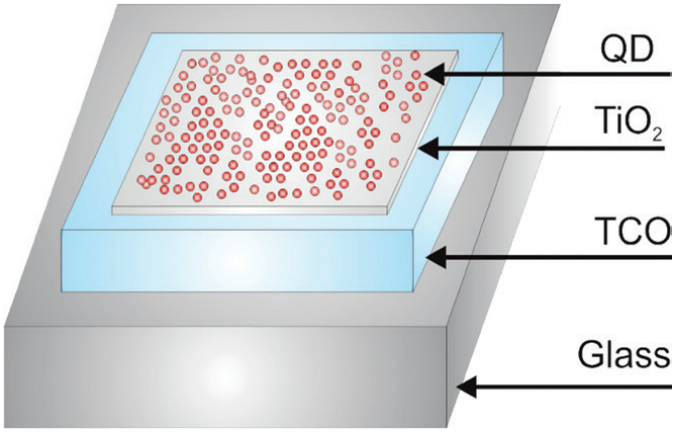


Fig. 1. Schematic representation of the structure of QDSC
Rys. 1. Schemat struktury kanapkowej badanych próbek

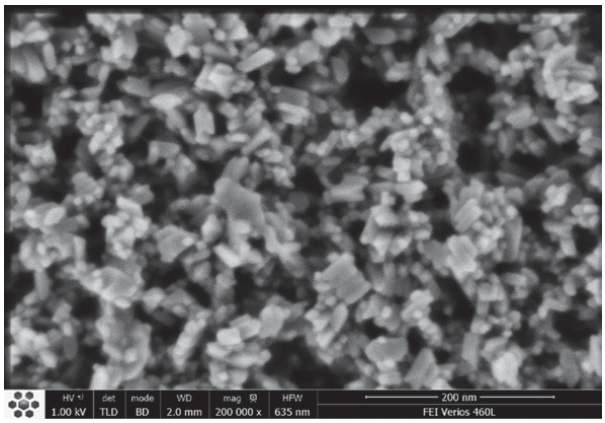
Pomiary wykonano, używając skaningowego mikroskopu elektronowego FEI Verios. Jest to ultrawysokorozdzielczy mikroskop SEM drugiej generacji pracujący w warunkach wysokiej próżni, dedykowany do zaawansowanych badań materiałowych oraz metrologii na poziomie wymaganym przez współczesny przemysł elektroniczny. Zastosowanie działa polowego Elstar FEG (*field emission gun*), monochromatora wiązki, układu hamowania wiązki, soczewek o stałej mocy oraz szerokiej gamy specjalistycznych detektorów (TLD, ICD, MD, DBS) umożliwiło uzyskanie wysokokontrastowych obrazów powierzchni z rozdzielczością na poziomie 0,7 nm w szerokim zakresie energii 1–30 keV. Ponadto w oprogramowaniu zaimplementowano specjalne algorytmy skanowania zmniejszające ładowanie próbek o słabym przewodnictwie.

Widma Ramana do badań struktury kompozytów TiO_2/QDs uzyskano za pomocą systemu LabRam HR firmy Horiba. Zastosowano laser helowo-neonowy (HeNe) o długości fali wzbudzenia λ=632,8 nm wewnętrznego 17 mW. System został wyposażony w mikroskop konfokalny sprzężony ze spektrografem achromatycznym o ogniskowej 800 mm oraz dwuwymiarową wielokanałową kamerą CCD. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej.

2.2. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

W pierwszej fazie badań mających na celu optymalizację procesu depozycji QDs prace skupiały się na uzyskaniu optymalnego dla depozycji QDs podłoża, którym w tym przypadku była warstwa TiO_2 wytworzona na powierzchni szkła pokrytego przewodzącą warstwą FTO. Typowy obraz topografii fotoanody

a)



b)

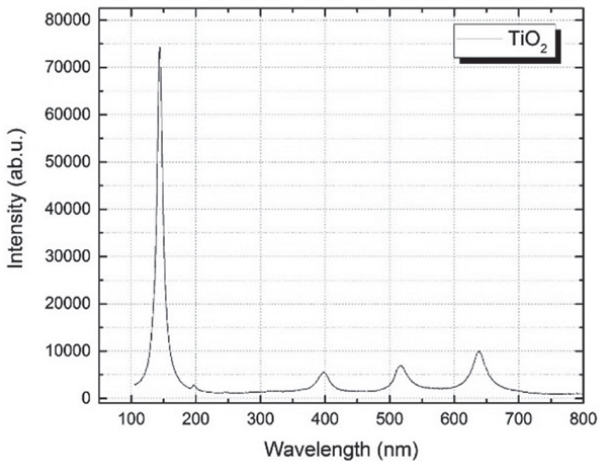


Fig. 2. UHRSEM image for a mesoporous TiO_2 substrate (a), Raman spectrum for a TiO_2 sample obtained using a 632.8 nm excitation beam (b)
Rys. 2. UHRSEM obraz dla podłoża mezoporowatego TiO_2 (a), widmo ramanowskie dla próbki TiO_2 uzyskane z wykorzystaniem wiązki wzbudzającej o długości 632,8 nm (b)

uzyskany dzięki wykorzystaniu SEM pokazano na rys. 2a, a na rys. 2b przedstawiono wyniki pomiarów ramanowskich warstwy TiO_2. Typowa sygnatura TiO_2 w odmianie anatazu może być zidentyfikowana dzięki widocznym modom ramanowskim (*Raman spektrum*), wynoszącym dla krystalicznego anatazu [10]: ~144 cm^{-1} (Eg), 197 cm^{-1} (Eg), 399 cm^{-1} (B1g), 513 cm^{-1} (A1g), 519 cm^{-1} (B1g) i 639 cm^{-1} (Eg). Pomiar SEM wykonano, używając ultrawysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego z emisją polową oraz detektora standardowego detektora elektronów wtórnych. Widoczna była typowa porowata struktura TiO_2 w postaci krystalitów. Otrzymanie dobrych jakościowo obrazów SEM wymagało użycia małych napięć przyśpieszających i/lub deceleracji wiązki z uwagi na fakt, że powierzchnia badanej mezoporowatej struktury sprzyja gromadzeniu się ładunków.

Proces depozycji był parametryzowany i optymalizowany pod kątem uzyskania *quasi*-jednorodnej warstwy kropek kwantowych. W pierwszej fazie badań uzyskane rezultaty nie były zadowalające, niemniej jednak rokowały na dalszy szybszy postęp i poprawę. Na rys. 3 przedstawiono powierzchnię podłoża TiO_2 wraz z widocznymi strukturami niskowymiarowymi. Porównując kontrast na rys. 2 i 3, widać znaczącą różnicę, która wynika z użytego detektora. Na rys. 2 przedstawiono topografię powierzchni w najlepszym możliwym do uzyskania kontraście topograficznym, w drugim przypadku istotne było rozróżnienie w kontraście masowym, stąd znacznie mniej rozdzielona jest powierzchnia. Niemniej jednak uzyskano interesujące informacje, widoczne jasne punkty zostały zidentyfikowane jako obiekty o znacznie większej masie atomowej niż podłoże. Jednoznacznie wskazuje to na obecność kropek kwantowych, które jako obiekty składające się z cięższych pierwiastków są widoczne jako jasne punkty na tle prawie jednorodnego podłoża. Otrzymanie obrazu o tak dobrze widocznym kontraście masowym było możliwe dzięki użyciu małych napięć przyśpieszających, nie przekraczających 2 kV, funkcji korekcji dryfu i deceleracji wiązki oraz dzięki zastosowaniu detektora wewnątrzkolumnowego dla elektronów wstecznie rozproszonych.

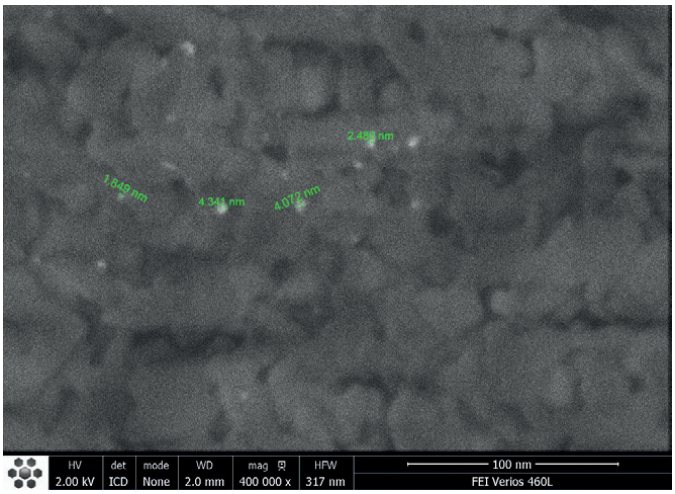


Fig. 3. UHRSEM image for a TiO_2 mesoporous substrate with applied quantum dots
Rys. 3. UHRSEM obraz dla podłoża mezoporowatego TiO_2 wraz z naniesionymi kropkami kwantowymi

Wysoka rozdzielczość otrzymanych obrazów pozwoliła na pomiar wielkości badanych obiektów, a ich średnice zostały oszacowane w zakresie 2–4,5 nm, co odpowiada obliczeniom teoretycznym wielkości użytych kropek kwantowych.

W kolejnym etapie został zoptymalizowany proces depozycji QDs na podłoże w celu zwiększenia zarówno ilości struktur, jak i jednorodności ich rozmieszczania. Wyniki pomiarów ultrawysokorozdzielczego mikroskopu SEM (UHRSEM) przedstawiono na rys. 4. Jednoznacznie widać zwiększenie ilości naniesionych struktur. Zauważyć można, że kropki kwantowe osadzają się głównie pomiędzy kryształami podłoża i w porach. Na rys. 4a pokazano kontrast topograficzny wraz z widocznymi kropkami kwantowymi, a na rys. 4b kontrast masowy, w którym jasne punkty to obiekty różniące się masą lub orientacją krystaliczną. Wyznaczone średnice badanych obiektów wahają się w granicach 3–5 nm, co odpowiada rozmiarom kropek kwantowych użytych w procesie depozycji. Dzięki przeprowadzonej

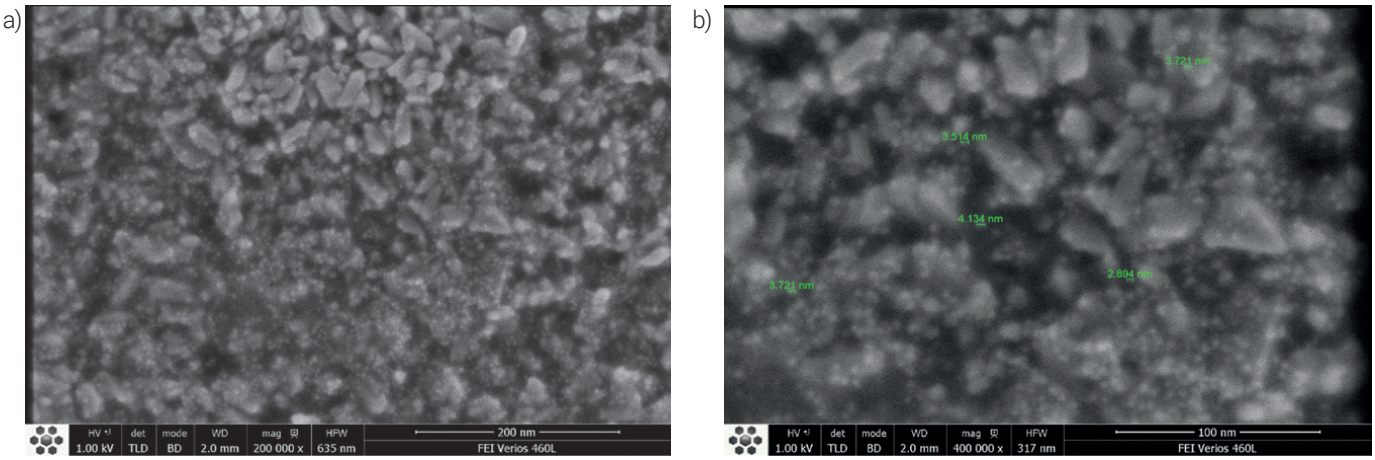


Fig. 4. UHRSEM images for a TiO_2 mesoporous substrate with applied quantum dots in secondary (a) and backscattered (b) electron detector configurations)
Rys. 4. UHRSEM obrazy dla podłoża mezoporowatego TiO_2 wraz z naniesionymi kropkami kwantowymi w konfiguracji detektora elektronów wtórnych (a) i wstecznie rozproszonych (b)

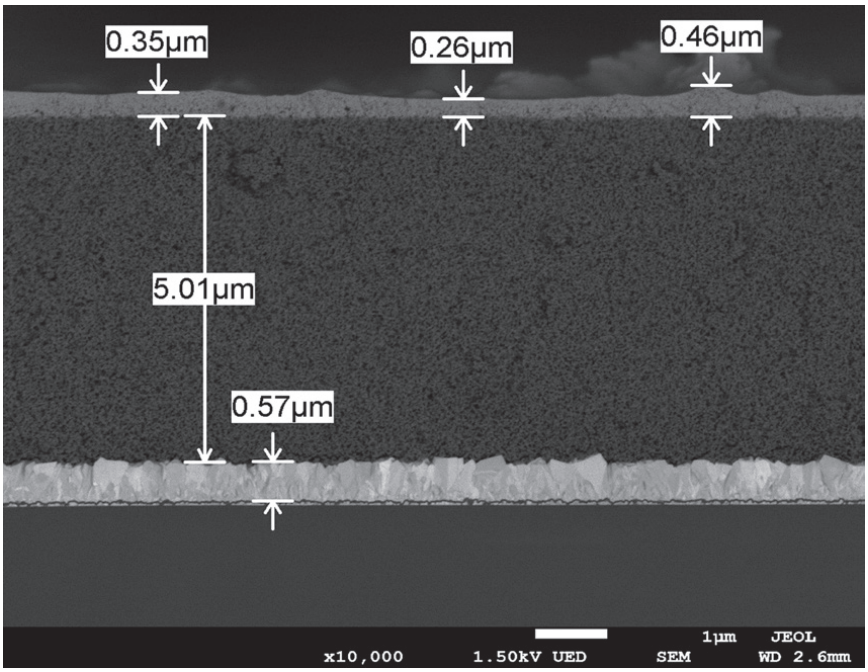
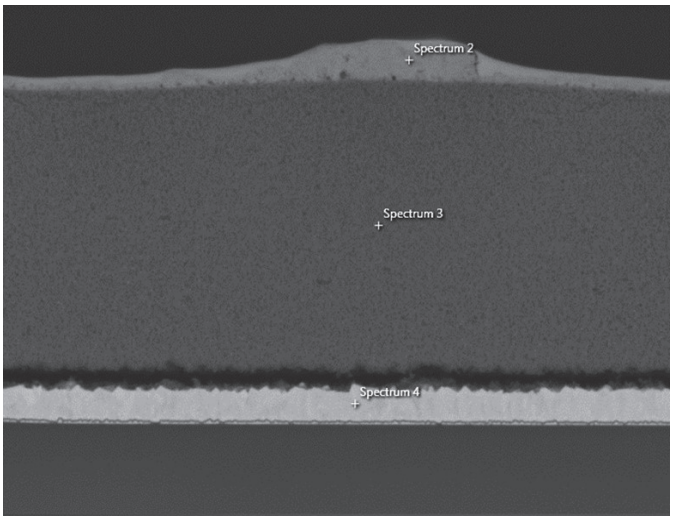


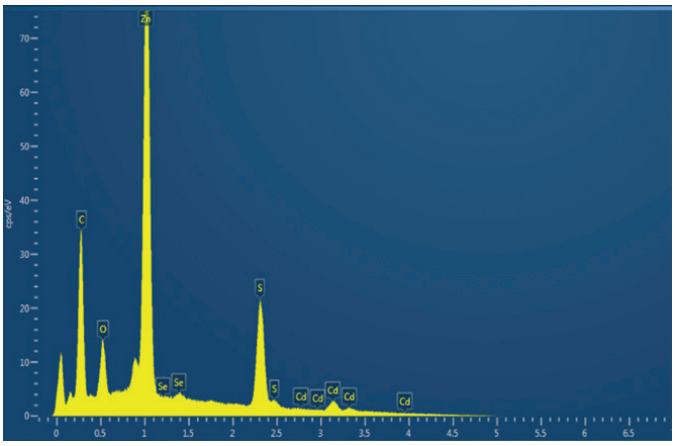
Fig. 5. UHRSEM images for the 'sandwich' structure obtained in the cross section configuration
Rys. 5. UHRSEM obrazy dla struktury „kanapkowej" uzyskany w konfiguracji *cross section*

charakteryzacji przy użyciu UHRSEM udało się nie tylko zobrazować badane obiekty, ale również dobrać odpowiednie parametry w procesie depozycji. Istotnym elementem jest również możliwość pomiaru wielkości kropek kwantowych. Od rozmiaru promienia QD uzależniona jest jej przerwa wzbroniona, a co za tym idzie, zakres fali elektormagnetycznej, którą mogą one absorbować.

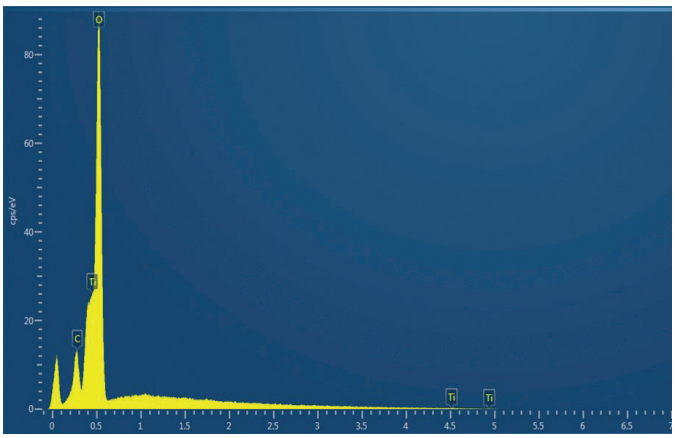
Wyznaczenie grubości warstwy było możliwe jednynie przy użyciu konfiguracji pomiarowej *cross section* (rys. 5). Widać że górna warstwa, która składa się z QDs ma grubość w zakresie 0,26–0,46 μm, co w zupełności wystarczyło dla poprawnego funkcjonowania ogniwa. Dodatkowo możliwe jest sterowanie grubością wartswy w procesie depozycji.

Dla jednoznacznego potwierdzenia obecności aktywnych kropek kwantowych na badanych podłożach użyto techniki rentgenowskiej spektroskopii energodyspersyjnej (EDS) (rys. 6). EDS pozwala na identyfikację poszczególnych pierwiastków poprzez analizę charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego wzbudzonego na skutek skanowania wiązką elektronów. Umożliwia to równoczesną analizę wszystkich pierwiastków chemicznych od liczby atomowej 5. Mikroskop pozwala na analizę składu chemicznego bardzo małych cząstek, nawet w skali nanometrycznej. Dzięki skanującej wiązce możliwe jest też wykonanie map składu chemicznego próbki. Przestawione na rys. 6 widma jednoznacznie potwierdzają obecność kropek kwantowych w górnej warstwie badanej próbki.

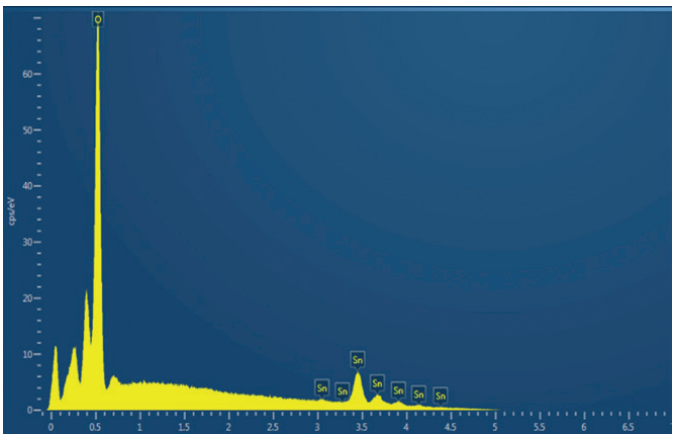




Spectrum 2



Spectrum 3



Spectrum 4

Fig. 6. EDS spectra obtained for individual layers)
Rys. 6. Widma EDS uzyskane dla poszczególnych warstw

4. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono wyniki badań z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej oraz spektroskopii ramanowskiej, mające na celu weryfikację kanapkowej struktury zawierającej kropki kwantowe umieszczone na podłożu mezoporowatym. Przedstawione rezultaty potwierdzają skuteczność wybranych metod badawczych w kontekście określania parametrów kropek kwantowych: rozmiaru i składu chemicznego, a także ich koncentracji oraz rozmieszczenia. Istotnym aspektem jest również możliwość określenia grubości warstw w przypadku wykonania pomiarów w konfiguracji *cross-section*. W kontekście coraz szerszego wykorzystania struktur niskowymiarowych w procesach konwersji energii, w tym cienkich warstw i kropek kwantowych, możliwość kontroli kluczowych parametrów i charakterystyki jest niezbędnym aspektem optymalizacji i weryfikacji jakości wytarzanych materiałów i struktur. Techniki, takie jak SEM, EDS czy spektroskopia Ramana pozwalają na precyzyjną charakterystykę.

Praca otrzymała wsparcie Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu nr POIR.01.01.01.00-0598/15-00.

LITERATURA

[1] Kireev P.S.: Semiconductor physics. MIR Publishers, Moscow (1975).
[2] Luque A., Marti A., Antolin E., Tablero C.: Intermediate bands versus levels in non-radiative recombination. Physica B 382 (2006) 320.
[3] Snaith H.J.: The emergence of a new era for low-cost, high-efficient solar cells. J. Hys. Chem. Lett. 4 (2013) 3623.
[4] Nozik A.J.: Quantum dot solar cells. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 14 (2002) 115.

DOI: 10.15199/28.2022.3.2

Article reviewed. Received 24.05.2022 r., accepted: 04.07.2022 r.

Recent advances of gold nanoparticles as biomaterial in dentistry and medicine

Ostatnie doniesienia na temat nanocząstek złota jako biomateriału w stomatologii i medycynie

JULIA SADLIK[1], JOANNA SZECHYŃSKA[1], OLIWIA GRZYWACZ[2], DAGMARA SŁOTA[1] * ORCID: 0000-0002-8570-3594, KARINA PIĘTAK[1] ORCID: 0000-0001-7970-3478, WIOLETTA FLORKIEWICZ[1] ORCID: 0000-0002-9392-4362

[1]Katedra Inżynierii Materiałowej, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki, Politechnika Krakowska
[2]Katedra Fizyki, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki, Politechnika Krakowska
*e-mail: dagmara.slota@doktorant.pk.edu.pl

In recent years, nanotechnology has significantly developed as a scientific field that studies nanometer-sized objects. Every year an increasing number of reports and new concepts using different types of nanomaterials appear, mainly in the biomedical field. In this context, gold nanoparticles are of particular interest; they are of growing interest to researchers mostly due to their unique optical as well as chemical properties. The following review focuses on recent reports on the use of gold nanoparticles, furthermore discussing the synthesis methods and their properties.

Keywords: *gold nanoparticles, stomatology, cancer, drug delivery*

W ostatnich latach nanotechnologia znacząco rozwinęła się jako dziedzina nauki badająca obiekty o rozmiarach nanometrycznych. Każdego roku pojawia się coraz więcej doniesień i kolejnych koncepcji wykorzystujących różne rodzaje nanomateriałów, głównie w dziedzinie biomedycyny. W tym kontekście szczególnie interesujące są nanocząstki złota cieszące się rosnącym zainteresowaniem naukowców przede wszystkim ze względu na swoje unikalne właściwości optyczne i chemiczne. W przeglądzie skupiono się na ostatnich doniesieniach dotyczących wykorzystania nanocząstek złota, na omówieniu metod ich syntezy oraz właściwościach.

Słowa kluczowe: nanocząstki złota, stomatologia, nowotwór, systemy dostarczanie leku

1. WSTĘP

Pojęcie nanotechnologii wprowadził po raz pierwszy Richard Feynman w 1959 r., gdy wspomniał o nich w swoim wykładzie pt. *There is plenty of room at the bottom*, sugerując, że punktem krytycznym jest skala, a gdy skala przedmiotów jest coraz mniejsza, ta sama objętość może pomieścić więcej elementów. Feynman mówił również, że jeśli pojemność jest ogromna, nie ma powodu, aby marnować przestrzeń na dole, a jedynym czynnikiem ograniczającym ludzi w zgłębianiu nanotechnologii jest brak odpowiednich technologii, nie zaś prawa natury [1, 2]. Przedrostek „nano" sam w sobie pochodzi z greki i dosłownie oznacza karła lub coś bardzo małego i reprezentuje jedną milionową metra. Stąd więc wynika, że nanotechnologią nazywamy naukę zajmującą się tworzeniem struktur w skali nanometrycznej, czyli na poziomie pojedynczych atomów [3].

2. NANOCZĄSTKI ZŁOTA

Złoto jest materiałem znanym wszystkim od lat, odgrywało ogromną rolę w historii ludzkości, ponieważ jest substancją nietoksyczną i obojętną. Jednakże nanocząstki złota (AuNPs) mogą wykazywać zupełnie odmienne własności i działanie biologiczne niż złoto metaliczne [4].

2.1. WŁAŚCIWOŚCI I CHARAKTERYSTYKA

Obiekty nanozłota występują w najróżniejszych kształtach, mogą przyjmować formę kulistą, wydłużoną lub bardziej skomplikowaną (rys. 1). To samo dotyczy rozmiaru, który może zawierać się w przedziale 1–200 nm [5, 6]. Mogą one być hydrofilowe bądź hydrofobowe, o ładunku dodatnim lub ujemnym. Posiadają zdolność pochłaniania oraz rozpraszania światła, przez co przyjmują różne barwy [7]. Co więcej, wykazują się dużym stosunkiem powierzchni do objętości, a więc są świetnym materiałem wykorzystywanym w katalizie związków organicznych i nieorganicznych [8, 9]. Ważną cechą nanozłota jest fakt, że jego właściwości zależą głównie od sposobu modyfikacji. To jak jest ono wytwarzane, ma wpływ na jego ostateczne cechy, a takie niesfunkcjonalizowane cząstki są rzadko wykorzystywane. Różnorodność cech nanocząstek złota daje im wiele zastosowań i możliwości modyfikacji, uzyskując tym samym różne działanie biologiczne, wchłanianie czy oddziaływanie z komórkami. AuNPs charakteryzuje się wysokim współczynnikiem absorbcji promieniowania rentgenograficznego, co może dawać szerokie zastosowanie w medycynie [10]. Zainteresowanie nanomateriałami ze złota w tej dziedzinie zrodziło wiele pytań odnośnie toksyczności AuNPs. Dokonano wielu badań *in vitro*, które potwierdzają, że cytotoksyczność tych nanocząstek zależy od ich wielkości i stę-

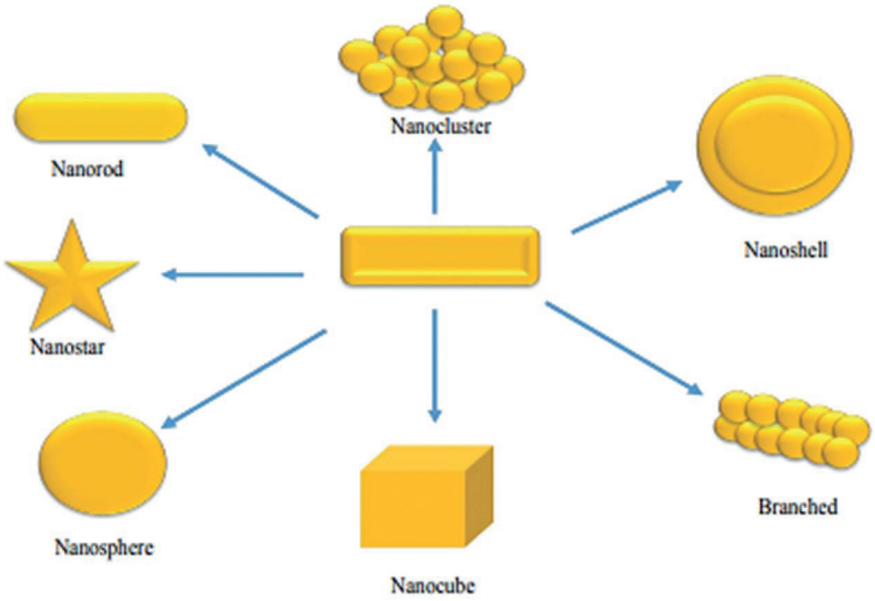


Fig. 1. Various shapes of gold nanoparticles [6]
Rys. 1. Różne kształty nanocząstek złota [6]

żenia. Potwierdza to wspomnianą już tezę dotyczącą istoty, jaką jest sposób wytwarzania i modyfikacji powierzchni. Nanozłoto jest dużo mniej toksyczne w porównaniu z innymi metalami, a niepożądanych efektów można uniknąć, stosując odpowiedni proces wytwarzania [11].

2.2. METODY OTRZYMYWANIA

Główną substancją, z której otrzymywane są nanoobiekty złota jest kwas tetrachlorozłotowy(III) ($HAuCl_4$). Składnik ten jest poddawany działaniu różnymi czynnikami redukującymi, np. formaldehydem, borowodorkami czy kwasem cytrynowym. Następnie zabezpiecza się je przed łączeniem cząstek w większe agregaty, poprzez przyłączanie do ich powierzchni różnych czynników stabilizujących: grup fosforanowych, siarkowych bądź środków powierzchniowo czynnych [12, 13]. Taki sposób syntezy AuNPs może być dodatkowo wspomagany mikrofalami i jest to kolejny sposób otrzymywania nanocząstek złota. Mieszaniny reakcyjne poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego. Metoda ta charakteryzuje się stosunkowo krótkim czasem reakcji oraz uzyskiwaniem dużych stężeń stabilnych czasowo produktów [14]. Najprostszym sposobem jest metoda Turkevicha, dzięki której uzyskuje się sferyczne nanocząstki złota o średnicy 10–20 nm zawieszone w wodzie [11]. To badanie jest charakterystyczne poprzez intensywne zmienianie się kolorów roztworu podczas syntezy nanocząstek, począwszy od żółtego, przez klarowny i ostatecznie ciemnofioletowy [15]. Technikę tę zaprezentowano na rys. 2 [16].

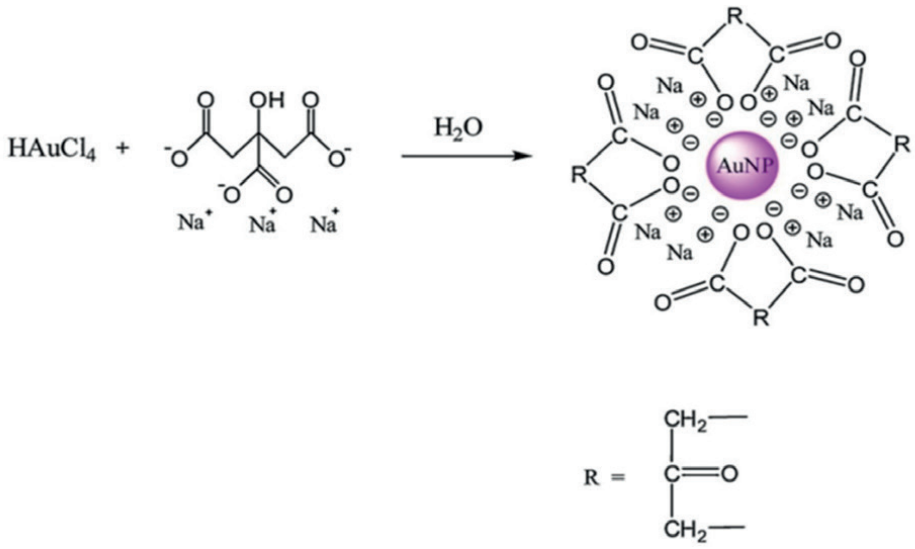


Fig. 2. The schema of AuNP synthesis using the Turkevich method [16]
Rys. 2. Schemat syntezy AuNP metodą Turkevicha [16]

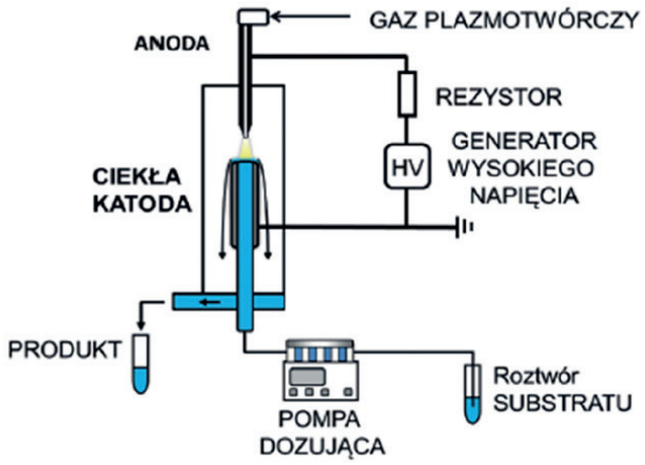


Fig. 3. The scheme of plasma reactor [17]
Rys. 3. Schemat reaktora plazmowego [17]

Inną, bardziej zaawansowaną metodą wymagającą specjalistycznej aparatury jest wykorzystywanie niskotemperaturowej mikroplamzy atmosferycznej generowanej w ciągłym układzie przepływowym APGD (*atmospheric pressure glow discharge*). Ten sposób pozwala uzyskać nanostruktury złota w fazie ciekłej. Przygotowane według odpowiednich proporcji roztwory (także składające się z prekursora i stabilizatora jak w pozostałych technikach) wprowadza się do reaktora, używając pompy, przepuszcza przez reaktor, który jest zasilany za pomocą generatora wysokiego napięcia i uzyskuje gotowy produkt w postaci wycieku (rys. 3) [17, 18]. Można uzyskać nanocząstki złota, które są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych metodą Brusta i Schiffrina. Powstają w wyniku reakcji kwasu chlorozłotowego z toluenowym roztworem bromku tetraoktyloamoniowego i reduktorem w postaci borowodorku sodu [19]. W tej syntezie otrzymuje się cząstki o wielkości 1,5–5 nm. Wielkość uzyskanych cząstek zależy od stosunku czynnika redukującego do substratu [20].

3. ZASTOSOWANIE NANOCZĄSTEK ZŁOTA
3.1. STOMATOLOGIA

Uszkodzenia tkanek zęba mogą prowadzić do chorób przyzębia, nadwrażliwości zębów i dziąseł oraz próchnicy. Na szczęście istnieją możliwości wyleczenia infekcji poprzez interwencję terapeutyczną czy też zastosowanie biokompatybilnych materiałów syntetycznych. Udowodniono, że nanocząstki oraz nanokompozyty naśladują właściwości tkanek gospodarza [21]. Nanocząstki złota są stosowane jako nośniki środków przeciwdrobnoustrojowych. Aby zwiększyć działanie i możliwość zastosowania w medycynie, stosowano do nich różne środki powlekające [22]. Dadkan i współpr. [23] wykazali, że optymalne stężenie nanocząstek pod kątem właściwości mechanicznych jest pięciokrotnością dla wytrzymałości na rozciąganie i dziesięciokrotnością na zginanie. Im większe jest stężenie nanocząstek, tym bardziej negatywny ma to wpływ na wytrzymałość. Regiel-Futyra i współpr. [24] opracowali folie kompozytowe na bazie chitozanu modyfikowane AuNPs. Materiał ten nie wykazywał cytotoksyczności, zaś charakteryzował się dużą aktywnością przeciwbakteryjną. Grupa naukowców doszła do wniosku, że nanokompozyty chitozan-AuNPs można wykorzystać jako opatrunki hydrożelowe, powłoki czy bandaże samoprzylepne [25]. AuNPs są formą nanomateriału, który można łatwo wytworzyć w jednoetapowym, przyjaznym dla środowiska procesie zielonej chemii. Są one powszechnie znane ze swojej biokompatybilności i nietoksyczności. Ze względu na swoje właściwości są również doskonałym pretendentem do zastosowań biologicznych [26]. AuNPs znalazły zastosowanie także w stomatologii. Wykorzystuje się je w leczeniu ubytków zębowych, chorób dziąseł, inżynierii tkankowej oraz implantologii stomatologicznej. Nanocząstki złota wykazują działanie przeciwgrzybicze i przeciwbakteryjne, co może nadawać dodatkową funkcjonalność biomateriałom. Dzięki AuNPs poprawiają się właściwości mechaniczne materiałów, co przekłada się na dobre wyniki, dzięki czemu będzie można stosować je jako wypełniacze biomateriałów [25, 27]. Większa powierzchnia właściwa pozwala na szybsze zachodzenie reakcji nieorganicznych oraz organicznych. AuNPs można stosować jako środki przeciwpróchnicze. Niedawno odkryto, że gdy włączy się AuNPs do środków dezynfekujących ubytki w zębach, to zmniejszy się ryzyko wystąpienia próchnicy wtórnej [25]. Biokompatybilność oraz specyficzność powierzchni AuNPs pokazuje, że mogą być stosowane jako czynniki osteogeniczne do regeneracji kości. Jadhav i współpr. [28] opracowali implant modyfikowany ekstraktem roślinnym i AuNPs. Materiały wykazały dobrą stabilność w różnych składnikach biologicznych (0,2 M histydyny, 0,2 M cysteiny, 2% albuminy surowicy bydlęcej i 2% albuminy surowicy ludzkiej) oraz potencjał osteoindukcyjny. Jednak potencjał osteoindukcyjny potwierdziły również badania przeprowadzone przez Heo i współpr. [29], którzy w swoich badaniach nad modyfikowanymi nanocząstkami metalu w implantach tytanowych zaobserwowali promowanie regeneracji otaczającej implant tkanki kostnej w warunkach *in vitro* i *in vivo*. Xia i współpr. [30] opracowali nowy rodzaj cementu kostnego zawierającego AuNPs w celu zbadania jego zdolności osteoindukcyjnych dla ludzkich komórek macierzystych miazgi zębowej. Wyniki badań wykazały, że opracowany biomateriał znacząco zwiększył tę funkcję względem badanych komórek. Z kolei Zhang i współpr. [31] skomponowali środek do powlekania biomateriałów zawierający nanocząstki złota modyfikowane 4,6-diamino-2-pirymidynotiolem. Zaobserwowano, że w obecności opracowanego materiału zmniejsza się liczba komórek planktonicznych, a ponadto zapobiega on tworzeniu się biofilmów. Materiał ten wykazuje również dobrą biokompatybilność *in vivo* i *in vitro*. Durgesh i współpr. [32] poszli o krok dalej, przeprowadzając analizę oceny zanieczyszczenia mikrobiologicznego oraz stanu płytki nazębnej po zastosowaniu szczoteczki do zębów pokrytej powłoką z nanozłota. Porównując uzyskane wyniki ze stanem uzębienia pacjenta stosującego szczoteczkę niepokrytą warstwą metalu, zaobserwowano, że użycie szczoteczki do zębów pokrytej AuNPs wykazało znacznie mniejsze zanieczyszczenie włosia i mniejszą

punktację płytki nazębnej po tygodniu stosowania. Li i współpr. [33] wykazali, że nanocząstki złota mogą promować proliferację ludzkich komórek macierzystych więzadła przyzębia.

3.2. TERAPA PRZECIWNOWOTWOROWA

Rak jest potoczną nazwą grupy chorób genetycznych, które charakteryzują się przypadkowymi i nieograniczonymi podziałami komórek. Rozwój raka jest najczęściej spowodowany przez mutacje genów zaangażowanych w naprawę DNA, zmiany w ekspansji patoonkogenów czy wpływ czynników środowiskowych. Tylko w 5–10% przypadków rak jest związany z dziedzicznymi uwarunkowaniami genetycznymi, w związku z czym bardzo ważne jest, aby zadbać o swój tryb dnia oraz odpowiednią dietę [34–36]. Nowotwór jest uważany za jeden z głównych powodów zgonów na świecie. Na podstawie wyników podanych przez National Cancer Institute (NCI) w 2012 r. odnotowano 14 mln nowych zachorowań oraz 8,2 mln zgonów. Tak wysokie statystyki są swoistym kołem napędowym naukowców do kontynuowania badań nad opracowaniem coraz bardziej zaawansowanych terapii antynowotworowych.

Tradycyjną metodą leczenia raka jest podawanie doustnie lub dożylnie leków chemioterapeutycznych. Niestety ta metoda powoduje tylko częściowe docieranie leku do miejsca docelowego, czyli guza nowotworowego. Ponadto taki sposób może powodować wiele skutków ubocznych dla zdrowych komórek. Naukowcy opracowali nanocząstki, które otworzyły ogromne możliwości w zakresie dostarczania leków. Niewielkie rozmiary mogą z łatwością przenikać przez naczynia włosowate, aby dotrzeć do komórki docelowej. Nanocząstki złota jako nośnik substancji aktywnych powodują przerwanie naczyń krwionośnych, umożliwiając lekom chemioterapeutycznym wniknięcie do guza, a w rezultacie uszkodzenie komórek nowotworowych [37, 38]. Najlepszymi nośnikami leków wśród nanocząstek okazały się AuNPs. Przygotowuje się je w różnych rozmiarach, które ułatwiają kontrolę dyspersji. Ujemny ładunek znajdujący się na powierzchni złota sprawia, że z łatwością można je modyfikować oraz sfunkcjonalizować poprzez dodanie biomolekuł, np. leku, ligandów czy genów. Prócz możliwości transportowania leków, AuNPs są również biokompatybilne oraz nietoksyczne [38–40]. Najbardziej znanymi lekami transportowanymi przez AuNPs są metotreksat (MTX) oraz doksorubicyna (DOX). Nanocząstki złota powodują szybszy transport leku, jak również szybsze uwalnianie leku w komórce [41, 42]. Singh i współpr. [38] przeprowadzali badania fototermiczne (TF) oraz fotoobrazowe, które miały na celu roztapianie guza w stopionym złocie. TF znana jest również jako ablacja termiczna lub hipertermia optyczna [43, 44]. Stosuje się ją często w terapii nowotworów przy minimalnej inwazyjności [45, 46]. AuNPs o maksymalnej absorpcji w obszarze widzialnym lub bliskiej podczerwieni odbierają światło i wytwarzają ciepło. Wytworzone ciepło uśmierca nowotwory złośliwe. AuNPs posiadające średnicę większą niż 50 nm ze względu na swoją silną absorbcję w podczerwnieni (NIR) są bardzo często spotykane w TF. Koniugaty AuNPs z przeciwciałami można stosować np. w diagnostyce. Bardzo ważną kwestię odgrywają własności wiążące AuNPs w procesach wewnątrzkomórkowych [47]. Technikę tę wykorzystali Dixit i współpr. [48] w swoich pracach, badając nanocząstki złota ukierunkowane na peptyd transferryny względem linii komórkowych glejaka ludzkiego.

Kolejną metodą leczenia jest terapia fotodynamiczna (PDT). Metoda ta jest uważana za ważną w leczeniu chorób skóry, chorób zakaźnych oraz onkologicznych. W PDT wykorzystuje się fotouczulacz, który jest środkiem uczulającym na światło oraz laser. Apoptoza lub nekroza jest indukowana w komórkach nowotworowych przez tlen singletowy i aktywne wolne rodniki, które generuje się poprzez energię fotoczułą [43, 47, 49]. Nagłe wygaszenie fluorescencji i absorbcji w rezonansie plazmonów powierzchniowych jest charakterystyczną cechą AuNPs, które wykorzystuje się w terapii fotodynamicznej. Koniugacja złota bardzo ułatwia penetrację wewnątrzkomórkową [47]. Satapathy i współpr. [50] stworzyli mieszaninę z chinakryny i nanozłota, a następnie scharakteryzowali jej działanie antyangiogenne i antymetastatyczne. Wykazano, że w modelach mysich ksenografów opracowana kompozycja znacząco hamowała proliferację komórek, powodowała apoptozę *in vitro* oraz hamowała angiogenezę i regresję guza *in vivo*. Z kolei Colombé i współpr. [51] oceniali potencjał wykorzystania nanozłota jako środka kontrastowego do obrazowania guzów w chirurgii optycznej. Podobne badania prowadził Kim i współpr. [52], opracowując nanoklastry do wykrywania wczesnego stadium raka. Chakraborty i współpr. [53] opracowali system ELISA oparty na AuNPs do nieinwazyjnego wykrywania osteopontyny. Założyli oni, że wprowadzenie złota do testu zwiększa jego czułość. Porównując komercyjnie dostępne zestawy ELISA do oznaczania osteopontyny z testami z Au opracowanymi przez zespół, zaobserwowano zwiększoną czułość, a tym samym poprawę granicy wykrywalności ostepontyny.

4. PODSUMOWANIE

Unikalne właściwości nanocząstek złota sprawiają, że można je wykorzystywać w wielu dziedzinach medycyny i stanowią dużą nadzieję dla terapii oraz diagnostyki nowotworowej. Z uwagi na fakt, że metoda ich otrzymywania wpływa na właściwości fizykochemiczne, nanocząstki złota można syntezować, uwzględniając uprzednio ich przeznaczenie. Obecnie stosowane są m.in. jako wzmocnienie biokompatybilnych materiałów syntetycznych, ponieważ ich dodatek znacząco poprawia właściwości mechaniczne materiałów. Jednakże perspektywy aplikacji nanocząstek złota sięgają aż po dostarczanie leków nowotworowych. Ta metoda w odróżnieniu od chemioterapii jest bezpieczniejsza dla zdrowych komórek, gdyż nie niesie za sobą zbyt wiele skutków ubocznych. Należy jednak pamiętać, że możliwa toksyczna reakcja wywołana działaniem nanocząstek metali, które mogą być wchłaniane przez organizmy żywe, nie została dotychczas dogłębnie zbadana. Badania nad nanocząstkami złota nadal trwają i z każdym dniem pojawia się coraz więcej ich potencjalnych zastosowań, a przedstawione w tym przeglądzie ostatnie

doniesienia potwierdzają konieczność prowadzenia dalszych badań w tym zakresie.

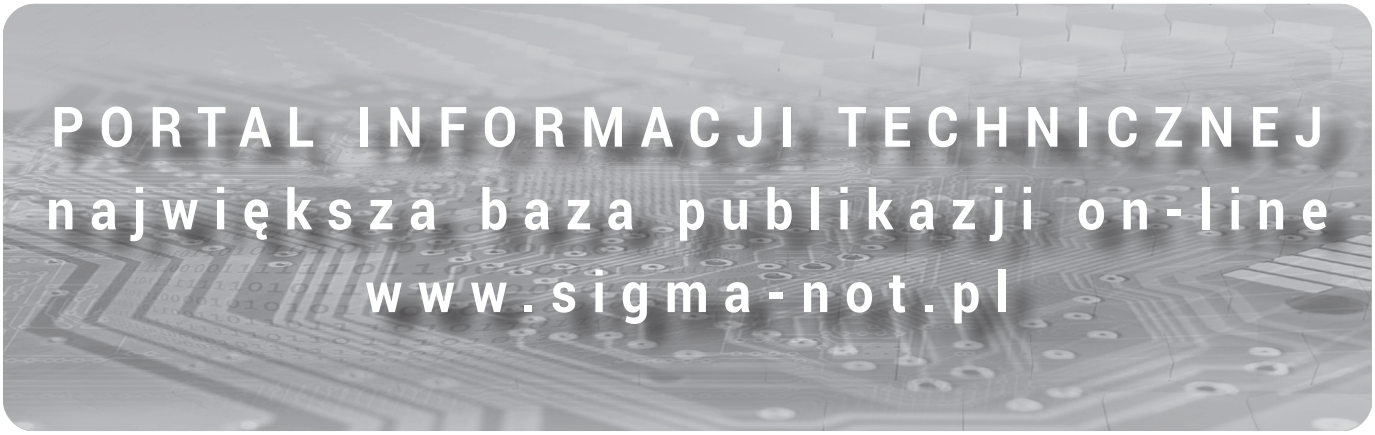
PODZIĘKOWANIA

Publikacja została opracowana w ramach Koła Naukowego Materiałów Funkcjonalnych SMART-MAT na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Politechniki Krakowskiej.

LITERATURA

[1] Baig N., Kammakakam I., Falath W., Kammakakam I.: Nanomaterials. A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. Materials Advances 2 (2021) 1821–1871, doi: 10.1039/d0ma00807a.
[2] Druetta P., Raffa P., Picchioni F.: Plenty of room at the bottom. Nanotechnology as solution to an old issue in enhanced oil recovery. Applied Sciences (Switzerland) (2018), doi: 10.3390/app8122596.
[3] Bayda S., Adeel M., Tuccinardi T., Cordani M., Rizzolio F.: The history of nanoscience and nanotechnology. From chemical-physical applications to nanomedicine. Molecules 1 (25) (2020) 1–15, 2020, doi: 10.3390/molecules25010112.
[4] Panyala N.R., Peña-Méndez E.M., Havel J.: Gold and nano-gold in medicine. Overview, toxicology and perspectives. Journal of Applied Biomedicine (2009), doi: 10.32725/jab.2009.008.
[5] Świdwińska-Gajewska A.M., Czerczak S.: Nanogold. Biological effects and occupational exposure levels. Medycyna Pracy 4 (68) (2017) 545–556, doi: 10.13075/MP.5893.00538.
[6] Alaqad K., Saleh T.A.: Gold and silver nanoparticles. Synthesis methods, characterization routes and applications towards drugs. Journal of Environmental & Analytical Toxicology 4 (6) (2016), doi: 10.4172/2161-0525.1000384.
[7] Anderson M.L., Morris C.A., Stroud R.M., Merzbacher C.I., Rolison D.R.: Colloidal gold aerogels. Preparation, properties, and characterization. Langmuir 3 (15) (1999) 674–680, doi: 10.1021/la980784i.
[8] Verissimo T.V., Santos N.T., Silva J.R., Azevedo R.B., Gomes A.J., Lunardi C.N.: In vitro cytotoxicity and phototoxicity of surface-modified gold nanoparticles associated with neutral red as a potential drug delivery system in phototherapy. Materials Science and Engineering C (65) (2016) 199–204, doi: 10.1016/j.msec.2016.04.030.
[9] Pulit J., Banach M., Kowalski Z.: Właściwości nanocząsteczek miedzi, platyny, srebra, złota i palladu. Czasopismo Techniczne, Chemia 10 (2) (2011) 197–209.
[10] Bai X. et al.: The basic properties of gold nanoparticles and their applications in tumor diagnosis and treatment. International Journal of Molecular Sciences 7 (21) (2020), doi: 10.3390/ijms21072480.
[11] Balcer E., Mazur M.: Nanocząstki złota w diagnostyce i terapii nowotworów. Wybrane zastosowania. Biuletyn Wydziału Farmaceutycznego WUM (2020) 1–9.
[12] Koczorowski T.: Od złota do nanozłota w medycynie i farmacji. Farmacja Współczesna (13) (2020) 42–51.
[13] Aji A., Kunarti E.S., Santosa S.J.: Synthesis of gold nanoparticles using p-aminobenzoic acid and p-aminosalicylic acid as reducing agent. Indonesian Journal of Chemistry (2019), doi: 10.22146/ijc.26839.
[14] Malina D., Pluta K., Sobczak-Kupiec A., Gąsior A.: Otrzymywanie nanocząstek metali w polu promieniowania mikrofalowego z zastosowaniem wybranych substancji redukująco-stabilizujących. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich I/2 (2017) 289–301.
[15] Mokhtar A.K., Hidzir N.M., Rahman I.A., Mohamed F., Radzali N.A.M.: Synthesis of polymer-grafted gold nanoparticles via gamma radiation. Polimery/Polymers 11–12 (66) (2021) 584–588, doi: 10.14314/POLIMERY.2021.11.2.
[16] Fan J., Cheng Y., Sun M.: Functionalized gold nanoparticles. Synthesis, properties and biomedical applications. Chemical Record 12 (20) (2020) 1474–1504, doi: 10.1002/tcr.202000087.
[17] Dzimitrowicz A.: Synteza nanocząstek złota za pomocą niskotemperaturowej mikroplazmy pod ciśnieniem atmosferycznym. Inżynieria Materiałowa 1 (1) (2015) 11–16, doi: 10.15199/28.2015.1.2.
[18] Cyganowski P., Jermakowicz-Bartkowiak D., Jamroz P., Pohl P., Dzimitrowicz A.: Hydrogel-based nanocomposite catalyst containing uncoated gold nanoparticles synthesized using cold atmospheric pressure plasma for the catalytic decomposition of 4-nitrophenol. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (2019), doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.123886.
[19] Daruich De Suoza C., Ribeiro Nougueira B., Rostelato C.: Review of the metodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction. Journal of Alloys and Compounds (2019), doi: 10.1016/J.JALLCOM.2019.05.153.
[20] Siemieniec J.: Synthesis of silver and gold nanoparticles using methods of green chemistry. Chemik 10 (2013) 845–847.
[21] Balazs A.C., Emrick T., Russell T.P.: Nanoparticle polymer composites. Where two small worlds meet. Science 5802 (314) (2006) 1107–1110, doi: 10.1126/science.1130557.
[22] Zhang Y., Shareena Dasari T.P., Deng H., Yu H.: Antimicrobial activity of gold nanoparticles and ionic gold. Journal of Environmental Science and Health – Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews 3 (33) (2015) 286–327, doi: 10.1080/10590501.2015.1055161.
[23] Dadkan S., Salari S., Khakbiz M., Atai M.: Mechanical properties of dental adhesives containing gold nano particles. Proceeding of 5th International Congress on Nanoscience & Nanotechnology (ICNN2014) 5 (2014) 22–24.
[24] Regiel-Futyra A., Kus-Liśkiewicz M., Sebastian V., Irusta S., Arruebo M., Stochel G., Kyzioł A.: Development of noncytotoxic chitosan--gold nanocomposites as efficient antibacterial materials. ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 1087–1099.
[25] Yazdanian M. et al.: The potential application of green-synthesized metal nanoparticles in dentistry. A comprehensive review. Bioinorganic Chemistry and Applications (2022), doi: 10.1155/2022/2311910.
[26] Yadi M. et al.: Current developments in green synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts: a review/ Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology sup3 (46) (2018) S336–S343, doi: 10.1080/21691401.2018.1492931.
[27] Bapat R.A. et al.: Recent advances of gold nanoparticles as biomaterial in dentistry. International Journal of Pharmaceutics (586) (2020) 119596, doi: 10.1016/j.ijpharm.2020.119596.
[28] Jadhav K. et al.: Phytosynthesis of gold nanoparticles. Characterization, biocompatibility, and evaluation of its osteoinductive potential for application in implant dentistry. Materials Science and Engineering C (93) (2018) 664–670, doi: 10.1016/j.msec.2018.08.028.
[29] Heo D.N. et al.: Titanium dental implants surface-immobilized with gold nanoparticles as osteoinductive agents for rapid osseointegration. Journal of Colloid and Interface Science (469) (2016) 129–137, doi: 10.1016/j.jcis.2016.02.022.
[30] Xia Y. et al.: Gold nanoparticles in injectable calcium phosphate cement enhance osteogenic differentiation of human dental pulp stem cells. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine (2018), doi: 10.1016/j.nano.2017.08.014.
[31] Zhang M. et al.: Biological safe gold nanoparticle-modified dental aligner prevents the porphyromonas gingivalis biofilm formation. ACS Omega (2020), doi: 10.1021/acsomega.0c01532.

[32] Durgesh P., Sridharan S., Prabhu S.K., Rao R., Rudresh V., Bangalore D.H.: Microbial contamination and plaque scores of nanogold--coated toothbrush. International Journal of Dental Hygiene (2020), doi: 10.1111/idh.12433.
[33] Li C., Li Z., Zhang Y., Fathy A.H., Zhou M.: The role of the Wnt/β-catenin signaling pathway in the proliferation of gold nanoparticle--treated human periodontal ligament stem cells. Stem Cell Research and Therapy (2018), doi: 10.1186/s13287-018-0954-6.
[34] Sztandera K., Gorzkiewicz M., Klajnert-Maculewicz B.: Gold nanoparticles in cancer treatment. Molecular Pharmaceutics 1 (16) (2019) 1–23, doi: 10.1021/acs.molpharmaceut.8b00810.
[35] Wu S., Zhu W., Thompson P., Hannun Y.A.: Evaluating intrinsic and non-intrinsic cancer risk factors. Nature Communications 1 (9) (2018), doi: 10.1038/s41467-018-05467-z.
[36] Anand P. et al.: Cancer is a preventable disease that requires major lifestyle changes. Pharmaceutical Research 9 (25) (2008) 2097–2116, doi: 10.1007/s11095-008-9661-9.
[37] Bahrami B. et al.: Nanoparticles and targeted drug delivery in cancer therapy. Immunology Letters July (190) (2017) 64–83, 2017, doi: 10.1016/j.imlet.2017.07.015.
[38] Singh P., Pandit S., Mokkapati V.R.S.S., Garg A., Ravikumar V., Mijakovic I.: Gold nanoparticles in diagnostics and therapeutics for human cancer. International Journal of Molecular Sciences 7 (19) (2018), doi: 10.3390/ijms19071979.
[39] Ajnai G., Chiu A., Kan T., Cheng C.C., Tsai T.H., Chang J.: Trends of gold nanoparticle-based drug delivery system in cancer therapy. Journal of Experimental and Clinical Medicine (Taiwan) 6 (6) (2014) 172–178, doi: 10.1016/j.jecm.2014.10.015.
[40] Kong F.Y., Zhang J.W., Li R.F., Wang Z.X., Wang W.J., Wang W.: Unique roles of gold nanoparticles in drug delivery, targeting and imaging applications. Molecules 9 (22) (2017), doi: 10.3390/molecules22091445.
[41] Chen Y.H. et al.: Methotrexate conjugated to gold nanoparticles inhibits tumor growth in a syngeneic lung tumor model. Molecular Pharmaceutics 5 (4) (2007) 713–722, doi: 10.1021/mp060132k.
[42] Wang F., Wang Y.C., Dou S., Xiong M.H., Sun T.M., Wang J.: Doxorubicin-tethered responsive gold nanoparticles facilitate intracellular drug delivery for overcoming multidrug resistance in cancer cells. ACS Nano 5 (5) (2011) 3679–3692, doi: 10.1021/nn200007z.
[43] Murphy C.J. et al.: The many faces of gold nanorods. Journal of Physical Chemistry Letters 19 (1) (2010) 2867–2875, doi: 10.1021/jz100992x.
[44] Mubarak Ali D., Thajuddin N., Jeganathan K., Gunasekaran M.: Plant extract mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and its antibacterial activity against clinically isolated pathogens. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 2 (85) (2011) 360–365, doi: 10.1016/j.colsurfb.2011.03.009.
[45] Mishra P. et al.: Facile bio-synthesis of gold nanoparticles by using extract of *Hibiscus sabdariffa* and evaluation of its cytotoxicity against U87 glioblastoma cells under hyperglycemic condition. Biochemical Engineering Journal (105) (2016) 264–272, doi: 10.1016/j.bej.2015.09.021.
[46] Marangoni V.S., Cancino-Bernardi J., Zucolotto V.: Synthesis, physico-chemical properties, and biomedical applications of gold nanorods. A review. Journal of Biomedical Nanotechnology 6 (12) (2016) 1136–1158, doi: 10.1166/jbn.2016.2218.
[47] Narang J., Malhotra N., Singh G., Pundir C.S.: Electrochemical impediometric detection of anti-HIV drug taking gold nanorods as a sensing interface. Biosensors and Bioelectronics (66) (2015) 332–337, doi: 10.1016/j.bios.2014.11.038.
[48] Dixit S., Novak T., Miller K., Zhu Y., Kenney M.E., Broome A.M.: Transferrin receptor-targeted theranostic gold nanoparticles for photosensitizer delivery in brain tumors. Nanoscale (2015), doi: 10.1039/c4nr04853a.
[49] Elahi N., Kamali M., Baghersad M.H.: Recent biomedical applications of gold nanoparticles. A review. Talanta (184) (2018) 537–556, doi: 10.1016/j.talanta.2018.02.088.
[50] Satapathy S.R., Nayak A., Siddharth S., Das S., Nayak D., Kundu C.N.: Metallic gold and bioactive quinacrine hybrid nanoparticles inhibit oral cancer stem cell and angiogenesis by deregulating inflammatory cytokines in p53 dependent manner. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine (2018), doi: 10.1016/j.nano.2018.01.007.
[51] Colombé C. et al.: Gold nanoclusters as a contrast agent for image-guided surgery of head and neck tumors. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine (2019), doi: 10.1016/j.nano.2019.04.014.
[52] Kim C.S., Ingato D., Wilder-Smith P., Chen Z., Kwon Y.J.: Stimuli--disassembling gold nanoclusters for diagnosis of early stage oral cancer by optical coherence tomography. Nano Convergence (2018), doi: 10.1186/s40580-018-0134-5.
[53] Chakraborty D. et al.: A facile gold nanoparticle-based ELISA system for detection of osteopontin in saliva. Towards oral cancer diagnostics. Clinica Chimica Acta (2018), doi: 10.1016/j.cca.2017.09.009.



DOI: 10.15199/28.2022.3.3

Article reviewed. Received 31.05.2022 r., accepted: 29.06.2022 r.

Chitosan-based polymer carriers with antibacterial and antiseptic properties

Polimerowe nośniki na bazie chitozanu o właściwościach antybakteryjnych i antyseptycznych

MATEUSZ GRUCA
MATEUSZ JAMROŻY
MAGDALENA GŁĄB* **ORCID: 0000-0002-8016-7104**

Katedra Inżynierii Materiałowej, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki,
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, al. Jana Pawła II 37, 31-864 Kraków
*e-mail: magdalena.glab@doktorant.pk.edu.pl

Traditional drug delivery systems may limit to some extent the therapeutic activity of the active substance. This is due among others to the distribution of the drug through the whole organism as well as its fast release causing the short-term drug action. The solution of these drawbacks is the use of the adequate drug carriers. Appropriately designed carrier allows to deliver the active substance in a controlled manner. This, in turn, provides that the drug is delivered to the desired site in the body, and allows it to be released over an extended period of time. In this work, polymer carriers based on chitosan and gelatin and modified with nanosilver suspension and Hypericum perforatum extract were developed. These materials were obtained via the microwave assisted polymerization. Performed physicochemical analysis of obtained carriers confirmed their sorption properties and the possibility of the effective release of the plant extract from their interior in an acidic environment, i.e. in 2% citric acid solution.

Keywords: *drug carriers, hydrogels, chitosan, Hypericum perforatum, nanosilver*

Tradycyjne systemy dostarczania substancji aktywnej wiążą się z ograniczeniem terapeutycznego działania leku. Spowodowane jest to m.in. dystrybucją danej substancji w całym organizmie oraz szybkim jej uwolnieniem skutkującym krótkotrwałym działaniem leku. Rozwiązaniem tych problemów jest stosowanie odpowiednich nośników substancji aktywnej. Odpowiednio zaprojektowany nośnik umożliwia dostarczenie substancji aktywnej w sposób kontrolowany. Zapewnia to transport leku do określonego miejsca oraz jego uwolnienie w przedłużonym czasie. W pracy otrzymano nośniki polimerowe na bazie chitozanu i żelatyny modyfikowane zawiesiną nanosrebra oraz ekstraktem roślinnym *Hypericum perforatum*. Materiały otrzymano w procesie polimeryzacji w polu promieniowania mikrofalowego. Przeprowadzona analiza fizykochemiczna otrzymanych układów potwierdziła ich właściwości sorpcyjne oraz możliwość efektywnego uwolnienia ekstraktu roślinnego w środowisku kwasowym, tj. 2-proc. roztworze kwasu cytrynowego.

Słowa kluczowe: nośniki leków, hydrożele, chitozan, *Hypericum perforatum*, nanosrebro

1. WSTĘP

Nośniki leków można zdefiniować jako biokompatybilne układy stosowane do transportu substancji aktywnych przeznaczonych do zastosowań farmaceutycznych, kosmetycznych i medycznych [1, 2]. Celem ich zastosowania jest poprawa indeksu terapeutycznego leku poprzez zwiększenie skuteczności substancji aktywnej i/lub zmniejszenie jej działania toksycznego [3–5]. Główną zaletą wynikającą ze stosowania nośników jest możliwość dostarczenia i uwolnienia substancji czynnej w określonym miejscu i czasie. Kinetyka, szybkość oraz profil uwalniania substancji aktywnych mogą być kontrolowane poprzez odpowiednie zaprojektowanie danego nośnika. Istotnym parametrem jest skład chemiczny nośnika, jego kształt oraz rozmiar [6, 7]. Zastosowanie nośników jest niezwykle ważne w przypadku chemioterapii chorób nowotworowych [8]. Leki cytostatyczne, stosowane w przypadku leczenia chorób nowotworowych, oddziałują na cały organizm, skutkiem czego jest występowanie wielu objawów ubocznych [9]. Ograniczenie niepożądanego działania leków cytostatycznych można osiągnąć poprzez zastosowanie odpowiednio zaprojektowanych nośników [10, 11].

Szczególne znaczenie można przypisać nośnikom hydrożelowym powstającym na bazie polimerów naturalnych [12]. Jednym z takich polimerów jest chitozan otrzymywany w wyniku deacetylacji chityny [13]. Polimer ten ze względu na biokompatybilność, biodegradowalność oraz brak działania cytotoksycznego znajduje zastosowanie w wielu obszarach związanych z aplikacjami biomedycznymi. Ponadto chitozan wykazuje działanie przeciwdrobnoustrojowe [14–16]. Polisacharyd ten wraz z żelatyną został wybrany jako składnik bazowy opracowanych materiałów. Ponadto, mając na celu syntezę nośników o działaniu antybakteryjnym, zastosowano również nanocząstki srebra. W pracy otrzymano wieloskładnikowe układy polimerowe modyfikowane nanocząstkami srebra oraz ekstraktem roślinnym jako antybakteryjne i antyseptyczne materiały o potencjalnym zastosowaniu w systemach kontrolowanego dostarczania substancji

aktywnych. Materiały te otrzymano w procesie polimeryzacji w polu promieniowania mikrofalowego, a następne scharakteryzowano z uwzględnieniem ich właściwości sorpcyjnych oraz możliwości uwalniania substancji aktywnej. Ponadto przeprowadzono badania inkubacyjne w wodzie destylowanej oraz symulowanym płynie ustrojowym, a także określono morfologię powierzchni otrzymanych nośników.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. MATERIAŁY

Jako składniki bazowe nośników polimerowych wykorzystano chitozan o stopniu deacetylacji 75–85% oraz żelatynę ze skóry wieprzowej. Materiały otrzymano z zastosowaniem nadsiarczanu amonu jako inicjatora oraz diakrylanu poli(glikolu etylenowego) jako czynnika sieciującego (średnia masa molowa 575 g/mol). Dodatkowo w materiałach umieszczono zawiesinę nanosrebra (0,02 mg/mL w wodnym buforze). Wszystkie wymienione odczynniki chemiczne zakupiono w firmie Sigma Aldrich (Saint Louis, Missouri, USA). Ponadto jako czynnik modyfikujący zastosowano ekstrakt z suszonych liści dziurawca zwyczajnego (*Hypericum perforatum*) zakupionego w Biogo (Wrocław, Polska).

W celu otrzymania hydrożelowych nośników leku wykorzystano proces polimeryzacji w polu promieniowania mikrofalowego. Skład otrzymywanych kompozycji przedstawiono w tabeli.

Table . Composition of polymeric carriers
Tabela. Skład nośników polimerowych

1-proc. roztwór chitozanu w 0,05-proc. kwasie octowym, mL	2-proc. roztwór żelatyny, mL	Zawiesina nanosrebra, mL	Czynnik sieciujący*, mL	Inicjator**, mL	Ekstrakt dziurawca, %
6,0	4,0	1,0	2,0	0,05	-
					1
					3
					5
					7
					10

**diakrylan poli(glikolu etylenowego) M_w=575 g/mol*
***nadsiarczan amonu*

2.2. METODYKA

Mieszano ze sobą składniki polimerowe, następnie dodawano zawiesinę nanosrebra oraz odpowiednią ilość ekstraktu roślinnego. W ostatnim etapie do mieszaniny wprowadzano czynnik sieciujący oraz inicjator, następnie mieszano i umieszczano w formie polimeryzacyjnej. Proces polimeryzacji w polu promieniowania mikrofalowego prowadzono przez 2 min. Po tym czasie materiał wyjmowano z odpowiedniej formy i poddawano kolejnym analizom. W przypadku próbek zawierających 7% oraz 10% ekstraktu roślinnego nie udało się uzyskać usieciowanego materiału, wobec czego próbki te nie zostały poddane dalszym badaniom. Suszone liście *Hypericum perforatum* oraz przykład otrzymanych nośników hydrożelowych zaprezentowano na rys. 1.

a)

b)

Fig. 1. Dry leaves of Hypericum perforatum (a); polymer drug carriers (composition containing 5 mL of plant extract) (b)
Rys. 1. Suszone liście *Hypericum perforatum* (a); polimerowe nośniki leków (kompozycja zawierająca 5 mL ekstraktu roślinnego) (b)

Otrzymane materiały poddano analizie zdolności sorpcyjnych. W tym celu próbki materiałów hydrożelowych o masie ok. 1 g dokładnie zważono, a następnie umieszczono w 50 mL wybranego medium (woda destylowana, symulowany płyn ustrojowy, 0,9-proc. roztwór KCl oraz 0,9-proc. roztwór $CaCl_2$). Po 1, 24 oraz 72 h każdą próbkę osuszono z nadmiaru niezwiązanej wody i ponownie zważono. Współczynniki pęcznienia określające zdolność sorpcyjną materiałów wyznaczono na podstawie wzoru (1):

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (1)$$

w którym α oznacza współczynnik pęcznienia, g/g, m masę spęczniałego hydrożelu, g, a m_0 masę suchego hydrożelu, g.

Następnie materiały poddano 15-dniowej inkubacji w wodzie destylowanej oraz płynie SBF. W tym celu próbkę każdego z otrzymanych nośników umieszczono w 50 mL wybranego medium, a następnie inkubowano w temp. 37°C. Podczas 15-dniowej inkubacji sprawdzano zmianę pH płynu inkubacyjnego, wykonując pomiary w 2-dniowych odstępach.

Określono także morfologię powierzchni otrzymanych materiałów. W tym celu wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową. Próbki przed analizą napylono warstwą nanozłota. Następnie obserwacje prowadzono z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego Jeol 5510LV (Niemcy).

W przypadku kompozycji zawierającej największą ilość ekstraktu roślinnego wyznaczono profil uwalniania substancji aktywnej. W tym celu wykorzystano Spektrofotometr UV-Vis V-500. Analizę przeprowadzono w środowisku kwasowym (2-proc. roztwór kwasu cytrynowego) oraz środowisku lekko zasadowym (bufor fosforanowy SBF). Pomiary rejestrowano przy maksimum długości fali 590 nm, określając uwalnianie ekstraktu *Hypericum perforatum* po czasie odpowiednio: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 oraz 120 min.

2.3. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

2.3.1. ANALIZA ZDOLNOŚCI SORPCYJNYCH

Wśród głównych cech materiałów hydrożelowych wymienić można ich zdolności sorpcyjne. Na skutek pochłaniania płynów sieć polimerowa hydrożelu rozluźnia się, a materiał przechodzi do postaci spęczniałej. Zjawisko to jest ściśle powiązane z funkcją transportową materiałów hydrożelowych [17]. Nośnik hydrożelowy musi wykazywać zdolności sorpcyjne, które umożliwiają uwolnienie substancji modyfikującej. Podczas pęcznienia materiału hydrożelowego substancja zamknięta w sieci polimerowej ma możliwość uwolnienia z materiału [18]. Wobec tego określono zdolności sorpcyjne opracowanych układów, a wyniki analizy zaprezentowano na rys. 2.

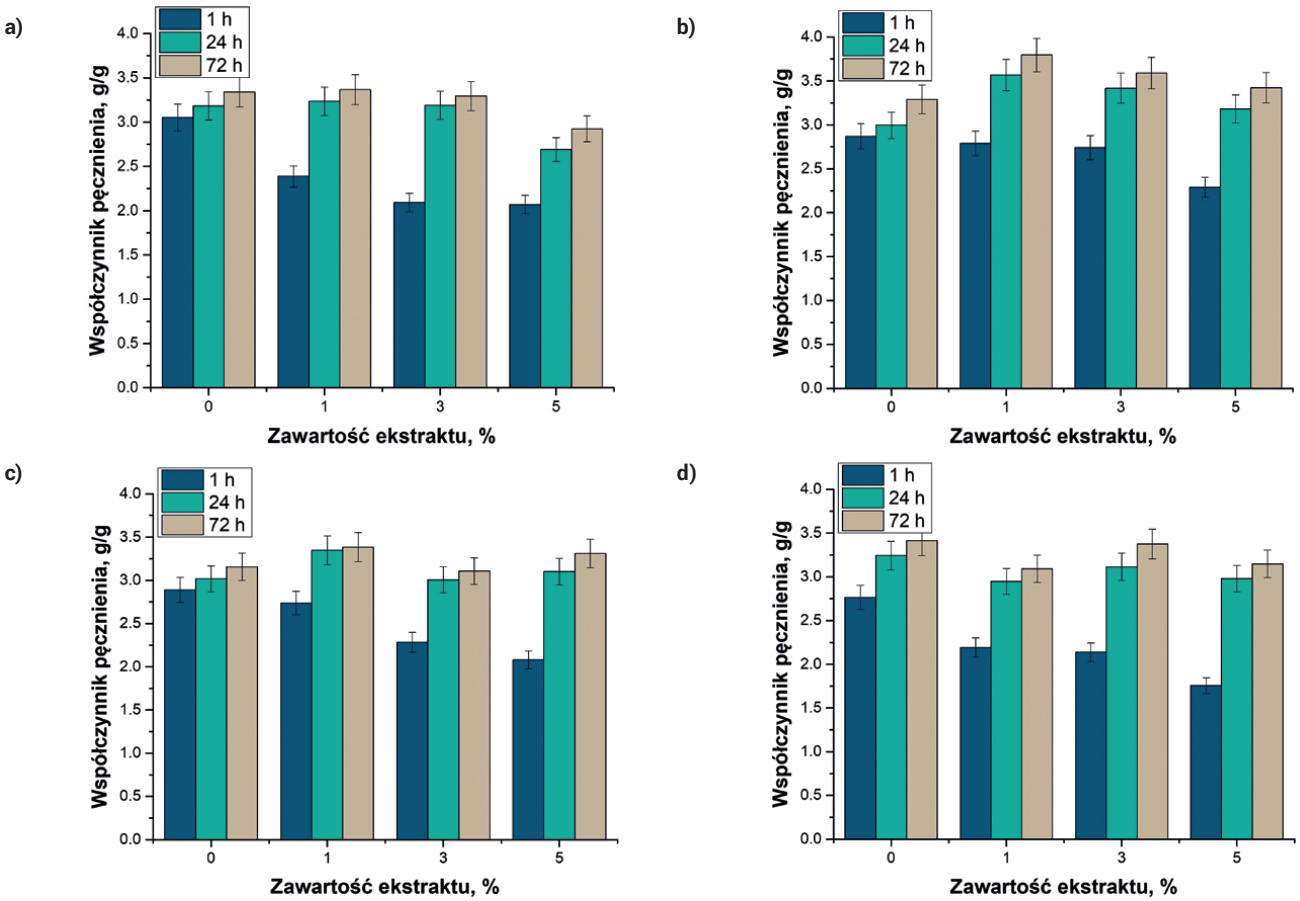


Fig. 2. Swelling ratios of hydrogel carriers tested after 1 h, 24 h and 72 h in a) distilled water, b) SBF, c) 0.9% KCl, d) 0.9% $CaCl_2$

Rys. 2. Współczynniki pęcznienia dla nośników hydrożelowych wyznaczone po 1, 24 i 72 h w a) wodzie destylowanej, b) SBF, c) 0,9-proc. KCl, d) 0,9-proc. $CaCl_2$

Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić, że wszystkie otrzymane materiały charakteryzowały się zdolnością sorpcyjną. W przypadku próbek niezawierających ekstraktu roślinnego wysokie wartości współczynników pęcznienia odczytywano już po 1 h badania. Po upływie 24 h oraz 72 h zmiany te były stosunkowo niewielkie. Inaczej natomiast zachowywały się materiały modyfikowane substancją aktywną w postaci ekstraktu roślinnego. Materiał modyfikowany ekstraktem po 1 h badania charakteryzował się mniejszymi współczynnikami pęcznienia niż w przypadku hydrożelu niemodyfikowanego. Jednakże po upływie 24 h obserwowano gwałtowny wzrost pęcznienia i współczynniki te przyjmowały zbliżone wartości. Zjawisko to można wytłumaczyć obecnością w badanym materiale dodatku modyfikującego. W przypadku materiału zawierającego ekstrakt roślinny, który wypełnia wolne przestrzenie pomiędzy łańcuchami sieci polimerowej, miejsc dostępnych dla wnikającej cieczy jest znacznie mniej niż w przypadku materiału niemodyfikowanego. Wobec tego w 1 h badania materiały modyfikowane charakteryzowały się niskimi współczynnikami pęcznienia. Następnie po 24 h obserwowano gwałtowny wzrost tych wartości, co prawdopodobnie świadczy o uwolnieniu substancji aktywnej, której miejsce może następnie zostać wypełnione wnikającą cieczą. Mając na uwadze zastosowanie opracowanych materiałów jako nośników polimerowych, zjawisko to jest pożądane i spójne z wynikami zaprezentowanymi we wcześniejszych pracach [19, 20].

2.3.2. BADANIA INKUBACYJNE

Wyniki badań inkubacyjnych zaprezentowano na rys. 3. Podczas analizy wyznaczono zmianę pH w funkcji czasu. Pomiary wykonano również dla cieczy inkubacyjnych stanowiących próbkę odniesienia (ciecz niezawierająca próbki). Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono, że inkubowane próbki charakteryzują się dużą stabilnością. Gwałtowne zmiany pH płynów inkubacyjnych mogłyby świadczyć o degradacji materiału, wymywaniu nieprzereagowanych składników bazowych bądź nieprawidłowym usieciowaniu materiału. W przypadku wszystkich badanych materiałów zjawisko takie nie zostało zaobserwowane, wobec czego można wnioskować o kompatybilności opracowanych materiałów względem płynów inkubacyjnych oraz prawidłowo przeprowadzonej syntezie nośników polimerowych.

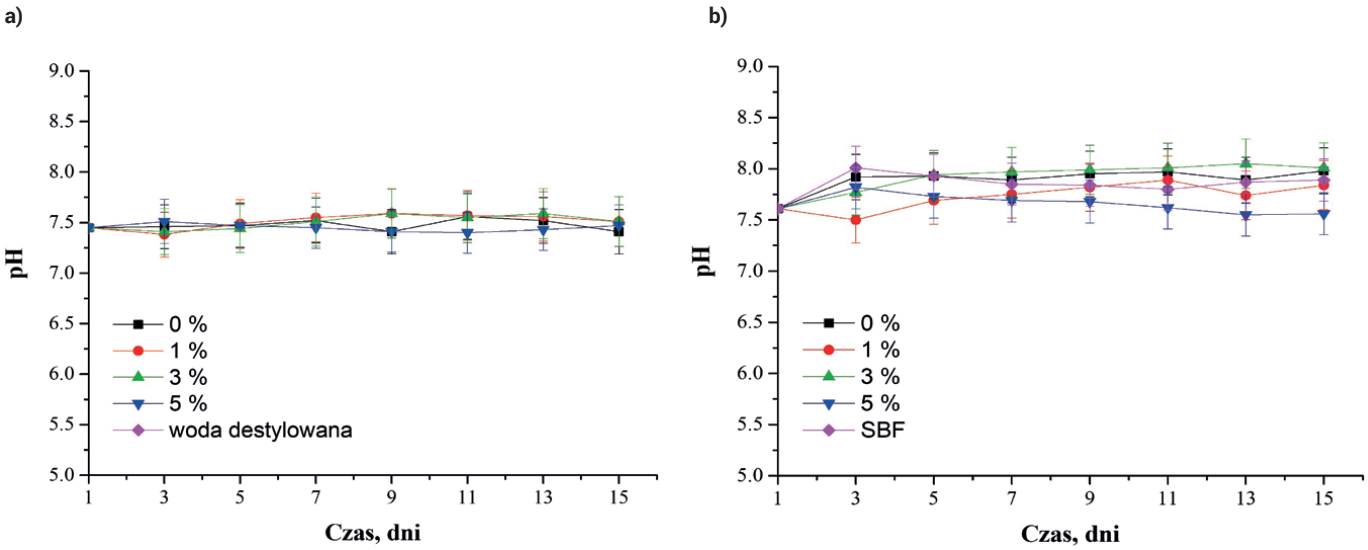


Fig. 3. Results of 15-day incubation of polymer carriers in a) distilled water, b) SBF
Rys. 3. Wyniki 15-dniowej inkubacji nośników polimerowych w a) wodzie destylowanej, b) SBF

2.3.3. SKANINGOWA MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA

Morfologia powierzchni hydrożelowych nośników została zaprezentowana na rys. 4. Na podstawie przedstawionych mikrofotografii można stwierdzić, że wszystkie otrzymane materiały charakteryzowały się niejednorodną strukturą. Można zaobserwować występowanie na powierzchni badanych materiałów dużych aglomeratów. Efekt ten najprawdopodobniej wynika z przebiegającego procesu polimeryzacji. Obserwowane zmiany mogą wskazywać na miejscowe przegrzanie układu oraz na nierównomiernie zachodzący proces polimeryzacji. Wymienione efekty są charakterystyczne dla polimeryzacji prowadzonej w polu promieniowania mikrofalowego [21]. Zjawisko to może prowadzić do zwiększenia ogólnej porowatości i niejednorodności materiału, co z kolei jest związane z wysokimi współczynnikami pęcznienia. Materiał niejednorodny i porowaty wykazuje większe zdolności sorpcyjne, co z kolei sprzyja uwalnianiu substancji aktywnej. Ponadto można zaobserwować, że dodatek największej ilości ekstraktu roślinnego powodował dodatkowe pofałdowanie całej powierzchni. Najprawdopodobniej duża zawartość ekstraktu wpływała znacznie na proces polimeryzacji, a układ przyjmował strukturę o dobrze rozwiniętej i pofałdowanej powierzchni.

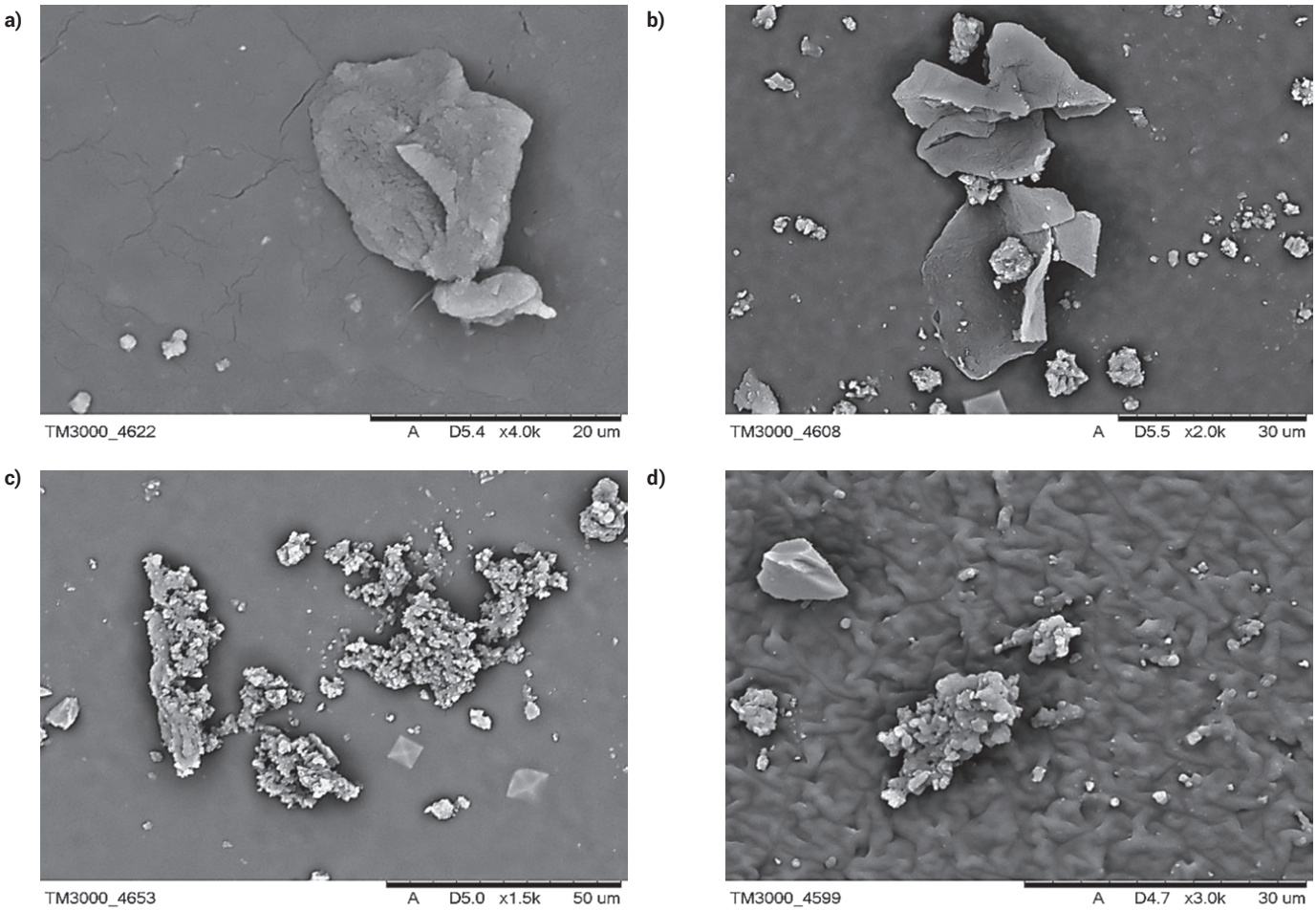


Fig. 4. SEM micrographs of samples containing Hypericum perforatum a) without extract, b) 1%, c) 3%, d) 5% extract
Rys. 4. Mikrofotografie SEM próbek zawierających *Hypericum perforatum* a) brak ekstraktu, b) 1%, c) 3%, d) 5% ekstraktu

2.3.4. UWALNIANIE EKSTRAKTU ROŚLINNEGO

Uwalnianie substancji aktywnej wyznaczono dla próbki zawierającej największą ilość ekstraktu *Hypericum perforatum*. Analizę przeprowadzono w środowisku kwasowym oraz lekko zasadowym. Profile uwalniania zaprezentowano na rys. 5. Wykazano, że proces uwalniania ekstraktu roślinnego zachodzi bardziej efektywnie w środowisku kwasowym (roztwór kwasu cytrynowego) niż w środowisku lekko zasadowym (bufor fosforanowy). Najprawdopodobniej w pierwszej kolejności uwalniany był ekstrakt zalegający w porach hydrożelu. Na tym etapie środowisko uwalniania nie ma znaczącego wpływu na zachodzący proces. Następnie dochodziło do uwalniania ekstraktu obecnego w sieci polimerowej. W środowisku kwasowym grupy NH_2 łańcucha polimerowego chitozanu ulegały protonowaniu, w wyniku czego powstające jednoimienne jony NH_3^+ odpychały się wzajemnie, powodując rozluźnienie sieci polimerowej. Skutkiem tego było utworzenie większych przestrzeni pomiędzy łańcuchami polimerowymi, co umożliwiło efektywniejsze uwolnienie zalegającego ekstraktu. Tego zjawiska nie zaobserwowano w przypadku buforu fosforanowego, w którym uwalnianie zachodziło znacznie mniej efektywnie. Wobec tego można wnioskować, że opracowane materiały wykazują duży potencjał jako nośniki leków przeciwnowotworowych uwalnianych w kwasowym środowisku występującym w otoczeniu sieci nowotworowej [22, 23].

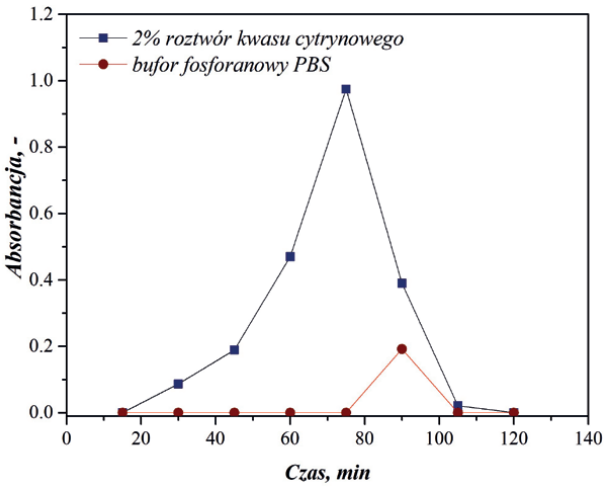


Fig. 5. Release profile of plant extract in acidic and slightly alkaline medium (composition containing 5 mL of plant extract)
Rys. 5. Profil uwalniania ekstraktu roślinnego w środowisko kwasowym i lekko zasadowym (kompozycja zawierająca 5 mL ekstraktu roślinnego)

3. PODSUMOWANIE

Materiały hydrożelowe mają wiele zastosowań biomedycznych. Są często wykorzystywane w inżynierii tkankowej, medycynie regeneracyjnej bądź jako materiały opatrunkowe. Istotne jest także ich zastosowanie jako nośniki substancji aktywnych. W zaprezentowanej pracy otrzymano nośniki polimerowe na bazie polimerów naturalnych, takich jak chitozan oraz żelatyna. Ponadto materiały te zmodyfikowano nanocząstkami srebra zapewniającymi działanie antybakteryjne, jak również ekstraktem roślinnym *Hypericum perforatum*, który wykazuje działanie antyoksydacyjne i przeciwzapalne. Opracowane wieloskładnikowe układy mogą z powodzeniem znaleźć zastosowanie w roli materiałów nośnikowych. Wykazują duże zdolności sorpcyjne oraz zapewniają efektywne uwalnianie substancji roślinnej w kwasowym środowisku. Ponadto badania inkubacyjne potwierdzają dużą stabilność opracowanych układów, wobec czego zakłada się ich dalszą analizę obejmującą szczególnie badania biologiczne.

PODZIĘKOWANIA

Praca została przygotowana w ramach Koła Naukowego Materiałów Funkcjonalnych SMART-MAT oraz projektu FutureLab PK prowadzonych na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Politechniki Krakowskiej. Autorzy pragną podziękować opiekunowi Koła Pani dr hab. inż. Bożenie Tyliszczak, prof. PK, za wsparcie naukowe i opiekę merytoryczną.

LITERATURA

[1] Trucillo P.: Drug carriers. Classification, administration, release profiles, and industrial approach. Processes 9 (3) (2021) 470.

[2] Du Y., Chen B.: Combination of drugs and carriers in drug delivery technology and its development. Drug Design, Development and Therapy 12 (1) (2018) 116–119.

[3] Barratt G.: Colloidal drug carriers. Achievements and perspectives. Cellular and Molecular Life Sciences 60 (1) (2003) 21–37.

[4] Zong T.-X., Silveira A.P., Morais J.A.V., Sampaio M.C., Muehlmann L.A., Zhang J., Jiang C.-S., Liu S.-K.: Recent advances in antimicrobial nano-drug delivery systems. Nanomaterials 12 (2022) 1855.

[5] De Marco I.: Zein microparticles and nanoparticles as drug delivery systems. Polymers 14 (2022) 2172.

[6] Garello F., Svenskaya Y., Parakhonskiy B., Filippi M.: Micro/nanosystems for magnetic targeted delivery of bioagents. Pharmaceutics 14 (2022) 1132.

[7] Xie Y., Guan Q., Guo J., Chen Y., Yin Y., Han X.: Hydrogels for exosome delivery in biomedical applications. Gels 8 (2022) 328.

[8] Khan M.I., Hossain I., Hossain M.K., Rubel M.H.K., Hossain K.M., Mahfuz A.M.U.B., Anik M.I.: Recent progress in nanostructured smart drug delivery systems for cancer therapy. A review. ACS Applied Bio Materials 5 (3) (2022) 971–1012.

[9] Jain V., Jain S., Mahajan S.C.: Nanomedicines based drug delivery systems for anti-cancer targeting and treatment. Current Drug Delivery 12 (2) (2015) 177–191.

[10] Senapati S., Mahanta A.K., Kumar S., Maiti P.: Controlled drug delivery vehicles for cancer treatment and their performance. Signal Transduct Target Ther. 3 (7) (2018).

[11] Qorri B., DeCarlo A., Mellon M., Szewczuk M.R.: Drug delivery systems in cancer therapy. Drug Delivery Devices and Therapeutic Systems (2021) 423–454.

[12] Sung Y.K., Sung W.K.: Recent advances in polymeric drug delivery systems. Biomaterials Research 24 (12) (2020).

[13] Ke C.-L., Deng F.-S., Chuang C.-Y., Lin C.-H.: Antimicrobial actions and applications of chitosan. Polymers 13 (6) (2021) 904.

[14] Arenas-Chávez C.A., de Hollanda L.M., Arce-Esquivel A.A., Alvarez-Risco A., Del-Aguila-Arcentales S., Yáñez J.A., Vera-Gonzales C.: Antibacterial and antifungal activity of functionalized cotton fabric with nanocomposite based on silver nanoparticles and carboxymethyl chitosan. Processes 10 (2022) 1088.

[15] Sivanesan I., Tasneem S., Hasan N., Shin J., Muthu M., Gopal J., Oh J.-W.: Surveying the oral drug delivery avenues of novel chitosan derivatives. Polymers 14 (2022) 2131.

[16] Mura P., Maestrelli F., Cirri M., Mennini N.: Multiple roles of chitosan in mucosal drug delivery. An updated review. Marine Drugs 20 (2022) 335.

[17] Holback H., Yeo Y., Park K.: Hydrogel swelling behavior and its biomedical applications. Biochemistry, Manufacture and Medical Applications. Woodhead Publishing Series in Biomaterials (2011) 3–24.

[18] Younis M.K., Tareq A.Z., Kamal I.M.: Optimization of swelling, drug loading and release from natural polymer hydrogels. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 454 (2018) 012017.

[19] Kudłacik-Kramarczyk S., Drabczyk A., Głąb M., Alves-Lima D., Lin H., Douglas T.E.L., Kuciel S., Zagórska A., Tyliszczak B.: Investigations on the impact of the introduction of the *Aloe vera* into the hydrogel matrix on cytotoxic and hydrophilic properties of these systems considered as potential wound dressings. Materials Science & Engineering C 123 (2021) 111977.

[20] Jamroży M., Głąb M., Kudłacik-Kramarczyk S., Drabczyk A., Gajda P., Tyliszczak B.: The impact of the *Matricaria chamomilla* L. extract. Starch solution and the photoinitiator on physiochemical properties of acrylic hydrogels. Materials 15 (2022) 2837.

[21] Ozkir S.E., Yilmaz B., Unal S.M., Culhaoglu A., Kurckcuoglu I.: Effect of heat polymerization conditions and microwave on the flexural strength of polymethyl methacrylate. European Journal of Dentistry 12 (1) (2018) 116–119.

[22] Feng L., Dong Z., Tao D., Zhang Y., Liu Z.: The acidic tumor microenvironment. A target for smart cancer nano-theranostics. National Science Review 5 (2) (2018) 269–286.

[23] Piasentin N., Milotti E., Chignola E.: The control of acidity in tumor cells. A biophysical model. Scientific Reports 10 (2020) 13613.

DOI: 10.15199/28.2022.3.4

Article reviewed. Received 21.06.2022 r., accepted: 29.06.2022 r.

Composites based on polylactide reinforced with basalt fiber with the addition of antibacterial nanoparticles for biomedical applications

Kompozyty na osnowie polilaktydu wzmacniane włóknem bazaltowym z dodatkiem antybakteryjnych nanocząstek do zastosowań biomedycznych

KARINA RUSIN-ŻUREK[1] *
STANISŁAW KUCIEL[2] **ORCID: 0000-0001-9244-7499**

[1]Faculty of Mechanical Engineering, Cracow University of Technology, Warszawska 24, 31-155 Krakow, Poland
[2]Faculty of Materials Science and Physics, Cracow University of Technology, Warszawska 24, 31-155 Krakow, Poland
*e-mail: karina.rusin7@gmail.com

The study assessed the effect of the addition of basalt fibers and antibacterial metal nanoparticles, copper nanoxide (CuO) and zinc nanoxide (ZnO), on the strength properties and influence of hydrolytic degradation on the decrease strength properties of composites produced by injection molding based on a polylactide (PLA). In order to carry out the research, 9 compositions were prepared with the 5 and 15% by mass basalt fibers (BF) content and 2% addition of metal nanoparticles. Additionally, each of the composites had a 2% addition of a compatibilizer – a miscibility promoter. In order to assess the strength properties, the composites were subjected to a tensile, bending and impact tests. Hydrolytic degradation was performered in physiological saline solution at 40°C. SEM micrographs of samples breakthroughs were taken to assess the effects of enhancement and the homogenization. The test results showed that the addition of BF increased the tensile and bending strength, and also increased the stiffness of the composition. After 7 weeks of hydrolytic degradation there was a significant 30–50% decrease in the strength and stiffness of the materials. The addition of antimicrobial metal oxide nanoparticles decreases the strength properties. In the SEM photos after tensile tests the composites with the addition of ZnO nanoparticles, it could be observed cleavage fractures with areas of strong developed. The SEM photos of composites with the addition of CuO show more clearly the surfaces crystalline groups with BF in the matrix. The produced composites with BF and antibacterial metal nanoparticles can improve the functional properties of the injected elements for biomedical applications.

Keywords: *polylactide, polymer composites, basalt fiber, antibacterial nanoparticles*

W pracy oceniono wpływ dodatku włókien bazaltowych oraz antybakteryjnych nanocząstek metali, nanotlenku miedzi (CuO) i nanotlenku cynku (ZnO) na właściwości wytrzymałościowe, a także wpływ degradacji hydrolitycznej na spadek właściwości wytrzymałościowych kompozytów wytworzonych metodą wtryskiwania na osnowie polilaktydu. W celu przeprowadzenia badań wytworzono 9 kompozycji z zawartością 5 i 15% mas. włókien bazaltowych oraz 2-proc. dodatkiem nanocząstek metali. Dodatkowo każdy z kompozytów posiadał 2% dodatku kompatybilizatora – promotora mieszalności. W celu oceny właściwości wytrzymałościowych kompozyty zostały poddane próbom rozciągania, zginania oraz udarności. Przeprowadzono także degradację hydrolityczną w roztworze soli fizjologicznej w temp. 40°C. Wykonano również mikrofotografie SEM na przełomach po rozciąganiu w celu oceny efektów wzmocnienia oraz stopnia homogenizacji. Wyniki badań wykazały, że dodatek włókien bazaltowych zwiększył wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, a także zwiększył sztywność kompozycji. W warunkach degradacji hydrolitycznej po 7 tygodniach nastąpił znaczący 30–50-proc. spadek wytrzymałości i sztywności materiałów. Dodatek antybakteryjnych nanocząstek tlenków metali zmniejszył właściwości wytrzymałościowe. Na zdjęciach z mikroskopii elektronowej po rozciąganiu kompozytów z dodatkiem nanocząstek tlenku cynku zaobserwowano przełomy kruche z obszarami silnie rozwiniętymi. Na zdjęciach SEM kompozytów z dodatkiem nanotlenku miedzi wyraźniej obserwowane były powierzchnie ugrupowań krystalicznych z włóknami bazaltowymi w osnowie. Wytworzone kompozyty z włóknem bazaltowym i antybakteryjnymi nanocząstkami metali mogą poprawić właściwości użytkowe wtryskiwanych elementów do zastosowań biomedycznych.

Słowa kluczowe: polilaktyd, kompozyty polimerowe, włókno bazaltowe, nanocząstki antybakteryjne

1. INTRODUCTION

Over the last years, more attention has been paid to caring for the environment, and to create greener materials. Caring for the planet and waste reduction has even become a necessity. Especially now, when the number of potential landfills is decreasing and recycling is often impractical and uneconomic, biodegradable polymers seem to be an ideal alternative to non-biodegradable polymers. Advantages such as reduced use of mine raw materials, which in effect reduces the production of carbon dioxide, total biodegradability, thanks to which there is no need to create new landfills, controlled degradation, as well as many other characteristics, make them willingly used in a variety of fields [1, 2].

In medicine and biomedical engineering, new and better solutions are constantly being sought they will facilitate and improve patients lives as much as possible. The biodegradable materials seem to be ideal, which, after fulfilling their function, can automatically, without interfering surgically removed from the body or be biodegraded without being necessary many years of decomposition in the landfill. If such materials have additional features, e.g. they contain antibacterial ingredients, the better and more practical their effect may be more profitable [3, 4].

Polylactide (PLA) has good physico-mechanical and rheological properties and can be combined with many additives to obtain the desired characteristics. A frequent modification of the PLA is the addition of fillers, fibers or polysaccharides. PLA is hydrolyzed in conditions of high temperature and high humidity [5, 6]. Basalt fiber (BF) is increasingly used in polymer composites due to its high strength and hardness. Basalt is a material naturally occurring in nature as a component of volcanic rock. Because of non-toxicity and environmental friendliness is often used for the purpose reinforcement of biodegradable polymers. BF has been proven to be inert chemically and biologically, so it can also be used in medical products [7]. A study [8] was carried out in which BF was used for reinforcement PLA. The obtained test results showed a much higher strength as well modulus of elasticity compared to neat PLA. In another study [9], PLA was enhanced with BF to created material for bone tissue implants. The results of the study showed that BFs have definitely improved mechanical properties as well as slowed down and neutralized the acid degradation of PLA.

The main goal of the present work is to reinforce PLA using BFs and to evaluate its effect and the antibacterial copper and zinc nanoxides on the strength properties.

2. EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALS

Compostable polylactide (NP HT 201) by NaturePlast (Ifs, France) was used as a matrix to produce the composites. This PLA has the following properties: density 1.28 g/cm^3, Young's modulus 3600 MPa, impact strength 85 kJ/m^2 and melt temp. 170–180°C. To create the composites the following additives were added to the matrix:

- basalt fiber (KV02M) produced by Basaltex (Wevelgem, Belgium) with diameter 17 μm, legth 6.35 mm, density 2.67 kg/dm^3, melt temp. 1350°C,
- copper oxide CuO produced by Suzhou Canfuo Nanotechnology Co., Ltd (Suzhou, China); Particles in the form of nanowires with a size of 40–60 nm,
- zinc oxide ZnO in the form of a powder with a purity of 99.5%, size nanoparticles 20 nm, density 5.6 g/cm^3, molecular weight 81.39 g/mol,
- compatibilizer (BYK-LP T 23370) by BYK Additives & Instruments (Wesel, Germany), MVR (190°C, 2.16 kg) > 1 cm^3/10 min, drying loss (3 h, 110°C) < 0.5% by mass, MAH content ≥1% by mass, a dosage of 1–5% by mass is recommended.

Standard samples were produced by injection molding (KM 40-125 Winner Krauss Maffei, Krauss Maffei, Munich, Germany) according to the ISO:3167 standard. On the PLA matrix 9 composites were produced with contained 5 and 15% by mass basalt fiber, 2% copper nanoxide and zinc nanoxide and 2% addition of compatibilizer – the miscibility promoter. The parameters of the injection process were the same for all materials, temperatures in the zones: 140, 170, 180, 190, 195°C , injection pressure: 800 bar. The used abbreviations and the densities of the obtained composites are presented in Table.

2.2. METHOD OF TESTING

Tensile and flexural tests were conducted according to ISO:527 and ISO:178 standards, respectively, by using the universal testing machine MTS Criterion Model 43 (MTS System Corp., Eden Prairie, MN, USA) with cross head speed 5 mm/min.

Unnotched Charpy impacts tests were conduced on composite speciments according to ISO:179 standards by using Zwick/Rockwell testing machine (Zwick Rockwell Group, Ulm, Germany). Pendulum energy was 2 and 5.5 J. For each type of composites four speciments were tested and the average values were reported.

In order to assess the microstructure of the materials, photomicrographs were perfomed using the Scannig Electron Micro-

Table . Abbreviations and density of the produced composites
Tabela. Oznaczenia i wartości gęstości wytworzonych kompozytów

Samples	Compositions	Density, g/cm^3
PLA	PLA NP HT 201 NaturePlast + 2% by mass compatibilizer	1.31
PLA 2Cu	PLA + 2% by mass copper nanoxide + 2% by mass compatibilizer	1.35
PLA 2Zn	PLA + 2% by mass zinc nanoxide + 2% by mass compatibilizer	1.32
PLA 5B	PLA + 5% by mass basalt fiber + 2% by mass compatibilizer	1.35
PLA 5B 2Cu	PLA + 5% by mass basalt fiber + 2% by mass copper nanoxide + 2% by mass compatibilizer	1.35
PLA 5B 2Zn	PLA + 5% by mass basalt fiber + 2% by mass zinc nanoxide ZnO + 2% by mass compatibilizer	1.34
PLA 15B	PLA +15% by mass basalt fiber + 2% by mass compatibilizer	1.39
PLA 15B 2Cu	PLA + 15% by mass basalt fiber + 2% by mass copper nanoxide + 2% by mass compatibilizer	1.39
PLA 15B 2Zn	PLA + 15% by mass basalt fiber + 2% by mass zinc nanoxide + 2% by mass compatibilizer	1.42

scopy (SEM) JEOL JSM-IT200 (JEOL Ltd., Tokyo, Japan). The samples were coated with a thin layer of gold before scannig observation in order to increase the sample conductivity and avoid electrostatic charging during sample examination. The images were examined to evaluate the enhancement effects and the degree of homogenization.

In order to determine the absorbency of materials and the effect of hydrolytic degradation on the decrease in strength properties samples were placed in physiological saline at 40°C for 7 weeks. Mass measurements was done after 24 h, and then after 7, 14, 21, 28, 35, 42 and 49 days. After drying, the samples were weighed using RADWAG WAS 22W (RADWAG, Radom, Poland). Water absorption was calculated using the following equation (1):

$$M_t = \left[\frac{W_t - W_0}{W_0}\right] \times 100 \qquad (1)$$

After 49 days of hydrolytic degradation were carried tensile and bending tests again in order to determine the effects of degradation influence on the decrease strenght properties.

2.3. RESULTS AND DISCUSSION

2.3.1. TENSILE, FLEXURAL AND IMPACT PROPERTIES

In order to analyze the data in more detail Figure 1 presents data from the tensile, bending and impact test: a) tensile and bending strength, b) Young's modulus, c) impact strength. The addition of BFs increases the tensile and bending strength of the materials. This is especially noticeable with 15% by mass of their content. Materials that contained only antibacterial additives showed no significant changes in mechanical properties. In the case of materials containing 5% by mass of BF, ZnO nanoparticles

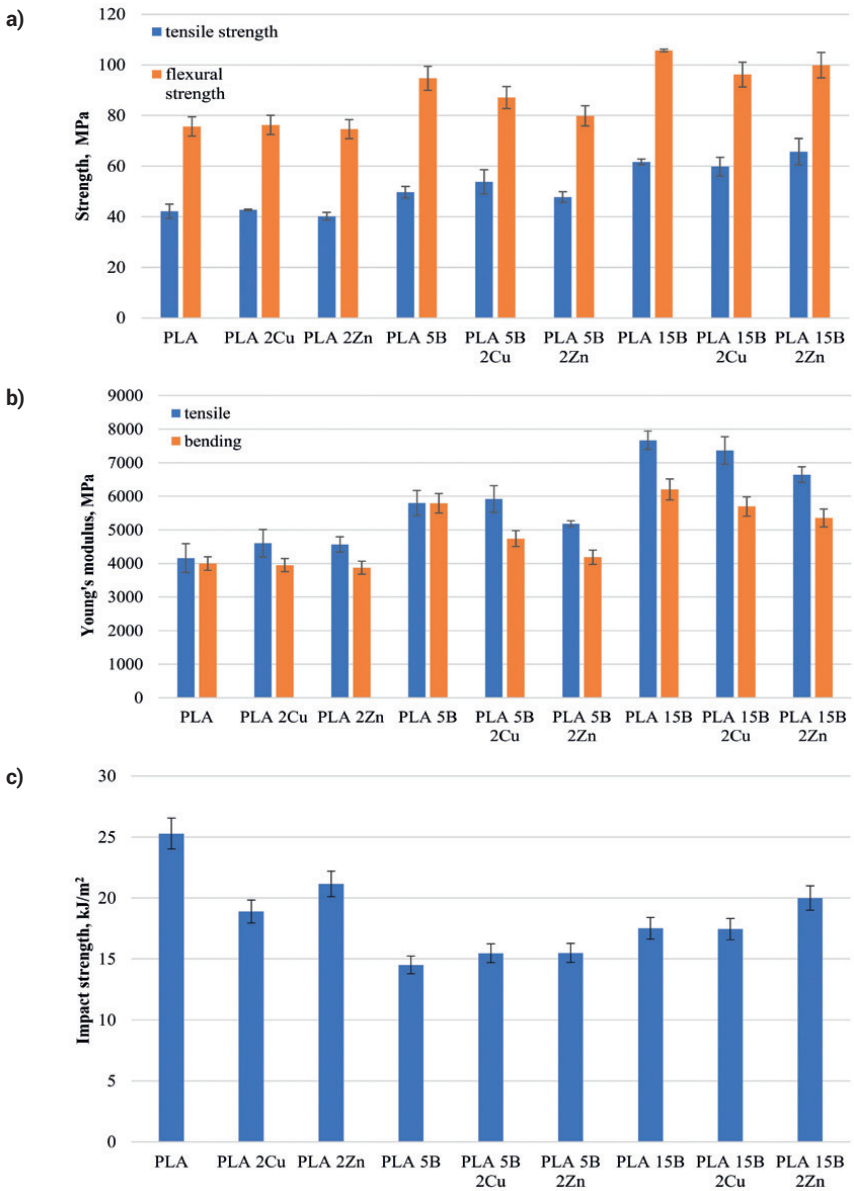


Fig. 1. Comparison of tensile and flexural strength (a), Young's modulus (b), and impact strength (c) of PLA and its composites
Rys. 1. Porównanie właściwości wytrzymałości otrzymanych podczas próby rozciągania i zginania (a), moduł Younga (b) oraz udarność (c) dla PLA i jego kompozytów

lower the strength parameters, and CuO slightly increases the tensile strength (by 8.2%) and reduces the bending strength by 8%. For composites with 15% by mass BF content, CuO nanoxides reduce both values (respectively by 3% in tensile and 9% in bending, and ZnO increases the tensile strength (increase by 6.5%) and reduces bending strength (decrease by 5%).

The addition of BFs increased the stiffness of the materials. The higher their content, the higher was the modulus of elasticity. The addition of oxide nanoparticles had a minor effect on the modulus values for composites without BFs. In the case of composites containing BF, metal nanoxides decreased Young's modulus.

The highest resistance to dynamic loads was demonstrated by pure PLA, the impact strength of which was 25.3 kJ/m^2. The samples with 5% by mass BF were characterized by the lowest resistance. Their impact strength, regardless of the oxide content, was very close to each other and amounted to 14.5–15.5 kJ/m^2.

2.3.2. WATER ABSORPTION AND EFFECT OF HYDROLYTIC DEGRADATION ON TENSILE, FLEXURAL AND IMPACT PROPERTIES

Figure 2 shows water absorption of produced composites at 40°C in saline solution. The materials with the highest absorbency were composites with ZnO, of which PLA 15B 2Zn and PLA 2Zn were characterized by the highest absorbency. The absorbency of the other materials was similar at each measurement stage, the smallest of which was characterized by PLA with 15 and 5 wt% BF and CuO, and pure PLA. In weeks 6 and 7 there was a stabilization, which proves that the materials are fully saturated with water.

Figure 3 shows decrease in strength properties and Young's modulus of composites during the tensile and bending tests after hydrolytic degradation: a) tensile strength, b) Young's modulus, c) flexural strength, d) bending module, and e) impact strength.

The process of hydrolytic degradation resulted in a significant decrease in properties strength during the tensile test. The tensile strength decreased by 43–52%. The exception was PLA 15B 2Zn, where the decrease was 70%. A decrease in the modulus of elasticity was also observed. It was the least noticeable in the case of PLA and PLA 2Zn. For the remaining composites, this decrease was within the limits 37.7–51.6%.

As in the tensile test, there was a significant drop in the bending strength values within the range of 29.5–51.2%. In case of composites without BFs and with their 5% bys mass share higher strength decrease. It happened for composites with ZnO nanoparticles, and for materials with 15% by mass BF content, the opposite was true for the composite with nanoxide of copper, the decrease was higher. In the case of the modulus of elasticity, this decrease was in the range of 33–51% and it was the largest for composites without the addition of oxide nanoparticles.

For all composites, the impact strength value increased after degradation. The greatest increase this value can be observed for materials containing 5% bys mass BF. This is the result of an increase in deformation in composites after degradation, which can be seen in graphs of stretching and bending and plasticization of the composition by saline solution.

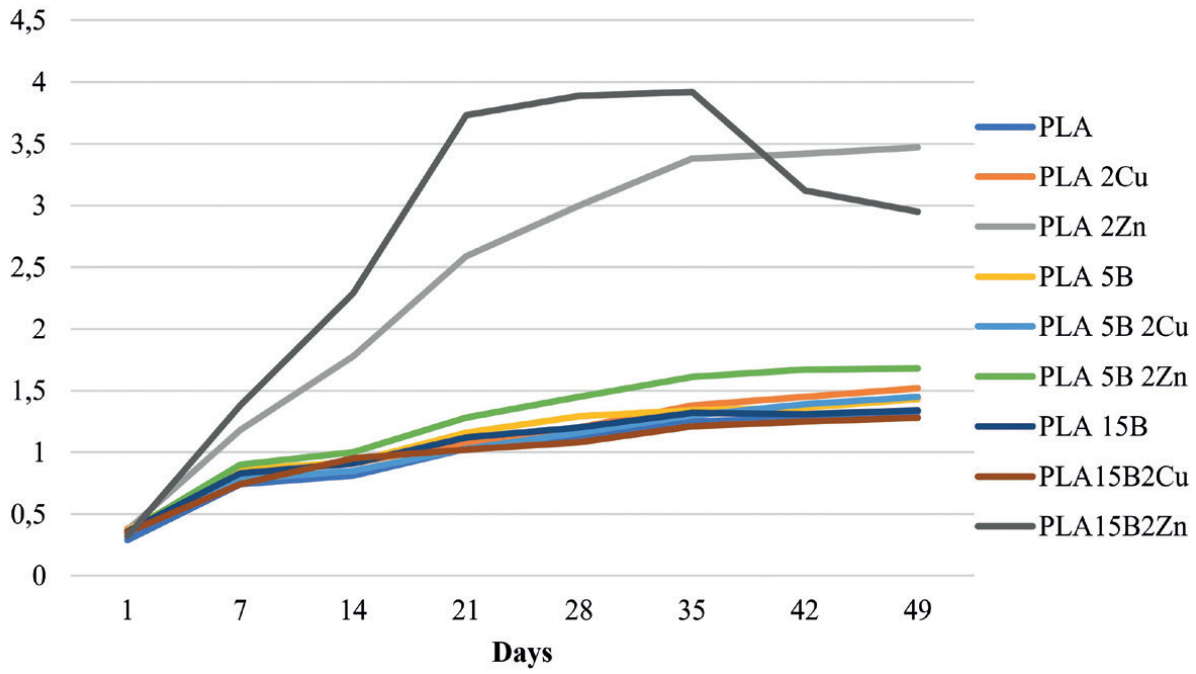


Fig. 2. Water absorption of PLA and its composites immersed in saline solution at 40°C
Rys. 2. Chłonność wody PLA oraz jego kompozytów po zanurzeniu w roztworze soli fizologicznej w temp. 40°C

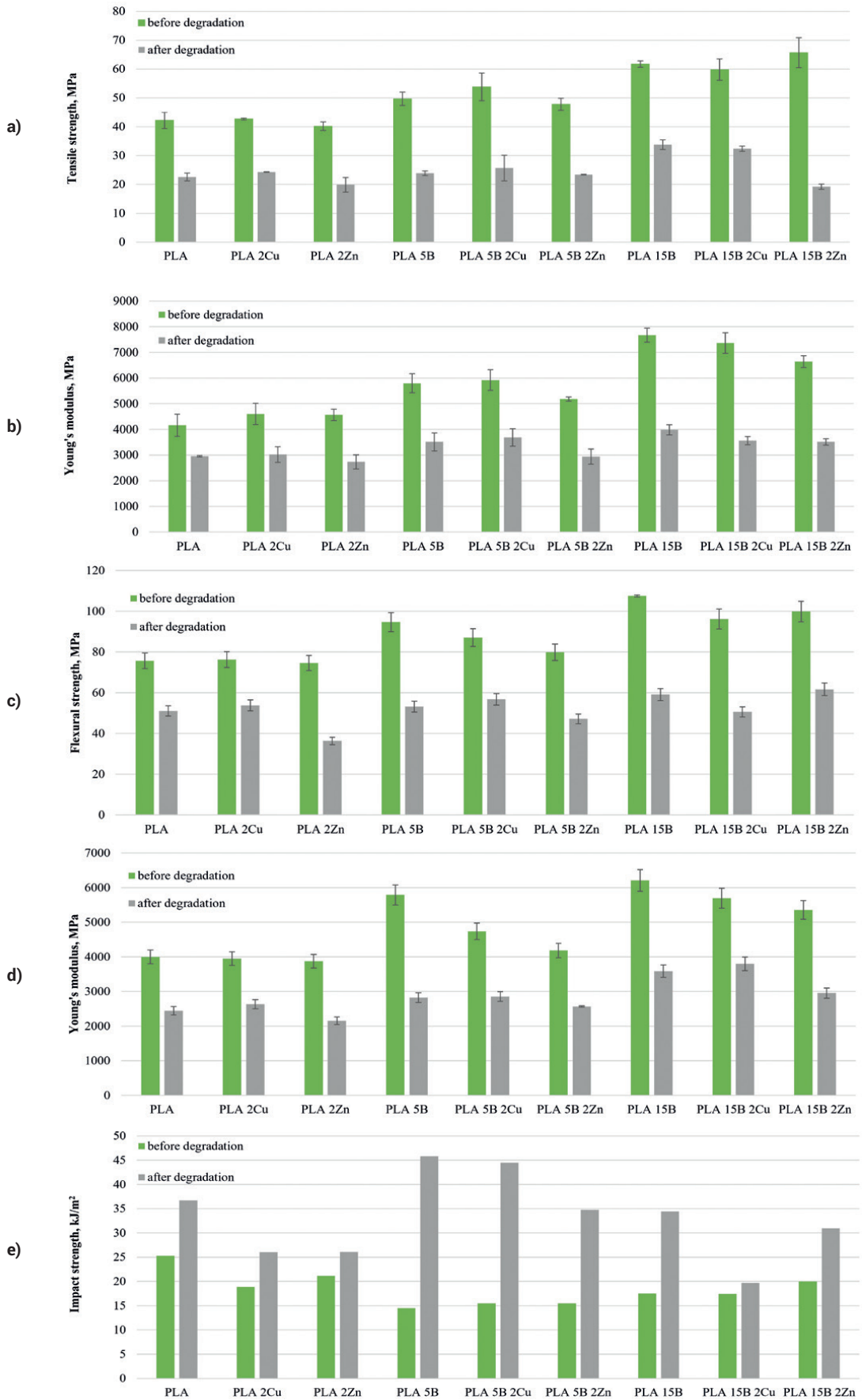


Fig. 3. Comparison of the properties of PLA and its composites after hydrolytic degradation: tensile strength (a), Young's modulus (b), bending strength (c), bending modulus (d), impact strength (e)

Rys. 3. Porównanie parametrów wytrzymałościowych PLA i jego kompozytów po degradacji hydrolitycznej: wytrzymałość na rozciąganie (a), moduł Younga (b), wytrzymałość na zginanie (c), moduł zginający (d), udarność (e)

2.3.3. MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION

Figure 4 presents SEM images showing fractures after tensile test of the tested composites. It can be observed that CuO nanoparticles introduced into the composite were more evenly distributed in the polymer matrix. Oxide nanoparticles zinc exhibit a higher tendency to agglomerate, which causes the matrix to burst in places of their aggregation and the formation of empty micro-areas. The result is much better the ability to observe characteristic surfaces in composites with CuO crystalline moieties evenly distributed over the fracture after tensile test. Evenly dispersed BFs can be observed at low magnification in a polymer matrix, thanks to the addition of a compatibilizer and effectiveness mixing during plasticization of quite long, several hundred micron fibers. A significant proportion of the fibers are embedded in the matrix and break when stretched without stretching from the structure. Most of the pull-out occurence occured for compositions with the addition of ZnO nanoparticles. It could be observed that most of the fibers are in the plane perpendicular to the fracture, which proves their considerable arrangement along the length injection axis. Compositions with 15 wt% BFs remain with evenly with distributed BFs. I could be observed that the compositions with the participation of CuO nanoparticles have the most amplified fracture, the remaining ones dominating clevage fracture. The fracture of the composite without the addition of nanoparticles probably cracked at an angle 45° and hence a large number of fibers parallel to the plane.

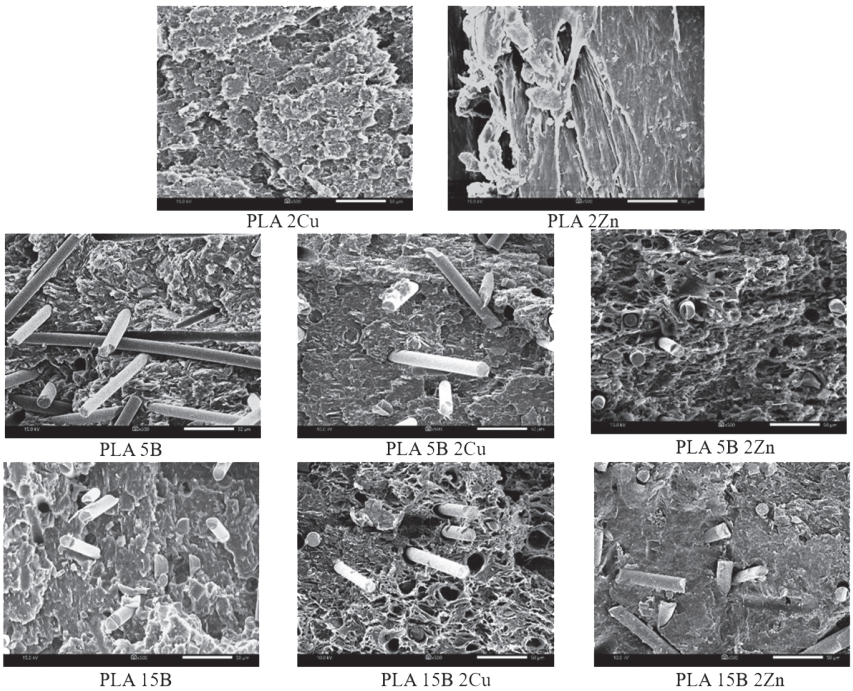


Fig. 4. SEM micrograph of PLA and its composites
Rys. 4. Mikrofotografie SEM PLA i jego kompozytów

3. CONCLUSION

The conducted research showed the achievement of the adopted objectives of the work regarding the possibility of increasing the strength and stiffness of the composition based on PLA with the addition of antibacterial metal oxide nanoparticles. Addition of BFs increases the tensile and bending strength and increases the stiffness of composites. Under conditions of hydrolytic degradation after 7 weeks there is a significant 30–50% decrease in strength and stiffness of the composition with increased deformability and impact strength. It is related to the degradation model of PLA in which water leads to plasticization and the strengthening effect of the BFs. The addition of antibacterial metal oxide nanoparticles lowers the properties strength. In the SEM photos fractures after stretching, composites with the addition of ZnO nanoparticles show considerable agglomeration, leading to fractures of a clevage fracture. In the SEM photos with CuO, I could be observed the surfaces more clearly crystalline groups with BFs in the matrix. To sum up, the produced composites with BFs and antibacterial nanoparticles could improve the functional properties of biomedical devices.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Ms. Karolina E. Mazur PhD student for help in the implementation of the work and taking SEM photos.

LITERATURA

[1] Li G., Zhao M., Xu F., Yang B., Li X., Meng X., Teng L., Sun F., Li Y.: Synthesis and biological application of polylactic acid. Molecules 25 (21) (2020).
[2] Vroman I., Tighzert L.: Biodegradable polymers. Materials (Basel) 2 (2) (2009) 307–344.
[3] Andrzejewska A., Topoliński T.: Polimery biodegradowalne do zastosowań biomedycznych. Postępy w Inżynierii Mechanicznej 6 (3) (2015) 5–12.
[4] Godavitrane C., Robertson A., Peters J., Rogers B.: Biodegradable materials. Orthopaedics and Trauma 31 (2017).
[5] Chandra R., Rustgi R.: Biodegradable polymers. Delhi College of Engineering (1998).
[6] Nampoothiri K.M., Rajendran Nair N., Rojan P.: An overview of the recent developments in polyactide (PLA) research. Bioresource Technology 101 (22) (2010).
[7] De Araújo M.: Natural and man-made fibres. Physical and mechanical properties. Fibrous and Composite Materials for Civil Engineering Applications (2011).
[8] Zeren Y., Defeng W., Ming Z., Yaxin Q.: Polylactide/basalt fiber composites with tailorable mechanical properties. Effect of surface treatment of fibers and annealing. Composite Structures 176 (2017).
[9] Chen X., Yan L., Ning G.: A novel basalt fiber-reinforced polylactic acid composite for hard tissue repair. Biomedicial Materials 5 (4) (2010).

DOI: 10.15199/28.2022.3.5

Article reviewed. Received 28.06.2022 r., accepted: 02.07.2022 r.

Prediction of long-term performance of thermoplastic composites, based on accelerated aging test results

Prognozowanie długookresowych właściwości kompozytów termoplastycznych poddanych przyspieszonemu testowi starzenia

ARTUR SIWEK[1] ORCID: 0000-0002-1960-5013, ŁUKASZ MALINOWSKI[1] ORCID: 0000-0002-1134-9473, DARIUSZ BEDNAROWSKI[1]* ORCID: 0000-0002-2717-0670, JULITA KRÓL[1], TOMASZ NOWAK[2] ORCID: 0000-0003-3018-0439

[1]ABB Korporacyjne Centrum Technologiczne, ul. Starowiślańska 13a, 31-038 Kraków;
[2]Hitachi Energy Research, ul. Pawia 7, 31-154 Kraków
*e-mail: Dariusz.Bednarowski@pl.abb.com

In this paper the results of accelerated aging tests of two grades of polybutylene terephthalate (PBT) are presented. The degradation process of the mechanical properties was monitored with the help of 3-point bending test, supported with the results of gel permeation chromatography (GPC) measurements. Based on performed experiments, it can be concluded that the hydrolysis resistant (HR) PBT ages approximately 3 times slower as compared to standard grade. To predict the long-term behaviour of studied materials, the time-temperature superposition concept was applied. The respective shift factors, describing degradation of material properties as a function of time, were derived. It was found that the temperature increases by 10°C and relative humidity (RH) increase by 10% decrease the expected material life time by a factor of 2.5 and 1.3, respectively.

Keywords: *thermoplastic composites, hydrolysis, aging, life-time prediction, PBT material*

W artykule przedstawiono wyniki przyspieszonych testów starzenia dwóch rodzajów poli(tereftalanu butylenu) (PBT). Proces degradacji właściwości mechanicznych monitorowano za pomocą 3-punktowego testu zginania, popartego wynikami pomiarów chromatografii żelowej (GPC). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że PBT odporny na hydrolizę (HR) starzeje się ok. 3 razy wolniej w porównaniu ze standardową wersją. Aby przewidzieć długoterminowe zachowanie badanych materiałów, zastosowano koncepcję superpozycji czasowo-temperaturowej. Wyprowadzono odpowiednie czynniki przesunięcia opisujące degradację właściwości materiału w funkcji czasu. Stwierdzono, że wzrost temperatury o 10°C i wzrost wilgotności względnej (RH) o 10% zmniejszają przewidywany czas życia materiału o odpowiednio 2,5 i 1,3.

Słowa kluczowe: kompozyty termoplastyczne, hydroliza, starzenie, prognozowanie czasu życia, materiał PBT

1. INTRODUCTION

Thermoplastic composites are widely used in many industries, e.g. automotive, electrical engineering, and are also a real alternative to epoxy resins used in electrification products, including switches, breakers, connectors, and sensors. Thermoplastic materials, such as polybutylene terephthalate (PBT) are sensitive to hydrolysis. Moisture and elevated temperature, particularly at high mechanical loading, can damage them. This is especially critical for the vital components of the power distribution network (e.g. switchgears, interrupters), which are exposed to harsh conditions, much more demanding than natural weathering. Therefore, in order to monitor the process of material degradation, and to predict the life expectancy of a material within a reasonable time, an accelerated testing procedures are often performed. It is normally needed to expose the test members to severe aging conditions for a certain time, and to extrapolate the results to the actual (real) exposure conditions using a mathematical model that fits into the empirical data.

To meet the high demand on moisture resistance some material suppliers develop and offer special grades of PBT with extended service life, much longer than conventional grades. However, usually material suppliers do not specify how effective these humidity resistant grades are and provided ageing data are limited to one year (ca. 8,000 hours, what is sufficient to meet automotive requirements). This aspect is especially important for the products designed for long lifetime (10–30 years) and subjected to severe environment. Therefore, in case of demanding industrial applications an accelerated aging procedure is needed to evaluate the changing performance of the material [1–4]. The most commonly used method allowing to determine the performance of a material at elevated temperature (without the influence of the relative humidity) is the Arrhenius model (1) [5–6]:

$$k = \alpha \cdot exp^{-\frac{E}{RT}} \tag{1}$$

where: k is the performance of the material (or the rate of the process, in general), T is the temperature, with activation energy E, ideal gas constant R, and pre-exponential scaling factor *exp*. After simple mathematical operations (two-sided logarithmication) (2):

$$\ln(k) = \ln(\alpha) - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

one can reformulate the Arrhenius model (1) into a linear relation between reciprocal temperature (1/*T*) and natural log of material performance, ln(*k*) (3):

$$\ln(k) = \mathrm{A} + \frac{B}{T} \quad (3)$$

Since the material performance can be measured by a time needed to reach the critical material state, for example the half of the original tensile strength ($t_{1/2}$), and introducing the relative humidity (RH), it is possible to propose the Arrhenius time-temperature-moisture relationship in the following form:

$$\ln(t_{1/2}) = \mathrm{A} + \frac{\mathrm{B}}{T} - \mathrm{C} \cdot ln(RH) \quad (4)$$

The equation (4) has been rationalized by the degradation model proposed by Borman [6], nearly four decades ago. Borman noticed that hydrolysis of the PBT proceeds by a second order reaction between the polymer ester groups and water in the polymer. As long as the polymer has the sufficiently high molecular weight that the end groups can be ignored, the concentration of esters is constant (2 moles per repeat unit). Thus, the concertation of water influences the degradation process mainly. The concentration of water can be quantified by the temperature-dependent relative humidity, or preferably by temperature--independent water vapor partial pressure. Both measures lead to the same type of empirical equation (4).

The Arrhenius model is very convenient in capturing the (linear) relation between the temperature, humidity and material performance, but must describe a single, given state of the material (e.g. 50% reduction in tensile elongation), which is arbitrarily treated as a criterion of failure. Much more information about the progress of the degradation process can be read out of the DMA measurements. Since most of the polymers show visco--elastic behavior, which is affected by the moisture penetrating into the material, the reduction of the elastic modulus, fracture toughness and yield strength can be easily monitored over the time and temperature.

There are basically two main methods to define the viscoelastic properties of polymers. In a stress relaxation experiment, the sample is rapidly deformed to the required strain, while the stress is recorded as a function of time. The creep experiments are conducted in the inverse manner – a constant stress is applied to a sample, and its strain is recorded as a function of time. Normally, the temperature is kept constant during a single measurement, but several different experiments are performed at various temperature levels. Also, the moisture levels may vary. It was observed however [7–9], that the material performance curves generated for thermorheologically simple (TRS) materials at diverse temperature levels have the same S-shape on a log-log scale (Fig. 1). The curves are only shifted horizontally, by the so-called shift factor, aT, being the function of temperature and moisture.

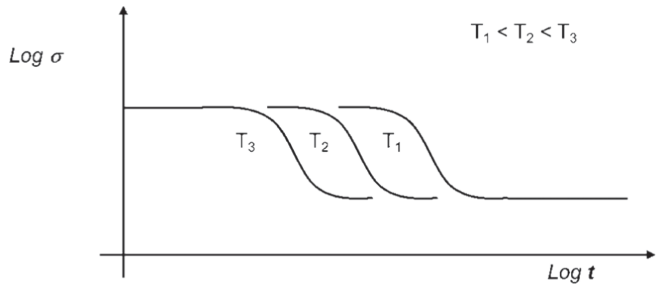


Fig. 1. Relaxation curves (σ) and material properties (E, G) on log-log graph, for various temperatures
Rys. 1. Krzywe relaksacji (σ) i właściwości materiału (*E*, *G*) na wykresie logarytmicznym dla różnych temperatur

This principle, known as the time-temperature superposition (TTS), simply states that the relaxation modulus at any given temperature, *E*(*T*), can be derived if the relaxation modulus at the reference temperature, $E(T_{Ref})$, and horizontal shift factor a_T, are known. The temperature shift factor is determined during the measurements, and may be mathematically expressed, for example, in the form of the commonly used Williams-Landel--Ferry (WLF) equation (5):

$$\log a_T(T) = -\frac{\mathrm{C}_1[T - T_{Ref}]}{\mathrm{C}_2 + [T - T_{Ref}]} \quad (5)$$

where *T* is in temperature, and C_1 and C_2 are material constants.

The concept of the time-temperature superposition allows for accelerated testing, because instead of one, long-lasting experiment carried out at given conditions (single temperature and selected moisture level) several much shorter tests at various conditions can be performed. Based on these results and the shift factors, the Master Curve is created, which reflects the change of the material properties over the whole life-time (Fig. 2). The more detailed description of the Master Curve creation process can be found in [10].

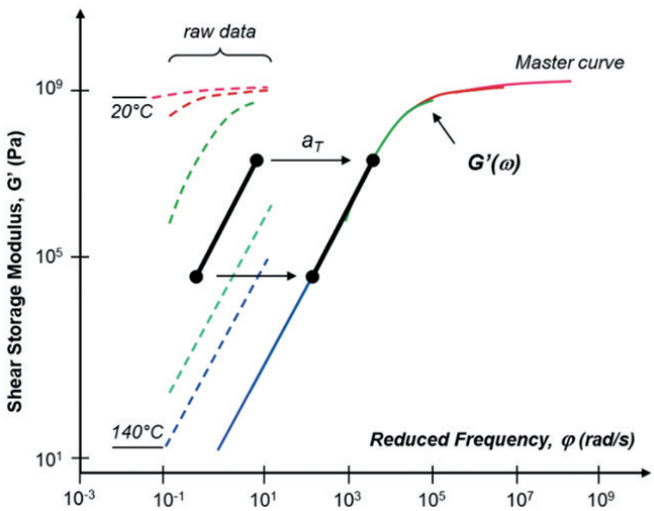


Fig.2. The concept of Master Curve creation
Rys. 2. Koncepcja tworzenia krzywej wzorcowej

For the superposition principle to apply, the material sample must be homogeneous, isotropic and amorphous. According to Ferry [7] TTS holds when: (*i*) exact matching of shapes of adjacent (time or frequency dependent) curves is obtained, (*ii*) the shift factor has the same value for all viscoelastic functions, for example the storage and loss modules, (*iii*) the temperature dependence of the shift factor has a reasonable form (WLF, Arrhenius). In practice, however, many reasons why the principle should fail – do not apply, and TTS holds even behind the conditions specified by Ferry. Surprisingly, for many inhomogeneous polymeric materials, like blends, the principle is still reported to hold.

The above-described methodology was applied to predict mechanical properties of two grades of PBT material, the standard and hydrolysis resistant one. The aging was done in climatic chamber at 85°C, in water immersion at 85°C and in autoclave at 120°C – at various moisture levels. The stress at break and strain at break were measured with the electromechanical universal testing machine, using 3-points bending.

2. EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALS AND METHOD OF TESTING

Properties of selected PBT materials reinforced with 50% glass-fibers, both standard grade and HR version, are presented in Table. The test specimens in the form of "dog bones", with dimensions complying to ISO 527 standard, were manufactured in the injection molding process. Processing parameters were set according to recommendations from materials' supplier: melt temp. 270°C, mold temp. 80°C. Next, the specimens were put in the climate chamber or autoclave, and exposed to the elevated environmental conditions (Fig. 3).

The aging was done in climatic chamber at 85°C (25% and 60% RH), in water immersion at 85°C and in autoclave at 120°C and 100% RH for as long as it was needed to observe at least 50% deterioration of performance (max. of 370 days).

The evaluation of the material properties for different test conditions considered mechanical properties as well as molecular weight. The measurements of the mechanical properties (flexural modulus, stress at break, strain at break) have been conducted on Instron testing machine, using the three-point bending mode according to ISO 178 standard (L = 64 mm). This form of loading allowed for more reliable results over the classical, tensile mode which tended to generate cracks in the grip section of the dog bone samples. The testing procedure looked as follow. After withdrawal of the selected samples from the climate chamber, they were cooled down to room temperature. Next, the specimens were mounted on the tensile machine, and tested in bending mode (Fig. 4). In order to obtain statistical confidence, 10–15 samples were measured for the same test conditions (temperature, humidity level, and exposure time). The Instron software was used to generate the stress-strain curves, calculate respective mechanical responses (modules), as well as to provide statistical data. Finally, the aging curves were drawn.

Table . Abbreviations and density of the produced composites
Tabela. Oznaczenia i wartości gęstości wytworzonych kompozytów

Properties	Test method	Unit	PBT	PBT HR
Density	ISO 1183	g/cm³	1.73	1.69
Melting temperature	ISO 11357-3	°C	220–225	220–225
Melt volume rate MVR	ISO 1133	cm³/10 min	3.5 250°C/2.16 kg	10.0 275°C/2.16 kg

Fig. 3. The climate chamber with test members in water (left) and the autoclave setup (right)
Rys. 3. Próbki zanurzone w wodzie w komorze klimatycznej (po lewej) i w autoklawie (po prawej)

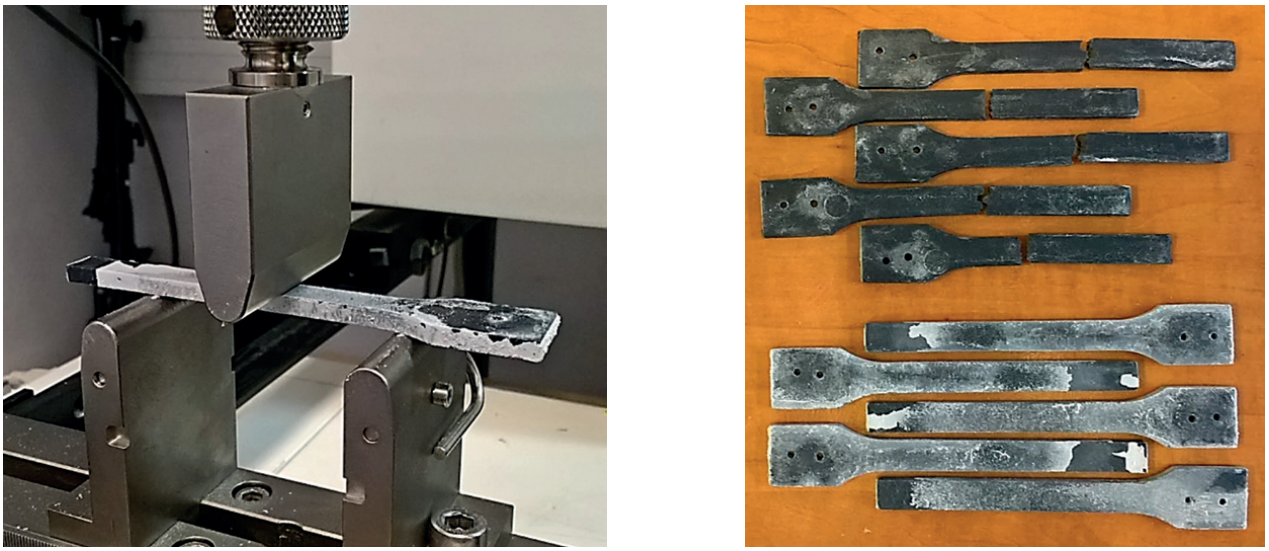
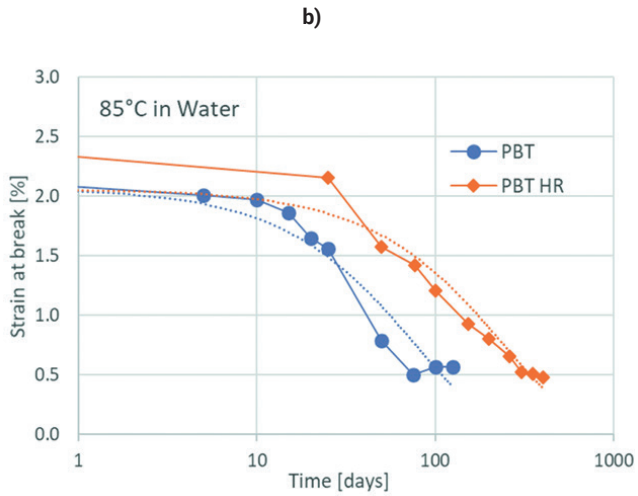


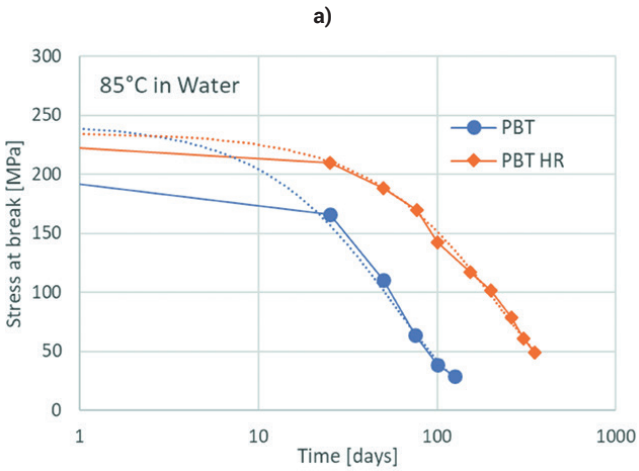
Fig. 4. Three-point bending testing process (left) and the samples after the test (right)
Rys. 4. Trzypunktowe zginanie próbki w czasie testu (po lewej) i po teście (po prawej)

Changes in the mechanical properties of PBT can be explained by the chain scission process [11], which breaks bonds in the main polymer chain. The resulting fragments are shorter, have a lower (in average) molar mass and in consequence the test specimen breaks at lower mechanical loads. To check experimentally this effect the average molecular mass was measured for selected samples using the Gel Permeation Chromatography (GPC). The measurements were done according to the ISO 16014 and ASTM D 5296-11 standards. The samples immersed in water at 85°C for 25, 50 and 100 days (standard grade) and 50, 100, 150, and 300 days (HR grade) were tested together with the reference samples (not aged).

2.2. RESULTS AND DISCUSSION

The selected measurement results (specimens immersed in water 85°C) of stress at break, strain at break as well as flexural modulus are presented in Fig. 5a, b and c, respectively.





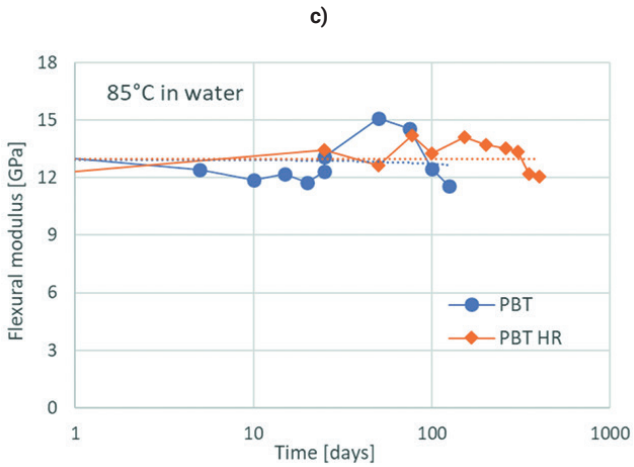


Fig. 5. Material properties: a) stress at break, b) strain at break, and c) flexural modulus, for the conventional and HR grades of PBT, which were exposed to 85°C and immersed in water
Rys. 5. Właściwości materiału: a) naprężenie przy zniszczeniu, b) odkształcenie przy zniszczeniu, c) moduł sprężystości przy zginaniu, dla zwykłego i odpornego na hydrolizę PBT starzonego w wodzie o temperaturze 85°C

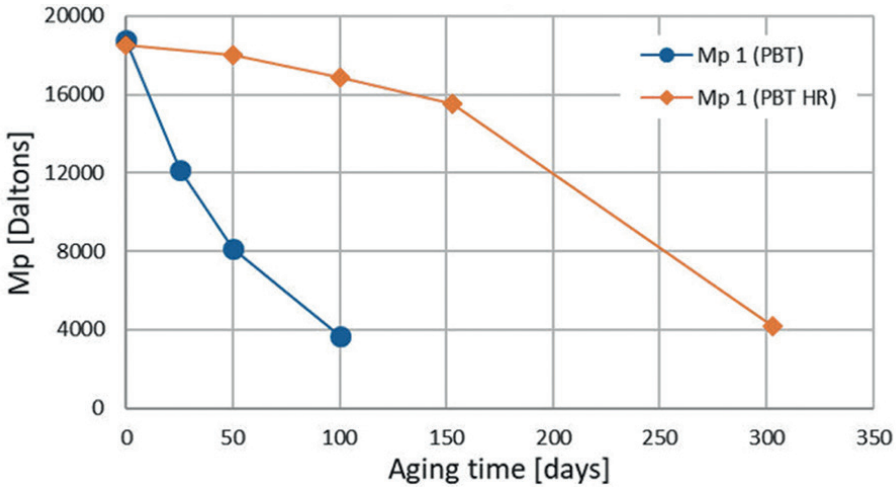


Fig. 6. Time dependence of molecular mass (value at peak maximum) for standard and hydrolysis resistant grade of PBT exposed to 85°C and immersed in water
Rys. 6. Zmienność masy cząsteczkowej w czasie starzenia dla zwykłego i odpornego na hydrolizę PBT starzonego w wodzie o temp. 85°C

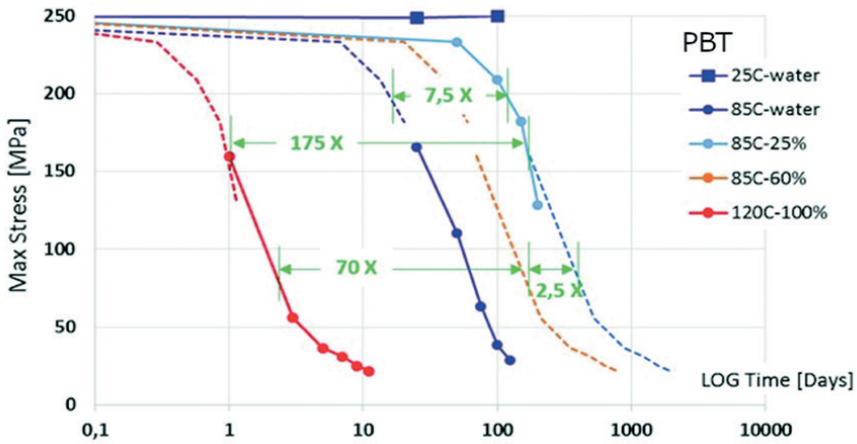


Fig. 7. Shift factors for various test conditions in case of PBT standard grade
Rys. 7. Współczynniki przesunięcia dla różnych warunków testowych w przypadku standardowego PBT

The results clearly show the advantage of HR grade over the standard grade of the PBT material. Degradation of mechanical properties is shifted towards longer times in case of hydrolysis resistant material. Interesting to note, that stiffness (quantified by the flexural modulus) of the investigated materials did not change significantly with aging time. The reason is that the flexural modulus is determined in the elastic, linear regime, and in this range materials are only stretched by a very small amount. The forces and stresses can be therefore adequately distributed even by very short chained molecules. However, when considering material's ultimate strength and strain, the situation is different. In order to define these metrics, the test members are subjected to cracking, which is preceded by a large deformation. The highest strength can be achieved in this case only if sufficiently long polymer chains are present. Therefore, if due to the hydrolysis the chains are too short, then their ability to uniformly distribute stresses is significantly reduced, what manifests in degradation of the stress- and strain at break values.

For the standard PBT the influence of the hydrolysis on mechanical performance (time to reach the half of the initial stress- and strain at break values) is clearly visible after 30 days, while for HR grade the drop of mechanical properties can be observed after 100 days. On the one hand it shows that HR grade is obviously more stable than its standard counterpart, but on the other, the hydrolysis resistant version of the material is not fully moisture-proof. After the given time its resistance against humidity is expended, and HR grade acts in similar way as standard material.

The results of molecular mass measurements are presented in Fig. 6. The data obtained by the Gel Permeation Chromatography generally confirmed the mechanical results that the humidity resistant grade performs better than the conventional PBT grade. For standard PBT the reduction in the molar mass

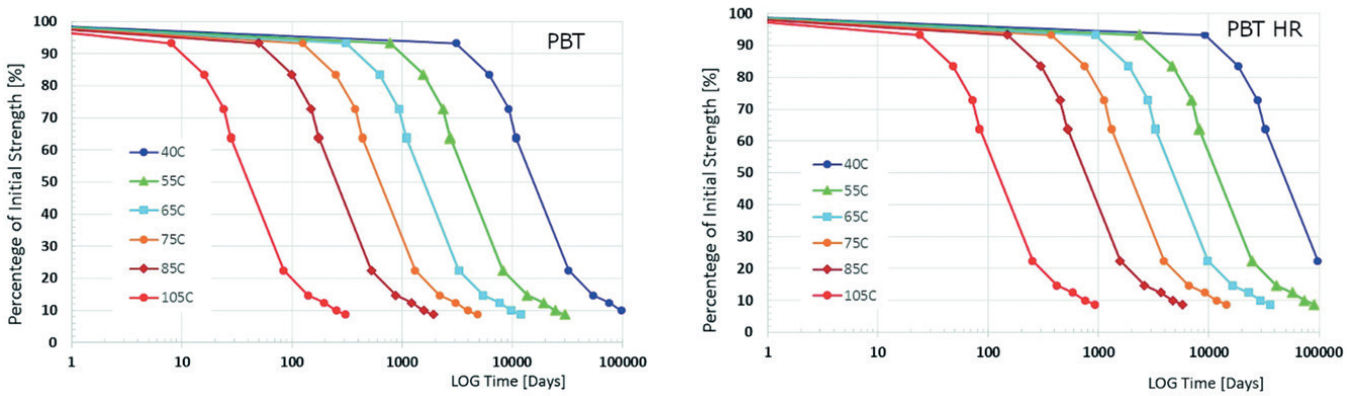


Fig. 8. Change of the relative strength vs. log time, at 40% RH for different temperatures and two grades of PBTr
Rys. 8. Zmiana wytrzymałości względnej w funkcji czasu przy wilgotności względnej 40% dla różnych temperatur i dwóch rodzajów PBT

occurs almost immediately, whilst the HR grade it stays at high level much longer.

Based on the performed experiments, and the Master Curve concept (as described in Fig. 2), the shift factors for different stress conditions were obtained as presented in Fig. 7. It is evident that elevated temperature and humidity conditions do accelerate PBT degradation, however with different intensity. The increase of humidity, from 25% to full immersion in water, rushes the process by 7.5X, while the change of humidity from 60% to 100%, and the concurrent increase of temperature from 85°C to 120°C speeds up the process by 70X. Therefore, it can be generalized that in case of standard PBT material, the increase of the temperature by 10°C, accelerates the hydrolysis process by about 2.5X, while the increase of the humidity by 10%, accelerates the hydrolysis process by about 1.3X. Thus, if the environment is able to deliver water continuously, the rate of hydrolysis is highly depended on the temperature. The similar analysis was also performed for HR grade. The estimated time dependence of the residual strength at different temperatures, for both, standard and HR materials are shown in Fig. 8a and 8b respectively. Calculations are done for the relative humidity of 40%.

Based on presented results one can conclude that 50% of the initial strength and 20 years (7300 days) of operation can be achieved for the permanent temperature of about 50°C in case of standard PBT grade. While the same conditions allow for permanent temperature of about 60°C in case of HR grade.

3. CONCLUSIONS

The study of hydrolysis process in polymers is technically quite cumbersome, because it requires long experimentation, lasting theoretically several years. However, the material degradation process may be accelerated by application of some physical factors, such as elevated temperature, moisture levels, high mechanical stresses or UV radiation. In order to take the advantage of an accelerating testing procedure, the time-temperature superposition concept can be applied, and the respective shift factors (which describe the influence of the environmental factors on the time experienced by material) must be derived. In the frame of this study the conventional grade and the hydrolysis resistant version (HR) of PBT were analyzed. The measurements exhibited noticeable drop of the mechanical properties over the time, correlated with a decrease of average molecular mass, for both materials. It was noted that the HR version is significantly better than the standard grade. But also in HR case the resistance against humidity is limited. Nevertheless, it allows to elevate the constant operation temperature of the PBT material by 10°C.

It was also found that the material degradation speeds up by the factor of 2.5 for each 10°C temperature increase, and by the factor of 1.3 for each 10% relative humidity increase.

LITERATURA

[1] Maxwell A.S., Broughton W.R., Dean G., Sims G.D.: Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials. NPL Report (2005).
[2] Escobar L.A., Meeker W.Q.: A review of accelerated test models. Statistical Science 21 (4) (2006) 552–577.
[3] Roggendorf C., Kessler S., Schulte S., Schnetter A.: Accelerated test procedures for hydrothermal aging. IEEE International Symposium on Electrical Insulation, San Diego, USA (2010).
[4] Frigione M., Rodríguez-Prieto A.: Can accelerated aging procedures predict the long term behavior of polymers exposed to different environments? Polymers (13) (2021) 2688.
[5] Gardner R.J., Martin J.R.: Effect of relative humidity on the mechanical properties of poly(1,4-butylene terephthalate). Applied Polymer Science (25) (1980) 2353–2361.
[6] Borman W.F.H.: The effect of temperature and humidity on the long-term performance of poly(butylene terephthalate) compounds. Polymer Engineering and Science 22 (14) (1982).
[7] Ferry J.D.: Viscoelastic properties of polymers. John Wiley and Sons (1980).
[8] O'Connell P.A., McKenna G.B.: Arrhenius-type temperature dependence of the sequential relaxation below Tg. Journal of Chemical Physics 110 (22) (1999) 11054–11060.
[9] Barbero E.J.: Time-temperature-age superposition principle for predicting long-term response of linear viscoelastic materials. In Creep and fatigue in polymer matrix composites. R.M. Guedes Woodhead Pub. Co. (2010).
[10] Rongzhi L.: Time-temperature superposition method for glass transition temperature of plastic materials. Materials Science and Engineering 278 (1–2) (2000) 36–45.
[11] Loyer C., Régnier G., Duval V., Richaud E.: Multiscale study of poly(butylene terephthalate) hydrolysis. Polymer Degradation and Stability 192 (2021) 109690.

Bond properties of magnesium phosphate cement-based engineered cementitious composite with ordinary concrete
H. Chang, H. Feng, Z. Guo, A. Guo, Y. Wang
Materials 2022, **15**, nr 14, 4851, https://doi.org/10.3390/ma15144851

A magnesium phosphate cement-based engineered cementitious composite (MPC-ECC) was developed using polyvinyl alcohol (PVA) fibers and fly ash. In this study, the bond behavior of MPC-ECC with ordinary concrete was evaluated through single and double shear bond strength tests. The effects of the water to solid mass ratio (W/S), the sand to binder mass ratio (S/B), the molar ratio of MgO to KH_2PO_4 (M/P), the fly ash content (F), the borax dosage (B), the volume fraction of PVA fibers (Vf), and curing age on the bond behavior of MPC-ECC with ordinary concrete were examined. The results showed that as the W/S increased, the single and double shear bond strengths were gradually reduced. As the S/B increased, the double shear bond strength increased; the single shear bond strength first decreased up to an S/B of 0.1 and then increased. With the increase of M/P, the single and double shear bond strengths increased. With the increase of F, the single shear bond strength first increased up to an F of 30% and then decreased; the double shear bond strength decreased. With the increase of B, the single and double shear bond strengths increased first and then decreased, and their strength reached its maximum at a B of 6%. The increase of Vf improved the single and double shear bond strengths. The research results can provide some technical guidance for repairing concrete structures with MPC-ECC.

The relationship between microstructure and fracture behavior of TiAl/Ti_2AlNb SPDB joint with high temperature titanium alloy interlayers
M. Liao, H. Tian, L. Zhao, B. Zhang, J. He
Materials 2022, **15**, nr 14, 4849, https://doi.org/10.3390/ma15144849

In this paper, spark plasma diffusion bonding technology was employed to join TiAl and Ti_2AlNb with high temperature titanium alloy interlayer at 950°C/10 kN/60 min, then following furnace cooling at cooling rate up to 100°C/min. After welding, the joint was aging heat-treated at 800°C for 24 h. The microstructure and the elements diffusion of the TiAl/Ti_2AlNb joint was analyzed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) with EDS. Moreover, the tensile properties of the joint were tested at room temperature, 650°C, and 750°C. The results show that the spark plasma diffusion bonding formed a high quality TiAl/Ti_2AlNb joint without microcracks or microvoids, while also effectively protecting the base metal. Significant differences in the microstructure of the joint appeared from TiAl side to Ti_2AlNb side: TiAl BM (Base Metal) → DP (Duplex) and NG (Near-Gamma) → α2-phase matrix with needle-like α-phase → bulk α2-phase → needle-like α-phase → metastable β-phase → Ti_2AlNb BM. After heat treatment at 800°C for 24 h, the microstructure of the TiAl side and the interlayer region did not change, but the density and size of the needle-like α-phase in region 3 increased slightly. The microstructure of Ti_2AlNb near the weld changed obviously, and a large number of fine O phases are precipitated from the metastable β phase matrix after heat treatment. Except for the Ti_2AlN near-interface region, the effect of heat treatment on the microstructure of the joint is not significant. The microhardness of the joint is in the shape of a mountain peak. The maximum microhardness at the interface is above 500 HV, and it is significantly reduced to 400 HV after heat treatment. The fracture of the joint occurred at the interface at room temperature, 650°C, and 750°C, with the tensile strength 450 MPa, 540 MPa, and 471 MPa, respectively, and mainly showing brittle fracture.

Fracture resistance of monolithic zirconia crowns depending on different marginal thicknesses
S.-H. Kim, M.-Y. Yeo, S.-Y. Choi, E.-J. Park
Materials 2022, **15**, nr 14, 4861, https://doi.org/10.3390/ma15144861

Under some clinical conditions, the preparation of crowns of limited marginal thickness is inevitable. In such situations, it is questionable whether the same ideal preparation criteria can be applied equally. Since there are only a small number of studies focusing on the fracture resistance with respect to the marginal thickness, there is a need for a study evaluating whether zirconia crowns of limited marginal thickness are clinically acceptable. The purpose of this study is to evaluate the fracture resistance of monolithic zirconia crowns of limited marginal thickness in the posterior area. Abutments and CAD/CAM zirconia crowns with a marginal thickness of 1.0 mm were set as the control group, while experimental groups A, B, and C possessed reduced marginal thicknesses of 0.8 mm, 0.6 mm, and 0.4 mm, respectively (n = 10 per group). Resin-based abutment dies and monolithic zirconia

crowns were fabricated using the CAD/CAM technique, and a universal testing machine was used to measure the fracture load value. Fractured specimens were examined with a scanning electron microscope. The data were analyzed using a one-way ANOVA and Bonferroni post hoc test ($p < 0.05$). The means and standard deviations of the fracture load values of the control group and the three experimental groups were as follows: control group (1.0 mm) 3090.91±527.77 N, group A (0.8 mm) 2645.39±329.21 N, group B (0.6 mm) 2256.85±454.15 N, group C (0.4 mm) 1957.8±522.14 N. The crowns fabricated with a CAD/CAM zirconia block with limited marginal thicknesses of 0.6 mm and 0.4 mm showed significantly lower fracture resistance values compared to those with the recommended margin thickness of 1.0 mm.

Interaction of carbon, titanium, and boron in micro-alloy steels and its effect on hot ductility

J. Komenda, C. Luo, J. Lönnqvist

Alloys 2022, **1**, nr 2, 133–148, https://doi.org/10.3390/alloys1020009

Varying contents of carbon, titanium and boron were used in the base steel composition of 0.30 wt. % Si, 2.0 wt. % Mn, 0.006 wt. % S, 0.03 wt. % Nb, and 30–35 ppm N. Hot ductility tests were performed with Gleeble-3800, after the steel sample was *in-situ* melted, solidified, and cooled to the test temperature. Investigation was completed with thermodynamic and kinetic simulations. The best results were obtained for steels containing 58–100 ppm B and 35 ppm Ti. They showed very good hot ductility of 80–50% RA within the temperature range between 1250°C and 800°C. It was shown that titanium and boron were effective in improving the hot ductility. Titanium protected boron from binding into BN and was low enough to prevent excessive (Ti, Nb) carbonitride precipitation, which both could decrease hot ductility. Boron that precipitated along austenite grain boundaries as iron boride Fe_2B was very beneficial for the hot ductility of steel.

Oxide modified iron in electron beam powder bed fusion. From processability to corrosion properties

C.J.J. Torrent, P. Krooß, J. Huang, M. Voigt, C. Ebbert, S. Knust, G. Grundmeier, T. Niendorf

Alloys 2022, **1**, nr 1, 31–53, https://doi.org/10.3390/alloys1010004

Additive manufacturing (AM) processes are not solely used where maximum design freedom meets low lot sizes. Direct microstructure design and topology optimization can be realized concomitantly during processing by adjusting the geometry, the material composition, and the solidification behavior of the material considered. However, when complex specific requirements have to be met, a targeted part design is highly challenging. In the field of biodegradable implant surgery, a cytocompatible material of an application-adapted shape has to be characterized by a specific degradation behavior and reliably predictable mechanical properties. For instance, small amounts of oxides can have a significant effect on microstructural development, thus likewise affecting the strength and corrosion behavior of the processed material. In the present study, biocompatible pure Fe was processed using electron powder bed fusion (E-PBF). Two different modifications of the Fe were processed by incorporating Fe oxide and Ce oxide in different proportions in order to assess their impact on the microstructural evolution, the mechanical response and the corrosion behavior. The quasistatic mechanical and chemical properties were analyzed and correlated with the final microstructural appearance.

Empirical studies on effect of low-level laser treatment on glioblastoma multiforme in combination with Ag-PMMA-PAA nanoparticles. Paired red region optical-property treatment platform

R. Atluri, D. Korir, T.-Y. Choi, D.P. Simmons

Appl. Nano 2022, **3**, nr 2, 112–125, https://doi.org/10.3390/applnano3020008

Glioblastoma multiforme is an aggressive, invasive, fatal primary heterogenic brain tumor. New treatments have not significantly improved the dismal survival rate. Low-level laser therapy reports indicate different tumor cells respond distinctly to low-level laser therapy based on laser dose (J/cm^2) or with nanotherapeutics. We investigated the effects of pairing two optical property-driven treatment agents – a low-level laser on glioblastoma multiforme (U251) using an He-Ne laser (632.8 nm) with 18.8 nm spherical Ag-PMMA-PAA nanoparticles, with an absorbance peak at 400 nm with a broad shoulder to 700 nm. The He-Ne treatment parameters were power (14.87±0.3 mW), beam diameter (0.68 cm), and exposure time 5 min leading to a 12.28 J/cm^2 dose. A dose of 12.28 J/cm^2 was applied to Ag-PMMA-PAA nanoparticle concentrations (110–225 μM). An amount of 110 μM Ag-PMMA-PAA nanoparticles combined with an He-Ne dose at 18 h yielded 23% U251 death compared to He-Ne alone which yielded 8% U251 death. A 225 μM Ag-PMMA-PAA nanoparticle He-Ne combination resulted in an earlier, more significant, U251 death of 38% at 6 h compared to 30% with 225 μM alone at 18 h. Both treatment agents possess inherent physical and functional properties capable of redesign to enhance the observed cell death effects. Our results provide evidence supporting next-step studies to test "the redesign hypothesis" that these paired optical-driven agents provide a tunable platform that can generate significant U251 cell death increase.

Experimental validation of deflections of temporary excavation support plates with the use of 3D modelling

M. Kopras, W. Buczkowski, A. Szymczak-Graczyk, Z. Walczak, S. Gogolik

Materials 2022, **15**, nr 14, 4856, https://doi.org/10.3390/ma15144856

Almost every project is accompanied by earthworks, very often involving various types of excavation, and the work of people in the excavations. One of the most important tasks in earthworks is to ensure that the walls of the excavation are protected against sliding and that people working in and around the excavation are safe. Very often, in addition to criteria relating to safety and stability of the excavation, economic considerations are also an important criterion. This issue arises as early as the design stage and is related to the choice of construction and materials of which the shoring is to be made in such a way as to be able to withstand the pressure of the soil, ground loads resulting from stored excavated material and the operation of working machinery. Ongoing monitoring of the excavations and

their reinforcement is also very important. The paper describes the unique results of experimental field tests, the purpose of which was to analyse the values of deflections of steel support plates of temporary excavation carried out on the object in 1:1 scale. The course of the experiment is presented for excavation support plates with a total depth of 6 m. Direct tests of the deflection arrow were carried out using two techniques, traditionally with a patch, and with laser scanning. Field tests were carried out for the designed situation without backfill load as well as for backfill load of 3.84, 15.36, 26.88 and 38.4 kN·m^{-2}, respectively, for two measurement stages. Stage-I of the study consisted in collecting the results for soil in intact condition, whereas Stage-II collected results for loosened soil. The research experiment was supported by numerical calculations performed using the finite difference method in variational approach. The measured maximum deflections ranged from 14.40 to 16 mm, and the calculated values were 14.95 and 14.99 mm. The comparison of calculation results and tests proved to be very consistent. The analysis of the values of deflections showed that backfill load does not have a significant effect on the deflection of the lower plate, but it does affect the deflection of the first plate up to a depth of 1.2 m. Based on the obtained results, it is recommended to assume the limit (maximum) deflection arrow for support plates of temporary excavations at least as wgr = L/130, where L is the span of the plate. The calculation of deflection values was based on deflection values obtained experimentally and numerically for two steel variants: S235JR and S355JR. The wgr indicator of the maximum deflection arrow proposed by the authors is not stipulated by the industry standards, but it can be very helpful for the designing of excavation reinforcement.

Investigation of targeted process control for adjusting the macrostructure of freeze foams using in situ computed tomography

J. Maier, V. Geske, D. Werner, T. Behnisch, M. Ahlhelm, T. Moritz, A. Michaelis, M. Gude

Ceramics 2022, **5**, nr 3, 269–280, https://doi.org/10.3390/ceramics5030021

Freeze foams are novel and innovative cellular structures that are based on a direct foaming process and that can be manufactured using any material that can be processed by powder technology. The foam formation process is characterized by the highly complex interaction of various process and material parameters that were chosen empirically and that have so far been difficult to reproduce. To allow properties to be specifically tailored towards certain applications, it is necessary to examine the phenomena observed during foam formation as well as the impact of the process and material parameters on the structural constitution to deduce guidelines for manufacturing and quality assessment (e.g., mechanical strength, cell and pore sizes, pore size distribution). The variety of possible applications are a result of the wide spectrum of initial suspensions and especially the foam structure properties derived from process parameters such as the cell geometry, pore size distribution, fraction of open and closed porosity, and the textures of the cell struts. Due to earlier findings, the focus of this paper focuses on adjusting and tailoring the macrostructure (homogenization of the pore sizes and their distribution inside foam cells) to create load- and application-adapted ceramic foams. To this end, an experiment was designed using previously identified pore and characteristic influencers (air and water content, temperature of the suspension, pressure reduction rate) as influencing parameters. Their interconnected impacts on selected target values were examined during the freeze foaming process using an in situ freeze foaming device inside an X-ray.

Crystalline and amorphous PEO based ceramic coatings on AA6061. Nanoindentation and corrosion studies

A.M. Pillai, R. Ghosh, A. Dey, K. Prajwala, A. Rajendra, A.K. Sharma, S. Sampath

Ceramics International 2021, **47**, nr 10, Part B, 14707–14716, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.147

Present study reports the detailed nanomechanical and corrosion behaviors of crystalline and amorphous plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings developed on Aluminium alloy-6061. The concentration of sodium silicate in the electrolyte is tailored to achieve crystalline and amorphous natures of the PEO coatings. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and nanoprofilometry techniques are utilized to investigate microstructural and morphological properties of the PEO coatings. XRD studies confirmed that crystalline ceramic phases are obtained at lower silicate concentration while amorphous nature occurred for comparatively higher concentration of silicate in the electrolyte. Nanoindentation technique is utilized to study the mechanical properties such as hardness (H) and Young's modulus (E) of the PEO coatings. The scatter of the data is treated with well-established Weibull statistical method. Finally, in depth corrosion behaviour of the coatings are investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization techniques. Amorphous coatings exhibited superior mechanical properties compared to the crystalline coatings. This is possibly linked with the presence of aluminosilicate phases and difference in silicon content in the coatings. However, as expected crystalline PEO coatings offer better corrosion resistance than the amorphous coatings and this behaviour is explained in terms of porosity contents of the coatings.

Deformation-driven processing of CNTs/PEEK composites towards wear and tribology applications

Y. Cui, C. Li, Z. Li, X. Yao, W. Hao, S. Xing, Y. Xie, X. Meng, L. Wan, Y. Huang

Coatings 2022, **12**, nr 7, 983, https://doi.org/10.3390/coatings12070983

Despite wide applications in mechanical transmission components, sparked with extraordinary wear resistance, polymeric composites face the challenges of reinforcement agglomeration. In this work, deformation-driven processing was proposed to prepare carbon nanotube (CNTs)-reinforced poly-ether-ether-ketone (PEEK) matrix composites with enhancement in wear resistance. Severe plastic deformation contributed to the homogeneous dispersion of the reinforcements without undesirable agglomeration. Low frictional heat input ensured the structural integrity of CNTs. The coefficient of friction and wear rate of 3.0 wt. % CNTs/PEEK were, respectively, 7.32% and 6.71% lower than

those of pure PEEK. This strategy provides a high-efficiency approach to preparing high wear-resistance polymeric composites, attributed to its self-heating, low-cost, and high-performance characteristics.

Nature of bilayer lipids affects membranes deformation and pore resealing during nanoparticle penetration
Y. Nademi, T. Tang, H. Uludağ
Materials Science and Engineering: C 2022, **132**, January 2022, 112530, https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112530

Interactions of nanoparticles (NPs) with lipid membranes have enormous biological implications especially for gene delivery applications. In this work, using all-atom steered- and molecular dynamics simulations, we investigated deformation of lipid membranes and pore closure during a NP penetration process. Three membrane bilayer models built from 2-oleoyl-1-palmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (POPC), dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) and dilauroylphosphatidylcholine (DLPC), and a NP formed by 2 short interfering RNA (siRNA) and 6 polyethylenimine (PEI) molecules were used. Our results showed that different membrane lipids could lead to differences in pore formation (symmetric vs. asymmetric), and could undergo different levels of pore-mediated flip-flops during the closure. DLPC showed the largest number of flip-flops among the three lipid membranes. In addition, introduction of hydrophobic linoleic acid (LA) substitution onto the PEIs was found to facilitate pore formation, since the long LA tails could insert themselves into the hydrophobic region of the membrane where the lipid tails were less aligned. Compared with DPPC, POPC and DLPC membranes had less alignment of lipid tails in the bilayer, which promoted the insertion of LA tails and hence NP entry into the cell. Our observations provide valuable insight into the membrane deformations and pore dynamics during NP penetration and will be important for the design of NP carriers for effective gene delivery.

Long-term plasmonic stability of copper nanoparticles produced by gas-phase aggregation method followed by UV-ozone treatment
F. Zamboni, A. Makarevičiūtė, V.N. Popok
Appl. Nano 2022, **3**, nr 2, 10–111, https://doi.org/10.3390/applnano3020007

Coinage metal nanoparticles (NPs) are well-known for the phenomenon of localized surface plasmon resonance (LSPR), which is widely utilized for enhanced sensing and detection. LSPR stability over time is an important issue for the practical application of nanoparticle matrices. Some metals, and copper among those, are chemically reactive in ambient atmospheric conditions that leads to degradation of plasmonic functionality. This work reports on the formation of Cu NP matrices utilizing magnetron-sputtering gas-phase aggregation, size-selection and soft-landing on a substrate. This method provides monocrystalline NPs with high purity, thus, improving chemical inertness towards ambient gases, for example, oxygen. Additionally, a simple approach of UV-ozone treatment is shown to form an oxide shell protecting the metallic core against reactions with environmental species and stabilizing the plasmonic properties for a period of over 150 days. The suggested methodology is promising to improve the competitiveness of Cu nano-matrices with those of Au and Ag in plasmonic sensing and detection.

3D porous HA/TCP composite scaffolds for bone tissue engineering
M. Mohammadi, Z.S. Mofakhami, E. Salahinejad
Ceramics International 2022, **48**, nr 16, 22647–22663, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.103

Calcium phosphates (apatites) are considered as a research frontier for bone regeneration applications by virtue of similarity to the mineral constituent of bone, suitable biocompatibility and remarkable osteogenesis ability. In this regard, the biodegradability and mechanical properties of monophasic apatites, typically hydroxyapatite (HA) and tricalcium phosphate (TCP), are imperfect and do not fulfill some requirements. To overcome these drawbacks, 3D porous HA/TCP composite scaffolds prepared by conventional and more recently, 3D printing techniques have shown to be promising since their bioperformance is adjustable by the HA/TCP ratio and pores. Despite the publication of several reviews on either 3D porous scaffolds or biphasic calcium phosphates (BCPs), no review paper has to our knowledge focused on 3D porous BCP scaffolds. This paper comprehensively reviews the production methods, properties, applications and modification approaches of 3D porous HA/TCP composite scaffolds for the first time. In addition, new insights are introduced towards developing HA/TCP scaffolds with more impressive bioperformance for further tissue engineering applications, including those with different interior and exterior frameworks, patient-specific specifications and drugs (or other biological factors) loading.

Flame retardancy performance of continuous glass-fiber-reinforced polypropylene halogen-free flame-retardant prepreg
Y. Sun, J. Liand, H. Li
Coatings 2022, **12**, nr 7, 976, https://doi.org/10.3390/coatings12070976

Thermoplastic resin matrix has a high melt viscosity, which is difficult to impregnate with fibers. The addition of flame retardant will further increase the viscosity of the melt and increase the difficulty of impregnation. It is possible to reduce the effect of flame retardant on melt viscosity by adding high-flow polypropylene. In this study, the effect of adding flame retardant on the impregnation quality of prepreg tape was investigated. By adding high-flow polypropylene to improve the melt viscosity of flame-retardant-modified polypropylene, continuous glass-fiber-reinforced polypropylene flame-retardant prepreg tape was successfully prepared. Intumescent flame retardant (IFR) was added at 20 wt. %, 25 wt. %, 30 wt. % of the polypropylene matrixes, which were prepared by melt impregnation. The composites were analyzed with thermogravimetric analysis, limiting oxygen index testing, UL-94 flame retardancy testing, cone calorimeter testing (CCT) and scanning electron microscopy. Tests involving the flame retardant showed that when the added amount of flame retardant reached 25%, the UL-94 flame retardancy grade reached V0. Compared with the CCT sample heating data, taking economic considerations into account, 25 wt. % IFR addition was the most suitable.

Przygotowała prof. dr hab inż. Agnieszka Sobczak-Kupiec

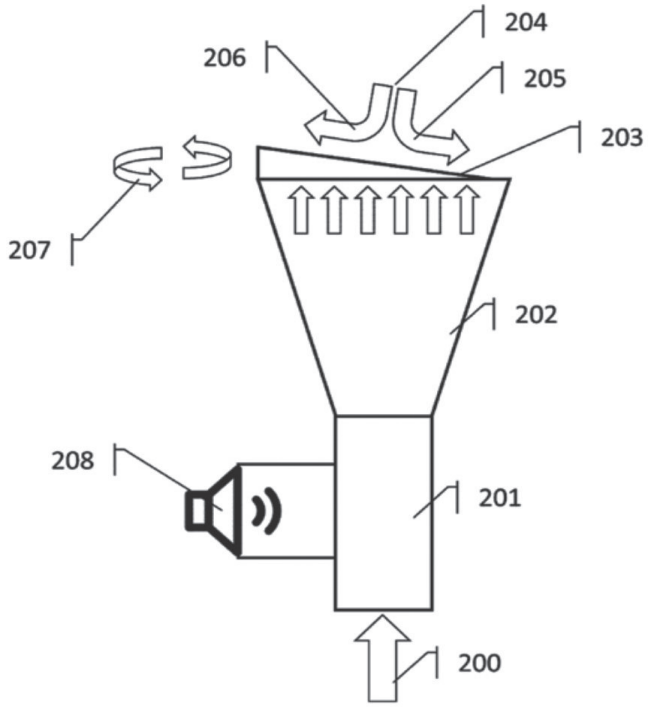
WYBRANE ZGŁOSZENIA PATENTOWE z dziedziny inżynierii materiałowej wg BIULETYNU URZĘDU PATENTOWEGO nr 10–13 z 2022 r.

Zgł. nr 435134; B29B 9/00
RECYKL ORGANIZACJA ODZYSKU SPÓŁKA AKCYJNA, Śrem
Ćwir M.C., Zaprzalski P., Wojtkowski D.

Sposób wytwarzania granulatów gumowych o podwyższonej czystości

Przedmiotem zgłoszenia przedstawionym na rysunku jest sposób wytwarzania granulatów gumowych o podwyższonej czystości, realizowany w kolejnych krokach mechanicznego przetwarzania zużytych opon: przygotowania wsadu, strzępienia opon, separacji wtrąceń, rozdrabniania zasadniczego, granulacji gumy oraz separacji kordu stalowego i tekstylnego, w którym na etapie separacji wtrąceń na wibrorynnie obserwuje się skuteczną wartość prędkości drgań wibrorynny i w przypadku gdy skuteczna wartość prędkości drgań przekroczy 6 mm/s w czasie nie krótszym niż 4s, układ strzępienia i wibrorynna zostają zatrzymane w celu usunięcia z wibrorynny zanieczyszczeń.

(5 zastrzeżeń)

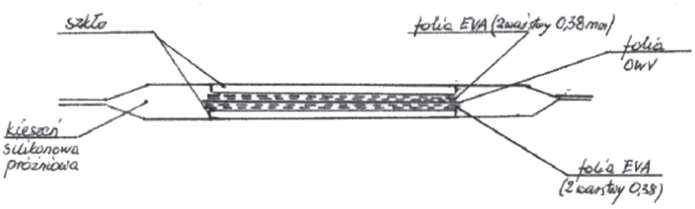


Zgł. nr 435195; B32B 37/00
URBAŃSKI PAWEŁ EPO, Warszawa
Urbański P.

Sposób wykonania szklanej szyby dekoracyjnej do zastosowań zewnętrznych na balustrady lub ścianki osłonowe z wlaminowaną folią One Way Vision

Przedmiotem wynalazku jest sposób wykonania szklanej szyby dekoracyjnej do zastosowań zewnętrznych na balustrady lub ścianki osłonowe z wlaminowaną folią OWV (One Way Vision) zapewniającą: (*i*) ochronę przed ostrym światłem (przepuszczalność 50%), (*ii*) ochronę prywatności (od wewnątrz wszystko widać, a z zewnątrz nic), (*iii*) osiągnięcie dowolnej dekoracyjności (wydruki zewnętrzne), (*iv*) 100-proc. trwałość kolorów wydruków, (*v*) odporność na uszkodzenia mechaniczne, (*vi*) odporność na zabrudzenia oraz (*vii*) odporność na wilgoć. Szybie nadano roboczą nazwę stop-sun. Dzięki specjalnej technologii laminowania szkła EVA wykonanej w piecu próżniowo-temperaturowym pracującym wg ściśle określonych parametrów (temperatura, czas i wartość próżni) oraz stosując zasadę, że w trakcie trwania drugiego kroku (temp. 70°C, czas 20 min) należy zmniejszyć wartość próżni o 40% z wartości maks. 1 bar w celu osiągnięcia rozpuszczenia się kleju akrylowego znajdującego się na folii OWV w folii EVA. W procesie technologicznym używamy typowej ogólnodostępnej folii OWV z klejem akrylowym, typowej folii do laminowania EVA, typowego pieca temperaturowo-próżniowego do laminowania szkła w technologii EVA. Pakiet przedstawiony na rysunku składający się z dwóch szyb, 2–4 warstw folii EVA, folii OWV z wydrukiem umieszczonej pomiędzy dwiema warstwami folii EVA umieszcza się w kieszeniach silikonowych pieca pracującego wg krzywej temperaturowo-czasowej.

(1 zastrzeżenie)

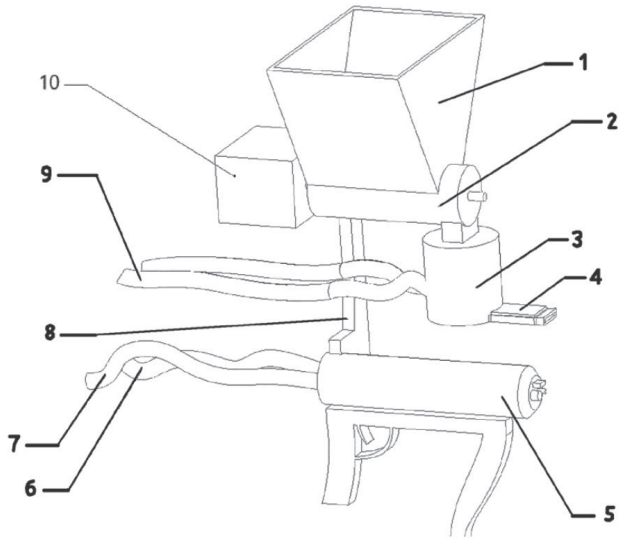


Zgł. nr 435216; B05B 7/00
ESYNERGA SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Jelenia Góra
Sierpowski K.J., Bielecki D.K., Kuberka B.P.

Urządzenie wspomagające do natrysku hydrodynamicznego kompozytu z podajnikiem śrubowym

Urządzenie ma pistolet natryskowy (5) rozłącznie z uchwytem mocującym (8), w którym zamocowany jest podajnik ślimakowy (2) połączony z zasobnikiem recyklatu (1) i jednocześnie kanałem doprowadzającym z komorą mieszania recyklatu ze sprężonym powietrzem (3) wyposażoną w dyszę wylotową strumienia powietrza i recyklatu (4), przy czym komora mieszania recyklatu ze sprężonym powietrzem (3) wyposażona jest w przewody pneumatyczne (9) doprowadzające sprężonym powietrzem, zaś pistolet natryskowy (5) wyposażony jest w wąż podający żywicę (6) oraz wąż podający (7) katalizator.

(3 zastrzeżenia)



Zgł. nr 435170; B82Y 30/00
POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI, Kraków; UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI, Kraków
Matras-Postołek K., Żaba A., Dąbczyński P.

Sposób otrzymywania i modyfikacji powierzchni nanodrutów siarczku cynku domieszkowanych manganem (ZnS:Mn)

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania i modyfikacji nanokryształów ZnS:Mn, gdzie nanokryształy otrzymywane są w syntezie w polu promieniowania mikrofalowego w wodnym roztworze etylenodiaminy, a prekursorami cynku, siarki i manganu są sześciowodny azotan cynku ($Zn(NO_3)_2$ [ ] $6H_2O$), tiomocznik ($(H_2N)_2C=S$) i czterowodny octan manganu ($Mn(CH_3COO)$ [ ] $4H_2O$) w stosunku molowym 1:3:0,01. Do modyfikacji powierzchni stosowany jest roztwór w chloroformie jednego z czterech związków: o-fenylenodiamina, 1-aminonaftalen, 2-nafatalenotiol lub kwas naftolowy w stosunku molowym do nanocząstek wynoszącym 3: 1.

(1 zastrzeżenie)

Zgł. nr 435173; B82Y 30/00
POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI, Kraków; UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI, Kraków
Matras-Postołek K., Sovinska S., Dąbczyński P., Rysz J.

Fotoaktywne warstwy polimerowe oraz sposób wytwarzania fotoaktywnych warstw polimerowych

Przedmiotem zgłoszenia są fotoaktywne warstwy polimerowe będące kompozytem polimeru przewodzącego typu polimeru PCDTBT, pochodną fulerenów PC70BM i jednowymiarowych (1D) nanokryształów (NCs) selenku cynku (ZnSe) oraz sposób wytwarzania fotoaktywnych warstw polimerowych charakteryzujący się tym, że przygotowuje się oddzielnie dwa roztwory, z których pierwszy to roztwór PC70BM w chlorobenzenie o stężeniu 15–25 mg/mL, a drugi to roztwór nanokryształów 1D ZnSe, a następnie odważa się do fiolki naważki polimeru PCDTBT oraz dodaje się roztwór PC70BM w takiej ilości, żeby stosunek masowy PCDTBT do PC70BM w każdej fiolce wynosił 1:3–1:5, do otrzymanego roztworu polimeru PCDTBT i PC70BM dodaje się przygotowany wcześniej roztwór nanokryształów ZnSe o modyfikowanej powierzchni dodekan-1-tiol lub benzen-1,2-diaminę w takiej ilości, żeby stężenie końcowe PCDTBT w roztworze wynosiło 3–5 mg/mL, a stosunek masowy [PCDTBT]:[PC70BM]:[ZNSe NCs] 1:3:0,5–1: 5:2.

(2 zastrzeżenia)

Zgł. nr 435169; B82Y 30/00
POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI, Kraków
Matras-Postołek K., Sovinska S.

Sposób wytwarzania jednowymiarowych heteronanokryształów selenku cynku i selenku srebra ($Ag_2Se/ZnSe$)

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania jednowymiarowych heteronanokryształow selenku cynku i selenku srebra ($Ag_2Se/ZnSe$), które otrzymuje się w jednoetapowej reakcji metodą gorącego wstrzyknięcia po wymieszaniu prekursorów w atmosferze gazu inertnego, który charakteryzuje się tym, że 0,60–1,20 mmol selenomocznika i 3,71–11,13 mmol oktadecyloaminy ogrzewa się do temp. 200–220°C przy ciągłym ich mieszaniu do uzyskania roztworu o ciemnoczerwonej barwie. Następnie po wychłodzeniu prekursora selenu do temp. 140–150°C i po utrzymaniu go w tej temp. przez 10–20 min, wstrzykuje się mieszaninę prekursorów cynku oraz srebra, zawierającą 0,60–1,20 mmol stearynianu cynku, 0,02–0,20 mmol azotanu srebra oraz 3,71–11,13 mmol oktadecy-

loaminy, które wcześniej ogrzewano do temp. 140–150°C przez 10–20 min, po czym prowadzi się reakcję syntezy eteronanokryształów przez 40–60 min w temp. 130–160°C przy ciągłym mieszaniu substratów w atmosferze argonu. Następnie dla oczyszczania heteronanokryształów mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temp. 30–50°C i dodaje się chloroform, a następnie metanol przy stosunku objętościowym chloroformu ($V_{chloroform}$) do metanolu ($V_{metanol}$) i do mieszaniny reakcyjnej ($V_{mieszanina\ reakcyjna}$) wynoszącym $V_{chloroform}$: $V_{metanol}$: $V_{mieszanina\ reakcyjna}$ = 12–20 : 12–20 : 1–30, a otrzymaną mieszaninę wiruje się raz w wirówce z szybkością 7000–10 000 rpm przez 10–20 min, po czym procedurę oczyszczenia heteronanokryształów powtarza się trzykrotnie.

(2 zastrzeżenia)

Zgł. nr 435136; C01B 32/182
UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU, Toruń
Kamedulski P., Łukaszewicz J.P.

Sposób otrzymywania grafenu zawierającego heteroatomy, zwłaszcza azotu, siarki lub boru

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób otrzymywania grafenu zawierającego heteroatomy, zwłaszcza azotu, siarki lub boru, polegający na naświetlaniu promieniowaniem γ materiału węglowego w obecności związków zawierających te heteroatomy, który charakteryzuje się tym, że w zamkniętym naczyniu umieszcza się matrycę węglową, zwłaszcza grafen, oraz związek chemiczny będący nośnikiem heteroatomów w postaci gazu lub cieczy i całość naświetla niskoenergetycznym promieniowaniem γ we wnętrzu urządzenia radiacyjnego przy szybkości dozowania promieniowania γ 19,3–21,0 Gy/h, a całkowitej dawce promieniowania 5,5–27,5 kGy przy czasie napromieniowania 300–1200 h, po czym uzyskany produkt płucze się wodą destylowaną lub alkoholem etylowym do uzyskania odcieku o pH 6–7, a następnie suszy w temp. 100–150°C przez 2–4 h.

(7 zastrzeżeń)

Zgł. nr 435270; B23K 26/352
WYSOKIŃSKI KAROL, Gdynia
Wysokiński K.

Metoda modyfikowania metali za pomocą lasera

Przedmiotem zgłoszenia jest metoda modyfikowania metali za pomocą lasera, która daje efekt znakowania bądź grawerowania, bądź cięcia. Polega ona na nałożeniu na powierzchnię metalu substancji będącej organicznym związkiem krzemu, co oznacza, że posiada ona przynajmniej jedno wiązanie krzem-węgiel lub też mieszaniny zawierającą taką substancję. Następnie powierzchnię metalu oświetla się laserem o mocy co najmniej 1 W, przy czym długość fali lasera mieści się w zakresie od podczerwieni, poprzez światło widzialne, do światła ultrafioletowego. Po działaniu światła lasera, w przypadku łagodnych warunków procesu, na powierzchni metalu powstaje ciemna warstwa, co określane jest jako znakowanie. Przy większej mocy lub dłuższym czasie naświetlania, lub większej liczbie naświetleń otrzymuje się grawerowanie. Przy jeszcze intensywniejszych parametrach procesu można przeciąć obiekt metalowy. Mieszanina z organicznym związkiem krzemu może zawierać także substancję absorbującą promieniowanie, substancję zwiększającą lepkość, spoiwo lub rozpuszczalnik.

(6 zastrzeżeń)

Zgł. nr 435144; C08L 95/00
BILKE PATRYK MIXBUD, Ruda Śląska
Bilke P.

Technologia produkcji mrozoodpornych taśm bitumicznych, zapewniających jednorodność materiałową połączeń technologicznych nawierzchni drogowych, odpowiednio do stosowanych asfaltów

Przedmiotem zgłoszenia jest technologia produkcji mrozoodpornych taśm bitumicznych, która charakteryzuje się tym, że taśma bitumiczna zawiera: 54–62% asfaltu, 1–4% oleju, korzystnie przepracowanego, 2–5% upłynniacza, 1–5% gumy, korzystnie granulowanej, 2–4% stabilizatora, 24–28% wypełniacza mineralnego. Korzystnie taśma bitumiczna zawiera 1–5% modyfikatora.

(2 zastrzeżenia)

Zgł. nr 435168; C09D 5/03
ATM LIGHTING SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Gdańsk
Pilch-Pitera B., Byczyński Ł., Wojturski J., Wojturska J., Czachor D., Wrona P.

Farba proszkowa

Przedmiotem wynalazku jest farba proszkowa, mająca zastosowanie do malowania elementów metalowych, a zwłaszcza opraw i detali opraw oświetleniowych przeznaczonych do zastosowań specjalnych. Nowa farba proszkowa zawiera m.in. modyfikatory, w tym modyfikator przewodzący, środek utwardzający, środek zwiększający rozlewność, środek ułatwiający odgazowanie i pigmenty. Farba proszkowa wg wynalazku wykazuje bardzo dobre właściwości fizykochemiczne, w szczególności właściwości antystatyczne, odporność na osadzanie się pyłu, hydrofobowe oraz odporność na zarysowania.

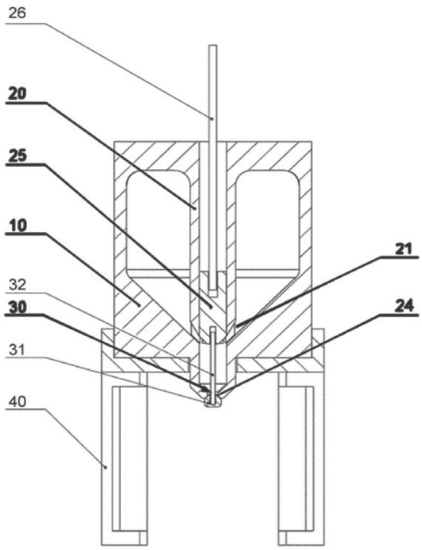
(2 zastrzeżenia)

Zgł. nr 435263; B05C 5/00
CENTRUM BADAŃ I ROZWOJU TECHNOLOGII DLA PRZEMYSŁU SPÓŁKA AKCYJNA, Warszawa
Putynkowski G., Woźny K., Sapeta G., Sobesto O.

Układ precyzyjnego dozowania substancji o podwyższonej lepkości

Układ precyzyjnego dozowania substancji o podwyższonej lepkości charakteryzuje się tym, że zawiera: zbiornik (10) na substancję przeznaczoną do dozowania, co najmniej jeden cylinder (20) połączony ze zbiornikiem (10), przy czym w ściance cylindra (20) znajduje się co najmniej jeden otwór (21) pomiędzy częścią górną a częścią dolną cylindra (20), przy czym otwór (21) zapewnia połączenie dla przepływu substancji pomiędzy przestrzenią wewnętrzną zbiornika (10) a przestrzenią wewnętrzną części dolnej cylindra (20), a ponadto w części dolnej cylindra (20) znajduje się otwór wylotowy (24) dla przepływu substancji na zewnątrz układu, tłok (25) ruchomy wewnątrz cylindra (20) w zakresie obejmującym część górną i część dolną cylindra (20), zawór (30) przy otworze wylotowym (24), zsynchronizowany z tłokiem (25) i ruchomy pomiędzy pozycją otwartą, gdy tłok (25) znajduje się w części dolnej cylindra (20) a pozycją zamkniętą, gdy tłok (25) znajduje się w części górnej cylindra.

(12 zastrzeżeń)



Zgł. nr 435130; C09D 5/32
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ IM. PROF. IGNACEGO MOŚCICKIEGO, Warszawa
Przybylski J., Kozakiewicz J., Sylwestrzak K., Sarna W., Trzaskowska J.

Ciekła kompozycja tworząca powłokę ekranującą pole elektromagnetyczne

Przedmiotem wynalazku jest ciekła kompozycja tworząca powłokę ekranującą pole elektromagnetyczne, zawierająca spoiwo, napełniacz oraz ciecz jonową, ewentualnie inne typowe dodatki stosowane w powłokach, która charakteryzuje się tym, że zawiera 30–70% mas. dyspersji wodnej lub roztworu w rozpuszczalniku organicznym spoiwa stanowiącego polimer błonotwórczy, oraz 30–70% mas. modyfikowanego cieczą jonową napełniacza o strukturze porowatej lub warstwowej, przy stosunku mas. cieczy jonowej do napełniacza wynoszącym 0,5:1–1,5:1, w której ciecz jonową stanowi związek o wzorze ogólnym X^+Y^- lub mieszanina związków o wzorze ogólnym X^+Y^-, gdzie X^+ oznacza kation alkiloamoniowy, alkilenoamoniowy, alkiloimidazoliowy, allilometyloimidazoliowy, alkilopirydyniowy, alkilopirolidyniowy, benzalkoniowy, alkilosulfoniowy, alkilofosfoniowy, alkilomorfoliniowy, a Y^- oznacza anion $CF_3SO_3^-$, PF_6^-, BF_4^-, $CH_3C_6H_4SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $B(C_2O_4)_2^-$, $BF_2(C_2O_4)^-$, $N(FSO_2)_2^-$, $(C_2H_5)_2PO_4^-$, $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$.

(21 zastrzeżeń)

Zgł. nr 435277; B01J 23/96
POLITECHNIKA ŁODZKA, Łódź
Żarczyński A., Anielak P., Szynkowska-Jóźwik M.I., Misztalski P., Rylski A., Zaborowski M., Misztalska J.

Sposób regeneracji ziarnistego katalizatora platynowego utleniania węgla organicznego, zwłaszcza stosowanego w automatycznych analizatorach do oznaczania zawartości ogólnego węgla organicznego w próbkach ciekłych i/lub stałych

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób regeneracji ziarnistego katalizatora platynowego utleniania węgla organicznego, zwłaszcza stosowanego w automatycznych analizatorach do oznaczania zawartości ogólnego węgla organicznego w próbkach ciekłych i/lub stałych, przy użyciu roztworu wodnego kwasu nieorganicznego, z wykorzystaniem operacji stosowanych przy wytwarzaniu katalizatora, takich jak impregnacja roztworem związku platyny, suszenie, kalcynacja i schłodzenie do temperatury pokojowej, charakteryzujący się tym, że katalizator przeznaczony do regeneracji usuwa się z analizatora, oddziela z niego podziarno o średnicy mniejszej niż 1,2 mm i po dokonaniu oceny ubytku w nim masy platyny, który winien być równy co najwyżej 50% masy platyny zawartej w świeżym katalizatorze przed jego użyciem w analizatorze oraz po dokonaniu oceny ilości ziaren tego katalizatora wykazujących uszkodzenia mechaniczne w postaci ubytku masy większej niż 1/5 masy ziarna prawidłowego, która winna być równa co najwyżej 25% całej ilości ziaren katalizatora, katalizator przeznaczony do regeneracji najpierw przemywa się kwasem solnym użytym w stosunku objętościowym do katalizatora równym 3:1, stosując łagodne mieszanie. Dalej ziarna katalizatora oddziela się od roztworu kwasu, przemywa wodą do uzyskania w przesączu pH > 4,3, suszy, schładza do temperatury pokojowej i oznacza zawartość platyny w tak oczyszczonym katalizatorze i jeśli zawartość platyny w regenerowanym katalizatorze jest równa co najmniej 50% zawartości platyny w świeżym katalizatorze przed użyciem go w analizatorze, regenerowany katalizator poddaje się działaniu roztworu wodnego kwasu sześciochloroplatynowego lub roztworu wodnego chlorku platyny(IV), zakwaszonych kwasem

solnym w wyniku impregnacji tym roztworem lub nasączania tym roztworem z równoczesnym odparowaniem wody, aż do osiągnięcia zawartości platyny w regenerowanym katalizatorze równej 1,0–1,5 masy platyny zawartej w świeżym katalizatorze przed jego użyciem w analizatorze. Zregenerowany katalizator suszy się w powietrzu, kalcynuje w temp. 700°C przez 1–5 h i schładza do temperatury pokojowej.

(4 zastrzeżenia)

Zgł. nr 435269; C07K 7/06
INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ POLSKIEJ AKADEMII NAUK, Warszawa
Cieślak M., Morawiak M., Krajewska-Staszewska O., Lipkowska Z.

Nanocząsteczkowe peptydowe dendrymery, sposób ich wytwarzania oraz ich zastosowania

Przedmiotem zgłoszenia są nanocząsteczkowe peptydowe dendrymery o ogólnej strukturze „bola", zawierające w swej budowie rozgałęzione peptydy zbudowane z aminokwasów lub ich pochodnych (zwane dendronami), połączone nowymi trwałymi chemicznie lub biodegradowalnymi łącznikami dendrony zbudowane z aminokwasów, sposób wytwarzania nanocząsteczkowych związków dendrymerycznych typu „bola" zawierających w swej budowie rozgałęzione peptydy zbudowane z aminokwasów lub ich pochodnych (zwanych dendronami), połączonych nowymi trwałymi chemicznie lub biodegradowalnymi łącznikami i sposób wytwarzania dendronów zbudowanych z aminokwasów oraz ich zastosowania jako związki o wysokich zdolnościach redukujących i zdolności do wyłapywania neutralnych i kationowych rodników, a także zdolności do tworzenia kompleksów z lekami onkologicznymi.

(12 zastrzeżeń)

Zgł. nr 435452; B29C 70/58
PRODUKCJA ARTYKUŁÓW Z TWORZYW SZTUCZNYCH APLEX SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ ZAKŁAD PRACY CHRONIONEJ, Bydgoszcz
Rytlewski P.

Sposób wytwarzania porowatych wyprasek kompozytów polimerowo-drzewnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania porowatych wyprasek kompozytów, który składa się z następujących po sobie etapów: (*i*) nasączania mączki drzewnej wodnym roztworem środka porotwórczego rozpuszczalnego w wodzie i degradującego w temp. do 200°C (porofor niskotemperaturowy) i środka porotwórczego rozpuszczalnego w wodzie i degradującego w temp. ponad 200°C (porofor wysokotemperaturowy), (*ii*) suszenia tak zmodyfikowanej mączki drzewnej, (*iii*) wytworzenia granulatu metodą wytłaczania polimerowego tworzywa termoplastycznego zmieszanego ze zmodyfikowaną mączką drzewną, przy czym temperatura przetwórstwa polimerowego tworzywa termoplastycznego tą techniką mieści się w zakresie 60–200°C, który obejmuje zakres degradacji termicznej poroforu niskotemperaturowego, (*iv*) wytworzenia z uzyskanego granulatu porowatej wypraski metodą wtryskiwania do formy w temperaturze przetwórstwa w zakresie 200–350°C odpowiadającej degradacji poroforu wysokotemperaturowego. Korzystnym poroforem niskotemperaturowym jest tri-sodu cytrynian dihydrat, a poroforem wysokotemperaturowym sacharoza.

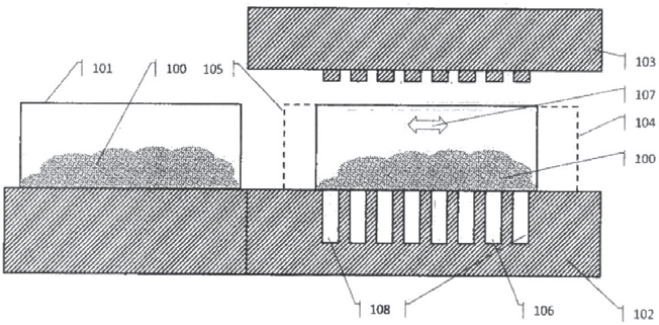
(6 zastrzeżeń)

Zgł. nr 435285; B28B 1/08
ZAPRZALSKA RENATA MARTEL, Poznań
Zaprzalska R.

Sposób napełniania formy do wibroprasowania prefabrykowanych wyrobów betonowych

Przedmiotem zgłoszenia przedstawionym na rysunku jest sposób napełniania formy do wibroprasowania prefabrykowanych wyrobów betonowych, który polega na tym, że ściany wózka podającego suchą masę betonową do formy wzbudzane są w drgania w zakresie częstotliwości ultradźwiękowych, a modulację podstawowej częstotliwości drgań i ich amplitudę dobiera się w taki sposób, aby w każdym miejscu amplituda drgań ścian wózka podającego suchą masę betonową była nie mniejsza niż 5 μm.

(4 zastrzeżenia)



Zgł. nr 439168; C08L 17/00
ZANKOWICZ WITALIJ KONROAD, Marki
Zankowicz W.

Sposób wytwarzania dodatku do mieszanek mineralno-asfaltowych na podstawie włókien syntetycznych z recyklingu zużytych opon oraz dodatek otrzymany w ten sposób

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania dodatku do mieszanek mineralno-asfaltowych stosowanych w budowie nawierzch-

ni drogowych charakteryzujący się tym, że włókna syntetyczne z recyklingu zużytych opon miesza się z włóknem celulozowym, po czym powstałą mieszankę włókien obrabia się wodnym roztworem niejonowego powierzchniowo czynnego środka, aglomeruje się i granuluje z dodatkiem wodnej dyspersji węgla technicznego. Przedmiotem zgłoszenia jest także dodatek otrzymany powyższym sposobem.

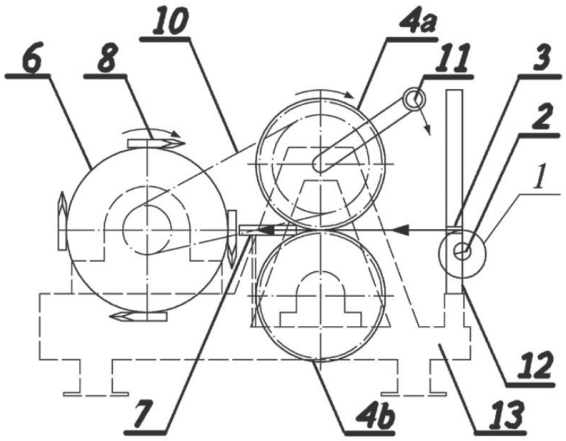
(19 zastrzeżeń)

Zgł. nr 435372; B29B 17/00
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa
Szpetulski J.

Urządzenie i sposób do przetwarzania butelek z tworzyw sztucznych

Przedmiotem zgłoszenia jest urządzenie i sposób do przetwarzania butelek z tworzyw sztucznych, do zastosowań w przetwórstwie surowców wtórnych, z przeznaczeniem do ponownego wykorzystania w przemyśle budowalnym, w szczególności jako zbrojenie rozproszone betonu. Urządzenie do przetwarzania butelek z tworzyw sztucznych charakteryzuje się tym, że posiada ramę (13) z zamocowanym na ramie (13) wspornikiem (12), wyposażonym od zewnątrz w kanały tnące (3) oraz podparcie, a od wewnątrz w klin styczny z ostrzem tnącym, przy czym wspornik (12) zaopatrzony jest w nieruchomy trzpień (2), nachylony do wspornika (12) pod kątem *α*, gdzie na ramie zamocowane są stycznie walce (4a, 4b) wyposażone w przekładnię zębatą, przy czym na osi górnego walca (4a) zamocowana jest korba (11), a walec górny (4a) połączony jest poprzez przekładnię łańcuchową (10) z tarczą (6) wyposażoną w co najmniej jeden nóż (8), przy czym pomiędzy walcami a tarczą (6) umieszczona jest prowadnica (7) umiejscowiona prostopadle względem osi obrotu walców oraz tarczy.

(8 zastrzeżeń)



Zgł. nr 435221; C09D 133/04
OPAKOFARB ZAKŁAD PRODUKCJI OPAKOWAŃ SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Włocławek
Mirkiewicz T., Klisowski P.L., Smoliński P.

Sposób przygotowania kompozycji lakierniczej z dodatkiem nanoditlenku krzemu i nanoditlenku glinu

Przedmiotem wynalazku jest sposób przygotowania kompozycji lakierniczej z dodatkiem nanoditlenku krzemu i nanoditlenku glinu, mający zastosowanie przy powlekaniu arkuszy blach metalowych wysokojakościowych opakowań. Sposób ten charakteryzuje się tym, że emalię poliestrową lub lakier na bazie modyfikowanego poliestru leżakuje się w temp. 15–23°C, korzystnie 18°C, przez 20–28 h, następnie dodaje się korzystnie co najwyżej 25-proc. dyspersję rozpuszczalnikową nanocząsteczek modyfikowanej powierzchniowo krzemionki oraz korzystnie co najwyżej 30-proc. dyspersję rozpuszczalnikową nanocząstek glinu poddanego obróbce powierzchniowej, mieszając stopniowo z prędkością ok. 500–1500 rpm aż do uzyskania ujednoliconego roztworu, korzystnie przez 20–30 min.

(3 zastrzeżenia)

Zgł. nr 435336; B01J 31/02
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice
Heba M., Stradomska D., Szymańska K., Jarzębski A., Kuźnik N.

Sposób otrzymywania heterogenicznych katalizatorów racemizacji

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób otrzymywania heterogenicznych katalizatorów racemizacji, który charakteryzuje się tym, że wstępnie ogrzaną do temp. 550°C mezoporowatą piankę krzemionkową ogrzewa się ponownie w temperaturze co najmniej 700°C, po czym dodaje się (trialkilosililo)alkiloaminę, a po wysuszeniu i ochłodzeniu dodaje się chlorek 4-(chlorometylo)-benzoilu, po czym tak przygotowane podłoże ogrzewa się z kompleksem chlorodikarbonyl(pentafenylocyklopentadienylo)ruten(II) w temperaturze co najmniej 110°C.

(2 zastrzeżenia)

Zgł. nr 435332; C01F 17/235
UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ, Lublin
Sienkiewicz A., Kierys A.

Sposób otrzymywania wysokoporowatego tlenku ceru

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wysokoporowatego tlenku ceru(IV), w postaci ziaren o wielkości minimalnych fragmentów mikrosfer nie mniejszej niż 0,04 mm i powierzchni właściwej powyżej 170 m^2/g, znajdującego szerokie zastosowanie w przemyśle, np. jako katalizator w procesach utleniania CO lub sa-

dzy, jako jeden z głównych składników/nośników ogniw paliwowych, czy też w reakcjach katalitycznego rozkładu wody na tlen i wodór. Sposób wg wynalazku przebiega w relatywnie niskiej temperaturze i stosunkowo krótkim czasie, a jedynymi produktami ubocznymi są para wodna oraz ditlenki węgla i azotu.

(3 zastrzeżenia)

Zgł. nr 435371; C04B 41/48
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław
Sadowski Ł., Kampa Ł.

Środek gruntujący do wykonywania posadzek epoksydowych oraz sposób jego otrzymywania

Przedmiotem zgłoszenia jest środek gruntujący do wykonywania posadzek epoksydowych zawierający żywicę epoksydową oraz utwardzacz, charakteryzujący się tym, że zawiera dodatek włókien polipropylenowych w ilości 0,5–1% mas. w stosunku do mieszaniny żywicy epoksydowej z utwardzaczem, przy czym włókna polipropylenowe zawierają w swoim składzie węgiel, tlen oraz potas, a średnica włókien wynosi +/-0,02–10%. Zgłoszenie obejmuje także sposób otrzymywania środka gruntującego do wykonywania posadzek epoksydowych zawierającego żywicę epoksydową oraz utwardzacz, charakteryzującego się tym, że żywicę epoksydową miesza się z włóknami polipropylenowymi, przy czym stosuje się 0,5–1% włókien w stosunku do mieszaniny żywicy z utwardzaczem, a średnica włókien wynosi +/-0,02–10%, a następnie po uzyskaniu jednolitej masy do mieszaniny dodaje się utwardzacz.

(4 zastrzeżenia)

Zgł. nr 435368; C25D 11/26
UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU, Toruń
Ehlert M., Piszczek P., Radtke A.

Sposób wytwarzania powłoki nanokompozytowej na powierzchni stopu tytanowego Ti6Al4V i powłoka wytworzona tym sposobem

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania nanokompozytowej powłoki na powierzchni stopu tytanowego Ti6Al4V złożonej z nanoporów ditlenku tytanu i tytanianu sodu, który charakteryzuje się tym, że powierzchnię ze stopu Ti6Al4V odtłuszcza się, używając łaźni ultradźwiękowej oraz acetonu cz.d.a., alkoholu etylowego cz.d.a. i wody destylowanej (10 min odtłuszczania w acetonie przy użyciu ultradźwięków, następnie 10 min odtłuszczania w alkoholu etylowym przy użyciu ultradźwięków i płukanie przez 10 min w wodzie destylowanej przy użyciu ultradźwięków), po czym przeprowadza się proces wytwarzania nanoporowatej powłoki ditlenku tytanu na powierzchni implantu ze stopu Ti6Al4V poprzez elektrochemiczne utlenianie powierzchni stopu w 0,3-proc. roztworze kwasu fluorowodorowego cz.d.a. jako elektrolitu, stosując układ elektrochemiczny, w którym katodę stanowi drut platynowy, a modyfikowany stop stanowi anodę, przy czym proces anodowego utleniania powierzchni stopu Ti6Al4V trwa 20 min przy napięciu 5 V, a następnie powierzchnia stopu jest płukana przy użyciu łaźni ultradźwiękowej w wodzie destylowanej z dodatkiem proszku tritlenku diglinu o rozmiarze ziaren rzędu 50 nm, a następnie płukana w acetonie i suszona w inkubatorze w temp. 396 K przez 1 h.

(5 zastrzeżeń)

Zgł. nr 435351; C09D 11/54
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa
Gadomska-Gajadhur A., Ruśkowski P., Wrzecionek M., Kolankowski K.

Atrament do druku 3D w technologii reaktywnego atramentu (RIP), sposób jego wytwarzania i utwardzania oraz jego zastosowanie

Przedmiotem wynalazku jest atrament do druku 3D w technologii reaktywnego atramentu RIP, sposób jego wytwarzania i utwardzania oraz jego zastosowanie, przy czym wydruk w technologii RIP może być realizowany poprzez zderzanie kropel lub drukowanie warstwa po warstwie, lub odlew w formie po uprzednim wymieszaniu atramentu i utwardzacza.

(18 zastrzeżeń)

Zgł. nr 435391; C08L 9/06
POLITECHNIKA ŁODZKA, Łódź
Smejda-Krzewicka A., Kobędza P., Strzelec K.

Sposób otrzymywania kompozytów elastomerowych z mieszaniny kauczuku chloroprenowego i kauczuku butadienowo-styrenowego, o polepszonych właściwościach mechanicznych i zwiększonej odporności na palenie

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób otrzymywania kompozytów elastomerowych z mieszaniny kauczuku chloroprenowego i kauczuku butadienowo-styrenowego, o polepszonych właściwościach mechanicznych i zwiększonej odporności na palenie, który polega na sporządzeniu mieszaniny kauczuku chloroprenowego z kauczukiem butadienowo-styrenowym, tlenkiem metalu w postaci tlenku srebra(I), zmiękczaczem oraz ewentualnie napełniaczem, a następnie ogrzewaniu tej mieszaniny w temp. 433 K w czasie wynikającym z oznaczeń wulkametrycznych. Jako napełniacz stosuje się korzystnie krzemionkę strącaną, kaolin lub talk, zaś jako zmiękczacz stosuje się korzystnie kwas stearynowy.

(3 zastrzeżenia)

Przygotowała mgr Anna Skurzewska

INFORMACJE DLA AUTORÓW

Redakcja przyjmuje do publikacji tylko prace oryginalne, niepublikowane wcześniej w innych czasopismach ani materiałach z konferencji (kongresów, sympozjów), chyba że publikacja jest zamawiana przez Redakcję. Artykuł przekazany do Redakcji nie może być ani opublikowany w całości lub części, ani równocześnie przekazany do opublikowania w innym czasopiśmie. Fakt nadesłania pracy do Redakcji uważa się za jednoznaczny z oświadczeniem Autora, że warunek ten jest spełniony. Z chwilą otrzymania artykułu przez Redakcję następuje przeniesienie praw autorskich na Wydawcę (Redakcję), która ma odtąd wyłączne prawo do korzystania z utworu, rozporządzania nim i zwielokrotniania dowolną techniką, w tym elektroniczną oraz rozpowszechniania. Bez zgody Wydawcy (Redakcji) artykuł nie może być reprodukowany w żadnej postaci ani tłumaczony. Za publikację prac naukowo-badawczych Wydawca nie płaci honorarium autorskiego. Druk publikacji naukowej związany jest z pewnymi kosztami, których ok. 50% musi ponieść instytucja Autora, bowiem przychody redakcji z tytułu prenumeraty i reklam drukowanych w naszym czasopiśmie pokrywają tylko ok. 50% kosztów. Koszt jednej strony w druku wynosi 300,00 zł netto. W uzasadnionych przypadkach Redakcja może dopuścić do nieodpłatnej publikacji artykułu. Warunkiem koniecznym jest oświadczenie o braku środków na pokrycie kosztów druku i/lub pozytywna ocena merytoryczna artykułu, potwierdzająca znaczenie przeprowadzonych badań i analiz oraz oryginalność materiału. Artykuły są drukowane zależnie od sytuacji ekonomicznej Redakcji.

Artykuł w języku polskim lub angielskim powinien być dostarczony do Redakcji w formie elektronicznej, jako załącznik do e-maila. Należy oczekiwać potwierdzenia jego otrzymania przez Redakcję (z podaniem numeru ewidencyjnego zarejestrowanego artykułu). W przypadku nie otrzymania przez Autora takiego potwierdzenia należy najpóźniej po 2 tygodniach skontaktować się z Redakcją w sprawie zgłaszanego artykułu. Wydruk artykułu w formacie A4 powinien mieć znormalizowaną liczbę wierszy i znaków w wierszu (32 wiersze po ok. 80 znaków w wierszu). Między wierszami należy zachować 1 interlinię, wielkość czcionki Times New Roman 13 punktów. Objętość artykułów naukowo-badawczych nie powinna przekraczać 12 tak znormalizowanych stron maszynopisu, a artykułów przeglądowych 20 stron włącznie z tabelami, rysunkami, wzorami i spisem literatury. Możliwy jest druk dłuższych publikacji, ale ich Autorzy muszą mieć świadomość, że oznaczać to będzie wyższe koszty druku. W tekście można zaznaczyć te elementy lub fragmenty, które należy szczególnie wyróżnić (kursywą, pogrubieniem lub kolorem). Przypisy uzupełniające i wyjaśniające tekst podstawowy powinny być napisane na dole strony, na której występują. Zaleca się umiar w stosowaniu przypisów. Tytuł artykułu należy podać w języku angielskim i polskim. Praca powinna zawierać streszczenie w języku angielskim i polskim. Streszczenie powinno być krótkim, trój- lub czterozdaniowym wyrażeniem najważniejszych myśli artykułu i podsumowaniem wyników pracy, napisanym w formie bezosobowej.

Wzory powinny być pisane bardzo czytelnie. Litery greckie należy opisać na marginesach (np. β – beta). Wyraźnie należy zróżnicować liczbę „0" i dużą literę „O". Szczególnie czytelny powinien być zapis potęg i indeksów. Wzory i równania (chemiczne, matematyczne, fizyczne) należy przygotować specjalnym edytorami (np. ChemWin, ISIS Draw 2.2) i zapisać w powszechnie używanym formacie graficznym (np. tiff, gif, jpg). We wzorach i w tekście należy stosować jednostki Międzynarodowego Układu Jednostek SI. Jednostki w tabelach i w opisach rysunków należy podać po przecinku, a nie w nawiasach.

Tytuł i śródtytuły powinny być możliwie krótkie, lapidarnie ujmujące treść artykułu lub rozdziału. Śródtytuły należy numerować, można też oznaczyć ich rodzaj na marginesie (np. I rzędu, II rzędu, III rzędu).

Tabele, podpisy pod rysunkami i rysunki, ilustracje (w wymienionej kolejności) powinny znajdować się poza tekstem, a na marginesie wydruku tekstu lub w jego treści powinny być zaznaczone proponowane miejsca ich włamania. Zaleca się zestawianie wyników pomiarów lub różnych właściwości w formie tabelarycznej. Tabele powinny być ponumerowane cyframi arabskimi. Tytuł tabeli w języku angielskim i polskim powinien znajdować się nad tabelą. Nie stosuje się skrótu „tab." ani w tytule, ani w tekście artykułu (jeśli w artykule jest tylko jedna tabela, to nie wpisuje się „1"). Tabele nie powinny być zbyt rozbudowane. Pożądane jest, aby mieściły się w szerokości szpalty lub kolumny druku (podstawa 8,5 cm lub 17,5 cm). W tabelach powinny być zaznaczone te rubryki, które należy wyróżnić za pomocą koloru.

Podpisy umieszczamy pod rysunkami. Wszystkie wykresy, rysunki i fotografie nazywa się rysunkami i numeruje kolejno (jeśli jest tylko 1 rysunek nie wpisuje się „1"), podając na każdym nazwisko Autora. Po skrócie Rys. należy wpisać numer rysunku lub fotografii, tytuł, a następnie stosowane na ilustracji oznaczenia. Jeśli oznaczenia zostały objaśnione w tekście, należy wpisać sformułowanie „oznaczenia objaśniono w tekście".

Rysunki powinny być optymalnie szczegółowe. W rysunkach należy unikać słów obcojęzycznych, zastępując je polskimi odpowiednikami. Opisy rysunków podawane przy osiach x, y powinny być wielką literą, a jednostka po przecinku (bez nawiasu kwadratowego), np. Masa, g.

Elementy rysunków powinny być opisane symbolami (wersaliki), a rozwinięcie oznaczeń symboli przeniesione do podpisu. Opisywanie rysunku pełnym tekstem jest dopuszczalne tylko wtedy, gdy ma to ważne uzasadnienie merytoryczne. Jest to uwarunkowane dążeniem redakcji, aby rysunek zmieścił się na jednej szpalcie lub w szerokości jednej kolumny (podstawa 8,5 cm lub 17,5 cm). Pożądane typy rysunków to: wykresy liniowe, słupkowe, blokowe. Rysunki powinny być dostarczone jako osobne pliki graficzne o wysokiej rozdzielczości w powszechnie akceptowanych formatach (np. tiff, gif, jpg, bmp). Nie powinny znajdować się w ramkach.

Przed LITERATURĄ można umieścić podziękowania, informacje o grantach, projektach lub stypendiach, w ramach których wykonano pracę, informacje o finansowaniu.

Literatura cytowana powinna być umieszczana na końcu artykułu, uporządkowana w kolejności cytowania w tekście i kolejno ponumerowana, numery cytowanych w spisie pozycji powinny znajdować się w nawiasie kwadratowym. W tekście numerację odnośników należy wpisywać także w nawiasach kwadratowych. Nie należy stosować tzw. automatycznego spisu literatury cytowanej. Literatura powinna zawierać podstawowe elementy opisu bibliograficznego wg podanych przykładów (1. książka, 2. czasopismo, 3. materiały konferencyjne, 4. praca doktorska, 5. materiały reklamowe firmy, 6. patent, 7. norma, 8. Dziennik Ustaw, 9. rozporządzenie, 10. dyrektywa, 11. adres internetowy):

[1] Luximon A.: Handbook of footwear design and manufacture. Woodhead Publishing, Cambridge (2013).
[2] Aizenshtein E.M.: Polyester fibres continue to dominate on the world textile raw materials balance sheet. Fibre Chemistry 41 (1) (2009) 1–8.
[3] Sajek A.K., Sajek A.: A title of an article published in conference proceedings. A Title of the Conference, locality, June 20th–24th (2004) 101–105.
[4] Brzozowski R.: Badanie selektywności kształtu w reakcjach syntezy diizopropylonaftalenów prowadzonych w obecności katalizatorów glinokrzemianowych. Praca doktorska. Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (2001).
[5] GRYFSKAN Sp. z o.o., Hajnówka, Prospekt firmowy.
[6] Zgł. pat. pol. P-344 539 (2000).
[7] PN-EN ISO 20344:2012. Personal protective equipment. Test methods for footwear.
[8] Dz.U. 2004, nr 19, poz. 177.
[9] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu. Dz.U. 2008, nr 119, poz. 765.
[10] Dyrektywa 2004/18/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie koordynacji procedur udzielania zamówień publicznych na roboty budowlane, dostawy i usługi. Dz.Urz. UE L 134, 114.
[11] http://www.spirulina.pl, dostęp 15 marca 2013 r.

DOI: 10.14314/polimery.2016.031.

Imię i nazwisko Autora lub Autorów (bez tytułów naukowych i zawodowych) należy umieścić na pierwszej stronie, pod tytułem. Gwiazdką (*) powinien być oznaczony Autor do korespondencji, którego e-mail musi znaleźć się pod afiliacjami Autorów. Przy nazwiskach Autorów powinny być umieszczone numery ORCID.

Plik z publikacją wzorcową jest dostępny na stronie internetowej czasopisma i.mat.polsl.pl.

Wszystkie zgłoszone do druku prace naukowo-badawcze i problemowo-przeglądowe (w tym także artykuły sponsorowane) poddawane są recenzji. Opinia Recenzenta jest przekazywana Autorowi do ustosunkowania się w terminie zazwyczaj nie dłuższym niż 1 miesiąc. Jeśli praca wymaga poprawek i/lub uzupełnień, to Autor musi wprowadzić je w czasie nie dłuższym niż 1 miesiąc. Niezwrócenie poprawionej pracy w tym terminie oznaczać będzie druk publikacji w późniejszym terminie. Redakcja zastrzega sobie prawo dokonywania poprawek językowych (stylistycznych) oraz skracania artykułów w przypadku występowania w nich powtórzeń i rozwlekłości.

Notatki informacyjne, recenzje, wywiady, sprawozdania i komentarze przygotowywane są w zasadzie wyłącznie na zamówienie Redakcji lub z inicjatywy Autorów po wstępnym (np. telefonicznym) uzgodnieniu tematyki, zakresu i objętości opracowania. Podobnie jak w przypadku artykułów naukowo-badawczych i problemowo-przeglądowych, prawa autorskie do publikacji zostają przeniesione na Wydawcę (Redakcję) po przekazaniu pracy do druku. Na każdy przedruk tych publikacji wymagana jest pisemna zgoda Redakcji.

W momencie dostarczenia artykułu do redakcji Autor (Autorzy) powinien dołączyć formularz zgłoszenia publikacji dostępny na stronie internetowej, w którym podane będą:

- imię i nazwisko, tytuł zawodowy i naukowy,
- nazwę i adres instytucji, w której praca została wykonana,
- numery telefonów i faksu, służbowy, komórka,
- adres poczty elektronicznej,
- adres do korespondencji,
- dane instytucji Autora do wystawienia faktury (oficjalna nazwa, oficjalny adres, numer NIP), w przypadku uczelni wyższej jest to zwykle adres jej rektoratu.

We wszystkich sprawach budzących wątpliwości prosimy o telefoniczny lub mailowy kontakt z naszą Redakcją: +48 663-311-933, i.materialowa@sigma-not.pl

MIĘDZYNARODOWE ENERGETYCZNE TARGI BIELSKIE

BIELSKO-BIAŁA INTERNATIONAL POWER INDUSTRY FAIR

13-15.09.2022

ENERGETAB®

Targi z rekomendacją Polskiej Izby Przemysłu Targowego

www.energetab.pl