

Bożena Łowkis

**Efekt elektretowy w dielektrykach polimerowych
w aspekcie wykorzystania w medycynie
i ochronie zdrowia**

Wrocław 2010



Bożena ŁOWKIS

Electret effect in polymer dielectrics
and its applicability to medicine
and health protection

Bożena Łowkis

**Efekt elektretowy
w dielektrykach polimerowych
w aspekcie wykorzystania
w medycynie i ochronie zdrowia**



Recenzenci

Janusz FLESZYŃSKI

Barbara FLORKOWSKA

Opracowanie redakcyjne i korekta

Hanna JUREK

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez pisemnej zgody wydawcy i właściciela praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2010

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

<http://www.oficwyd.pwr.wroc.pl>

e-mail: oficwyd@pwr.wroc.pl

ISSN 0324-945x

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 503/2010.

*polimer, dielektryk, elektret, filtr
przeciwpyłowy, elektretowy przetwornik
drgań, potencjał elektrokinetyczny,
atrombogenna powierzchnia*

Bożena ŁOWKIS*

EFEKT ELEKTRETOWY W DIELEKTRYKACH POLIMEROWYCH W ASPEKcie WYKORZYSTANIA W MEDYCYNIE I OCHRONIE ZDROWIA

Przedstawiono praktyczne zastosowania elektretów z ładunkiem implantowanym z zewnętrznego źródła, w medycynie i ochronie zdrowia. Omówiono podstawowe parametry uformowanych elektretów, a szczególnie średnie położenie ładunku elektrycznego i rozkład ładunku przestrzennego. Podano izotermiczne i nieizotermiczne metody szacowania czasu życia ładunku elektretu. Przeanalizowano wpływ parametrów procesu technologicznego, warunków elektryzacji i czynników środowiskowych na stabilność ładunku włókien filtracyjnych i jakość filtracji. Badania te zilustrowano mikrofotografiami powierzchni włókien filtracyjnych. Zaprezentowano konstrukcję elektretowego przetwornika drgań, charakteryzującego się dużą powierzchnią i wysoką czułością. Wprowadzono w złożoną problematykę roli ładunku elektrycznego w procesach zachodzących na granicy materiał protetyczny–tkanka płynna (krew). Do scharakteryzowania właściwości elektrycznych powierzchni materiału i interpretacji zjawisk zachodzących w roztworze wykorzystano potencjał elektrokinetyczny. Dokonano doboru praktycznych metod laboratoryjnych, pozwalających na ocenę *in vitro* materiałów. Ustalono, że poza znakiem i jednorodnością powierzchniowej gęstości ładunku elektrycznego, wyraźny wpływ na adhezję elementów morfotycznych krwi ma rozkład ładunku w objętości materiału. Uzyskane wyniki badań, uzupełnione o badania mikroskopowe, wskazały na nowe, istotne czynniki warunkujące proces zakrzepowy krwi.

* Instytut Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław; bozena.lowkis@pwr.wroc.pl

1. WSTĘP

Dielektryki polimerowe znajdują szerokie zastosowania w wielu dziedzinach, w tym w medycynie i ochronie zdrowia. Materiały należące do tej grupy charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi, akustycznymi i dielektrycznymi. Ważne ich cechy, takie jak zdolność polaryzowania się w polu elektrycznym oraz gromadzenia ładunku elektrycznego, stwarzają możliwość wytwarzania elektretów. Elektrety są interesującymi obiektami badań zarówno w ujęciu poznawczym, jak i praktycznych zastosowań. Wzrasta znaczenie elektretów jako materiałów do badań zjawisk transportu oraz gromadzenia ładunku elektrycznego. Równocześnie obserwuje się szybki rozwój praktycznych zastosowań elektretów.

Elektretem nazywamy dielektryk, który wytwarza w swoim otoczeniu zewnętrzne pole elektryczne. Teoretycznie pole to powinno być niezmiennie w czasie. W rzeczywistych elektretach zanika ono z upływem czasu. Źródłem pola w elektrecie są nagromadzone w nim ładunki elektryczne lub wytworzony w dielektryku i „zamrożony” stan polaryzacji. Obie te przyczyny mogą być formalnie wyrażone przez odpowiednie rozkłady ładunków elektrycznych. Rozsunięte w czasie polaryzacji ładunki własne dielektryku są określane jako ładunki związane. Oprócz tego w dielektryku mogą znajdować się wprowadzone z zewnątrz ładunki nadmiarowe. Źródłem pola mogą być wreszcie własne swobodne ładunki dielektryku, jeśli tylko ich wypadkowa gęstość w danym punkcie jest różna od zera. Ładunki dwóch ostatnich grup przyjęto nazywać ładunkami swobodnymi. Wypadkowy efektywny ładunek elektretu należy wobec tego traktować jako sumę ładunków swobodnych i ładunków związanych [75]. Oznacza to, że każdemu elektretowi można przypisać odpowiednie dwa rozkłady ładunków – objętościowy i powierzchniowy. Powstają tu jednak pewne nieoznaczoności związane ze wzajemnymi proporcjami ładunku objętościowego i powierzchniowego. Jeżeli znane jest tylko pole elektryczne na zewnątrz elektretu, bez szczegółowych danych dotyczących powierzchni elektretu oraz jego wnętrza, wówczas problem jest nieoznaczony. Można podać przecież nieskończenie wiele rozkładów ładunku powierzchniowego i przestrzennego prowadzących do tego samego rozkładu pola elektrycznego. Dla najczęściej spotykanych w technice elektretów w postaci płasko-równoległych płytek, każdy z rozkładów da się – pomijając efekty brzegowe – opisać za pomocą ładunków

powierzchniowych o gęstościach q_s z obu stron próbki. Gęstości te można uzyskać z pomiaru, który jednak nie jest w stanie przesądzić, czy mają one charakter wielkości zastępczych czy też odpowiadają fizycznie istniejącym ładunkom. Jest to nieoznaczoność I rodzaju. Można też wyobrazić sobie, że istnieje jeszcze nieoznaczoność II rodzaju. Zakładając bowiem, że brak jest ładunku objętościowego, a otrzymane z pomiarów ładunki powierzchniowe mają określone wartości, to i tak nie da się jeszcze rozstrzygnąć, czy q_s ma charakter ładunku swobodnego czy też jest formalnym wyrazem zamrożenia w dielektryku stanu polaryzacji $P(x, y, z)$.

Można zakładać, że w rzeczywistości o parametrach elektretu decydują trzy fizycznie realne źródła pola:

- nadmiarowe swobodne ładunki objętościowe z rozkładem $q_v(x, y, z)$,
- nadmiarowe swobodne ładunki powierzchniowe z rozkładem $q_s(x, y, z)$,
- zamrożony w dielektryku stan polaryzacji opisywany rozkładem $P(x, y, z)$.

Sens wprowadzenia tych trzech rodzajów źródeł wynika stąd, że zawdzięczają one swoje pochodzenie różnym mechanizmom fizycznym oraz że wyraźnie różny może być ich czas życia. Stąd też pojawiły się tendencje do rozróżniania natury ładunków w elektrecie i do prób świadomego jego kształtowania tak, aby móc uzyskać z góry zadane parametry, to znaczy odpowiednie pole elektryczne i dostatecznie długi wypadkowy czas życia ładunku elektretu. Najprostszy sposób identyfikowania rodzaju ładunków w elektrecie nawiązywał do rozróżnienia heteroładunków i homoładunków. Jest to możliwe tylko wtedy, gdy znane są warunki formowania elektretów i można znak powstałego zastępczego ładunku powierzchniowego porównywać ze znakiem ładunku na elektrodzie w czasie formowania. Można te pojęcia rozszerzyć i na ładunek wewnętrzny, którego znak porównuje się z kierunkiem elektrycznego pola formującego. Heteroładunki mają pochodzenie polaryzacyjne, natomiast homoładunki są związane z procesami wstrzykiwania ładunków nadmiarowych. W rzeczywistych elektretach istnieją zawsze oba typy ładunków jednocześnie i jeden z nich może nadawać swój charakter całej próbce, tak co do bezwzględnej wielkości, jak i co do wypadkowego czasu życia τ .

Możliwości zastosowania elektretów związane są z czasem życia ładunku elektrycznego. Trwałość ładunku współczesnych elektretów polimerowych jest niezwykle duża i osiąga wartości rzędu 10^3 – 10^5 lat. Oznacza to, że praktycznie ładunek elektretu nie ulega zmianie w okresie eksploatacji dowolnego urządzenia. W literaturze istnieje jednak dobrze udokumentowana zależność czasu życia elektretu od całkowitej gęstości ładunku [23, 187, 208, 213, 260].

Dla bardzo dużych gęstości ładunku elektrycznego czas jego zaniku wyraźnie maleje. Fakt ten stanowi naturalne ograniczenie wielkości natężenia pola wytwarzanego przez elektret. W praktyce jednak ograniczenie to nie odgrywa większej roli, gdyż wyraźne zmniejszenie trwałości ładunku obserwuje się dopiero dla bardzo dużych jego gęstości.

Najszerze zastosowanie praktyczne znalazły elektrety z folii polimerowych, w których zgromadzony został ładunek elektryczny implantowany z zewnętrznego źródła

[75]. W rozdziale 2 przedstawiono metodę napromieniowania monoenergetycznymi elektronami niecałkowicie penetrującymi folię. Zalety metody ładowania monoenergetycznymi elektronami, w ujęciu badawczym, polegają na tym, że w dielektryku można zgromadzić kontrolowane gęstości ładunku jednego znaku na głębokości ściśle określonej zasięgiem elektronów. Dla takich dobrze zdefiniowanych elektretów można następnie badać zmiany przestrzennego rozkładu tego ładunku oraz jego zanik w kontrolowanych warunkach. Ładunek ten jest na ogół zlokalizowany w folii polimerowej na pewnej głębokości, dlatego zaproponowano badanie średniego położenia ładunku w elektrecie. Omówiono też metodę wirtualnej elektrody do badania rozkładu ładunku przestrzennego w elektretach foliowych. Podstawą warsztatu pomiarowego jest urządzenie elektronowiązkowe. Główne elementy stanowiska pomiarowego to: blok roboczy i blok zasilająco-sterujący. Blok roboczy jest zespołem wykonawczym urządzenia. W jego skład wchodzi: kolumna elektronooptyczna, komora robocza oraz układ próżniowy. Wytwarzanie, formowanie, przyspieszanie i ogniskowanie wiązki elektronowej następuje w kolumnie elektronooptycznej. Aparatura elektronowiązkowa umożliwia formowanie elektretów oraz wyznaczanie średniego położenia ładunku elektrycznego i jego rozkładu w objętości materiału.

W ciągu prawie pięćdziesięciu lat, jakie upłynęły od odkrycia Eguchiego [39, 40], opisano wiele możliwości praktycznych zastosowań elektretów.

Znaczenie elektretów w konstrukcjach elektrostatycznych filtrów aerozolowych szybko wzrasta wraz z rosnącym skażeniem naturalnego środowiska, w czym dużą rolę odgrywa zanieczyszczenie atmosfery. Zbudowanie wydajnych, pyłowych filtrów powietrza o prostej konstrukcji i małym poborze energii stało się więc palącą potrzebą. Pyłowe filtry aerozolowe o dużej wydajności i małym spadku ciśnienia są ideałem, którego stale się poszukuje. Wydaje się, że filtry elektretowe są pod tym względem bliskie takiemu ideałowi i w najbliższej przyszłości mogą sprostać tym wymaganiom. Dziś filtry elektretowe produkowane są na dużą skalę, jednak wciąż poszukuje się nowych rozwiązań umożliwiających poprawę i tak już dużej efektywności zbierania pyłu. A to wszystko w trosce o ochronę zdrowia człowieka.

Z obszernym i złożonym zagadnieniem dotyczącym znaczenia elektretów w mechanizmie filtracji wiążą się wyniki badań własnych, przedstawione w rozdziale 3. Zweryfikowanie wskazanych elementów procesu technologicznego włóknin, w tym również warunków elektryzacji pod względem ich skuteczności w poprawie wskaźnika filtracji, stanowi przedmiot badań w tym zakresie. Właściwości filtracyjne włóknin elektretowych zależą od wielu czynników, z których bardzo istotnym jest wartość zgromadzonego ładunku. Wielkością charakteryzującą gęstość zgromadzonego ładunku jest napięcie zastępcze U_z , które można bezpośrednio zmierzyć za pomocą metody kompensacyjnej [192]. Termogram napięcia zastępczego, czyli pomiar napięcia zastępczego U_z podczas temperatury narastającej liniowo w funkcji czasu umożliwia uzyskanie informacji o stabilności ładunków zgromadzonych we włókninie elektretowej. Jest też podstawą do oszacowania czasu życia uformowanych elektretów. Stwier-

dzono, że stabilność ładunku włókien zależy głównie od jej przewodności elektrycznej oraz obecności defektów struktury i pułapek. Ładunki wstrzyknięte podczas procesu elektryzacji ulotem wysokiego napięcia są gromadzone głównie w pułapkach powierzchniowych włókien. Pułapki są głębokie w sensie energetycznym, więc przejścia ładunków do pasma przewodnictwa polimeru są mało prawdopodobne. Oznacza to, że ładunki są stabilne w funkcji czasu, czyli mocno spuławkowane w strukturze materiału. Wilgotność nie wpływa znacząco na głębokość pułapek. Stąd zmniejszanie się czasu życia włókien nie jest spowodowane strukturą pułapkową, lecz kompensacją ładunków przez cząsteczki wody. Zanik ładunku powierzchniowego jest proporcjonalny do wilgotności względnej. Zawarte w tej części pracy wnioski stanowią cenne wskazówki dla producentów włókien filtracyjnych.

W kolejnym rozdziale przedstawiono zastosowanie elektretów jako źródeł pola elektrycznego w mikrofonach pojemnościowych. Pierwsze przetworniki z grubym woskowym elektretem zaprojektowano kilka lat po odkryciu przez Eguchiego zjawiska trwałej polaryzacji [39, 40], jednak zasadniczy przełom w zastosowaniach elektretów w przetwornikach elektroakustycznych nastąpił dopiero w 1962 r., gdy Sessler i West [67] zaproponowali użycie metalizowanych folii polimerowych, spełniających równocześnie rolę membrany oraz źródła pola elektrycznego. Mikrofon elektretowy jest jednym z najprostszych urządzeń, w których stosuje się naładowany dielektryk. Stabilność parametrów mikrofonu elektretowego jest z reguły bardzo duża, nawet w ekstremalnych warunkach klimatycznych. Z innych jego zalet należy wymienić płaską charakterystykę częstotliwościową, małe zniekształcenia, dobrą odpowiedź na wzbudzenie impulsowe, brak wrażliwości na pole magnetyczne i prostotę wykonania. Istotną zaletą jest także bardzo mała wrażliwość na wibracje obudowy. Na podkreślenie zasługuje łatwość miniaturyzacji mikrofonów elektretowych.

Prace własne w tym zakresie obejmują badanie właściwości elektrostatycznych folii polimerowych stosowanych na membrany w mikrofonach elektretowych [146, 148, 176] oraz projekt i konstrukcję elektretowego przetwornika drgań w postaci „ceraty”, przystosowanego do przetwarzania i monitorowania wszelkich drgań mechanicznych, w tym także monitorowania funkcji biologicznych (np. praca serca, oddychanie) organizmów swobodnie ułożonych na przetwornikach [92]. Czułość takiego przetwornika determinuje gęstość ładunku powierzchniowego elektretu oraz możliwie mała wartość modułu sprężystości jednej z warstw [73, 92]. Łatwość konstrukcji przetworników o dużej powierzchni oraz o nieregularnych kształtach stwarza możliwość budowy urządzeń medycznych, które można wręcz sprzęgać z żywym organizmem.

Istnieją jeszcze inne, trudne do wyjaśnienia właściwości elektretów. Należy do nich właściwość stymulacji wzrostu tkanki kostnej, która może odegrać ważną rolę w leczeniu skomplikowanych złamań. Niezwykłym efektem, badanym z pewnymi sukcesami, jest wpływ ładunku elektrycznego na przebieg procesu zakrzepowego krwi. Stosując elektrety, zmniejsza się niebezpieczeństwo powstania zakrzepów krwi po implantacjach tkanek.

Znaczenie ładunku elektrycznego w zjawiskach na granicy materiał protetyczny–tkanka płynna (krew) nie jest wystarczająco dobrze znane i jest przedmiotem zainteresowania badaczy zarówno w kraju, jak i za granicą. Znaczenie tej tematyki rośnie wraz z rozwojem współczesnej wiedzy i nauki o biomateriałach i mimo niewątpliwych dotychczasowych osiągnięć wciąż poszukuje się materiałów biozgodnych. Obecnie główny kierunek prowadzonych na świecie prac, to badania mające na celu wszechstronne poznanie przyczyn tworzenia się zakrzepów na powierzchniach stykających się z przepływającą krwią i opracowanie sposobów zapobiegania im. Do chwili obecnej nie zostały ustalone prawa rządzące zachowaniem się biomateriału w kontakcie z tkankami organizmu, a zgodność biologiczna u ludzi jest, jak dotychczas, osiągalna tylko częściowo.

W sposób niezwykle silny współczesny rozwój medycyny związany jest z postępem nauk chemicznych oraz inżynierii materiałowej. Ta dziedzina nauki i techniki ma wpływ nie tylko na nowe leki czy materiały opatrunkowe, ale przede wszystkim na materiały, które można z powodzeniem implantować w różne miejsca organizmu pacjenta, materiały inteligentnie oddziałujące ze skomplikowanym, żywym środowiskiem oraz na elementy urządzeń i protez stosowanych przez długi czas w organizmie pacjenta. Razem z medyczno-technicznymi problemami, związanymi z konstrukcją implantatów, przed badaczami postawione zostało zadanie otrzymania takiego biomateriału, którego powierzchnia swoimi właściwościami fizykochemicznymi i elektrycznymi imitowałaby naturalne naczynie krwionośne i miałaby optymalną biozgodność.

Jakkolwiek dysponujemy już tworzywami sztucznymi, które są zadowalająco tolerowane przez stałe tkanki ustroju, nie udało się do tej pory wyprodukować materiału całkowicie obojętnego wobec podstawowej tkanki płynnej, jaką jest krew.

W Polsce problematykę badania i zastosowania biomateriałów, stanowiącą odrębną dziedzinę inżynierii biomedycznej, podjęto dość wcześnie, bo już na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych XX wieku. Inicjatorem tej tematyki był prof. Henryk Kuś w Zakładzie Chirurgii Doświadczalnej i Badania Biomateriałów Katedry Chirurgii Urazowej Akademii Medycznej we Wrocławiu. Była to działalność prekursorska, a pewne idee z tamtego okresu są dopiero dzisiaj rozwijane i doceniane.

Wyniki ówczesnych badań przedstawiono na dwóch międzynarodowych konferencjach, zorganizowanych pod przewodnictwem prof. H. Kusia w Polsce; w 1969 roku w Warszawie na temat zastosowań tworzyw sztucznych w medycynie oraz w 1988 roku, również w Warszawie, na temat polimerów w medycynie.

Wagę tej problematyki dostrzegła w 1972 r. Polska Akademia Nauk, powołując przy Wydziale IV Nauk Technicznych Komitet Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej PAN, którego organizatorem był prof. Maciej Nałęcz. Profesor Maciej Nałęcz, w 1975 r., zorganizował Instytut Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej PAN, który rozpoczął koordynowanie prac badawczych prowadzonych w omawianej dziedzinie w kraju.

Bliższe poznanie działania procesów biologicznych inspirowane zawsze przedstawicieli nauk ścisłych. Przenoszenie osiągnięć nauk ścisłych do nauk biologicznych i medycznych umożliwia z kolei ściślejszy opis funkcjonowania systemów biologicznych oraz rozwój nowych metod ich badania.

Pod koniec lat siedemdziesiątych XX wieku zespół kierowany przez prof. Ludwika Badiana w Instytucie Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej podjął współpracę z zespołem prof. Henryka Kusia z Zakładu Chirurgii Doświadczalnej i Badania Biomateriałów Katedry Chirurgii Urazowej Akademii Medycznej we Wrocławiu. Dotyczyła ona prac podstawowych nad wytwarzaniem, badaniem i zastosowaniem biomateriałów w implantologii. Uznano, że tematyka ta jest perspektywiczna, ma duże znaczenie dla medycyny i chirurgii i może być uzupełniana o przedkliniczne badania biologiczne. Tematyka ta jest nadal bardzo aktualna. Mimo wieloletnich wysiłków, medycyna nie dysponuje zadowalająco biogodnymi materiałami. Nadal poszukuje się nowych materiałów i doskonali procesy technologiczne w celu zwiększenia tolerancji tkanek wobec wszczepu, jak również zmniejszenia aktywności wszczepu wobec tkanek.

Podstawą włączenia się autorki tej monografii do interdyscyplinarnej tematyki, dotyczącej wykorzystania elektretowych materiałów polimerowych w medycynie, były zdobyte wcześniej doświadczenia w zakresie wytwarzania elektretów i badania elektrostatycznych właściwości jednorodnych dielektryków stałych [95, 134, 136, 138, 146, 147, 148, 176], a także prace nad oceną właściwości dielektrycznych materiałów niejednorodnych [179].

W rozdziale 5 przedstawiono obecny stan wiedzy w zakresie materiałów biomedycznych, przeznaczonych do kontaktu z krwią oraz czynniki inicjujące i regulujące proces zakrzepowy i reakcje zachodzące na powierzchni biomateriału, prowadzące do powikłań zakrzepowo-zatorowych. W dziedzinie implantacji sztucznych naczyń krwionośnych oczekuje się wciąż na wielki postęp w rozwoju materiałów biogodnych. W literaturze spotyka się różne określenia dla biogodnych materiałów o właściwościach umożliwiających ich stosowanie w kontakcie z krwią: niekiedy mówi się o materiałach nietrombogenicznych (atrombogenicznych), gdzie indziej zaś określa się je jako materiały antytrombogenne. Aktualnie dostępne zastawki serca, sztuczne naczynia krwionośne i cewniki skłonne są do tworzenia zakrzepów. Zagadnieniem najtrudniejszym i dotychczas nierozwiązanym jest proces wykrzepiania krwi na powierzchni materiałów obcych. Obecnie brak jest adekwatnej teorii dla wytłumaczenia tego zjawiska.

Poprawę atrombogeniczności materiału próbuje się osiągnąć przez modyfikację metodami chemicznymi, biologicznymi lub elektrycznymi jego powierzchni (rozdz. 6). Modyfikacja umożliwia w zasadniczy sposób zmienić właściwości fizykochemiczne warstwy przypowierzchniowej materiału, które odgrywają istotną rolę w złożonym mechanizmie prowadzącym do poprawy zgodności materiału z krwią. Poza tym powierzchniowa modyfikacja może być dokonywana po uformowaniu wszczepu, co jest kolejną ważną zaletą tej metody.

Tak jak przedstawiono w podrozdziale 5.2, dotychczas nie wyjaśniono jednoznacznie, co warunkuje nietrombogeniczne właściwości naturalnego, prawidłowego naczynia krwionośnego, stwierdzono jednak, że powierzchnia śródbłónka naturalnego naczynia krwionośnego zbudowana jest w dużej części z mukopolisacharydów, które charakteryzują się ujemnym ładunkiem elektrostatycznym. Upostaciowane elementy krwi (erytrocyty, leukocyty i płytki krwi) są również nosicielami ujemnego ładunku elektrostatycznego, co w dużym stopniu wpływa na brak ich adhezji do powierzchni wewnętrznej naczynia krwionośnego.

Zakładając, że najlepszym wzorcem jest prawidłowe naczynie krwionośne, przyjęto w pracy, że powierzchnia materiału przeznaczonego do kontaktu z krwią powinna być nosicielem ujemnego ładunku elektrostatycznego. Uznając znaczenie ładunku elektrycznego w procesie tworzenia zakrzepów, autorka założyła, że istotną rolę ma do spełnienia efekt elektretowy [75, 206].

W pracach zmierzających do uzyskania atrombogenicznych materiałów niezwykle cenna jest możliwość szybkiego przetestowania opracowanych materiałów i eliminacja tych, które nie spełniają podstawowych wymogów stawianych materiałom o właściwościach atrombogenicznych.

Dokonano doboru praktycznych metod laboratoryjnych umożliwiających ocenę *in vitro* materiałów. Wytypowane metody badań ułatwiają, zdaniem autorki, obiektywną, wstępną ocenę materiału pod względem jego właściwości atrombogenicznych i można je uznać za skuteczne narzędzie do wstępnej oceny materiałów przewidzianych do kontaktu z krwią. Mogą też znaleźć zastosowanie podczas produkcji wszczepów oraz aparatury medycznej. Wykonane liczne badania zachowania się elektretów z folii polimerowych w kontakcie z krwią wskazują (rozdz. 7), że proces krzepnięcia krwi i właściwości funkcjonalne płytek krwi zdecydowanie zależą od znaku ładunku elektrycznego. Ogólnie ładunek dodatni przyspiesza powstawanie skrzepu, a ujemny – utrudnia. Nie jest to jednak prosta relacja typu, że im większy ładunek dodatni, tym skrzep powstaje łatwiej i jest bardziej wykształcony. Uzyskane wyniki badań w tym zakresie, wskazują na nowe, istotne czynniki warunkujące proces zakrzepowy. Nie wyjaśniona jest też rola ładunku przestrzennego. Zrozumienie zjawisk związanych z akumulacją ładunku w dielektrykach i jego wpływem na adhezję elementów morfotycznych krwi jest wciąż sprawą otwartą i wymaga zarówno prac teoretycznych, jak i eksperymentalnych. Próbę zmierzenia się z tym zagadnieniem przedstawiono w rozdziale 8.

Profesor Henryk Kuś, w recenzji pionierskiej pracy badawczej na temat *Elektrety protez biomedycznych* wykonanej w IPEiE Politechniki Wrocławskiej napisał między innymi: „Instytut Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej podjął – pod kierunkiem prof. Ludwika Badiana – pierwsze w Polsce i w krajach Europy Środkowej prace podstawowe nad wytwarzaniem i znaczeniem elektretów w nauce o biomateriałach i implantologii. Badania te mają duże znaczenie dla medycyny i chirurgii”. A w dalszej części recenzji: „Dotychczasowe wspólne badania i projekty dalszych badań zyskały duże uznanie Polskiej Akademii Nauk jako twórcze

dla medycyny i inicjujące nowe dziedziny nauki oraz wiedzy. Szczególnie wysokie uznanie badania te uzyskały w recenzjach Instytutu Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej Wydziału IV PAN i w osobistej ocenie prof. Macieja Nałęcza”.

Kierunki badań i rozwoju protez naczyniowych z tworzyw sztucznych przedstawiono w rozdziale 10. Dokonany przegląd literatury wskazuje [161, 223], że ciągle brak jest idealnej protezy naczyniowej.

Wieloletnie badania nad genezą powstawania zakrzepów wykazały, że zjawisko to ma charakter elektrochemiczny i jest zależne od ładunku elektrycznego komórek krwi oraz ściany naczynia krwionośnego [227]. Warstwa graniczna pomiędzy fazą stałą (proteza) a ciekłą (krew) ma złożoną strukturę fizykochemiczną. Struktura ta determinuje zjawiska elektrokinetyczne zachodzące w obrębie cieczy. Szczególnie dotyczy to sytuacji, w której krew przemieszcza się względem protezy. Interpretacja fizykochemiczna zjawisk elektrokinetycznych oparta jest na koncepcji budowy podwójnej warstwy elektrycznej (PWE) na granicy faz (rozdz. 9) [102, 104, 263, 266]. Potencjał elektryczny w płaszczyźnie poślizgu, tj. w płaszczyźnie, gdzie zachodzi względny ruch faz (cieczy względem ciała stałego), nazywamy potencjałem elektrokinetycznym lub potencjałem zeta – ζ . Potencjał ten decyduje o zjawiskach powierzchniowych zachodzących na granicy faz, co jest szczególnie ważne dla układu wszczep–krew. Przepływ krwi względem fazy stałej (proteza) powoduje wyrwanie nośników ładunku z warstwy podwójnej oraz ich przemieszczanie wraz ze strumieniem cieczy. Następuje ruch ładunku jednego rodzaju względem ładunku o przeciwnym znaku. W obszarze warstwy podwójnej występuje adsorpcja jonów jednego znaku. Jaki rodzaj jonów będzie adsorbowany zależy od materiału, z którego zbudowana jest faza stała.

Jakościową i ilościową ocenę wpływu ładunku elektrycznego na adhezję elementów morfotycznych krwi do powierzchni protez naczyń krwionośnych przedstawiono w rozdziale 11. Stwierdzono, że metoda elektrycznej modyfikacji materiału, zaproponowana dla materiałów ciągłych (folia polimerowa), może być z powodzeniem stosowana dla struktur nieciągłych, jakimi są protezy naczyń krwionośnych. Na żadnej z obserwowanych powierzchni elektretów nie utworzyły się agregaty płytek krwi. Liczba krwinek płytkowych zaadherowanych do protezy–elektretu jest zdecydowanie mniejsza niż do powierzchni protezy nienaelektryzowanej, co potwierdziły badania ilościowe. Ładunek elektryczny ma też korzystny wpływ na parametry układu krzepnięcia krwi, zmniejsza również poziom adsorpcji białka całkowitego do protezy–elektretu. Badania wpływu ładunku elektrycznego na adhezję krwinek płytkowych i parametry odpowiedzialne za proces krzepnięcia krwi uzupełniono o pomiary potencjału elektrokinetycznego ζ na granicach międzyfazowych: proteza nieelektryzowana–roztwór o różnym pH, proteza nieelektryzowana–krew, proteza elektryzowana–roztwór o różnym pH, proteza elektryzowana–krew. Potencjał zeta reaguje na właściwości powierzchniowe materiału protetycznego; jego zwilżalność, stan elektryczny i może być czułym wskaźnikiem stanu powierzchni

protezy, wskazującym na jej przeznaczenie dla poszczególnych osobników. Z przedstawionych badań *in vitro* jednoznacznie wynika, że zaproponowany sposób modyfikacji dzianych poliestrowych protez naczyniowych znacząco poprawia ich właściwości użytkowe.

Wyniki pomiarów poddano obróbce statystycznej, szacując przedział ufności dla wartości oczekiwanej średniego położenia ładunku na poziomie ufności 0,95 i przyjmując, że wartość oczekiwana średniego położenia ładunku jest zmienną losową o rozkładzie normalnym.

Elektrety znalazły zastosowanie w różnych dziedzinach działalności człowieka. W niniejszej pracy przedstawiono badania zmierzające do wykorzystania efektu elektretowego w medycynie i ochronie zdrowia. Badania te łączy jeden, wspólny cel – ochrona zdrowia i życia człowieka.

2. WYTWARZANIE I BADANIE ELEKTRETÓW

2.1. WPROWADZENIE

Efekt elektretowy jest wynikiem zdolności dielektryków do polaryzacji i elektryzacji, wskutek czego ich stan elektryczny, którego miarą jest całkowity ładunek lub moment elektryczny, jest różny od zera.

Ładunkami elektretu mogą być ładunki swobodne lub polaryzacyjne. Ładunkami swobodnymi są ładunki dodatnie i ujemne pułapkowane na powierzchni lub w objętości dielektryka. Ładunki polaryzacyjne to zorientowane i zamrożone dipole lub ładunki swobodne przesunięte w zakresie struktur molekularnych lub domenowych (polaryzacja Maxwella–Wagnera). Oprócz ładunków własnych (heteroładunki) dielektryk może mieć również ładunki wstrzyknięte z zewnątrz (homoładunki). Homoładunkowe rozkłady powstają między innymi na skutek oddziaływania ulotu wysokiego napięcia czy wiązki monoenergetycznych elektronów.

Historycznie, pierwszymi wytworzonymi elektretami były elektrety Eguchiego [39, 40], w których trwała polaryzacja była związana z polaryzacją dipolową oraz z ładunkami wstrzykniętymi w czasie polaryzowania z przestrzeni pomiędzy dielektrykiem a elektrodą. Elektrety te wytwarzano przez polaryzowanie dielektryków w temperaturze wyższej od temperatury pokojowej, stąd późniejsza ich nazwa termoelektrety. Wadą tych elektretów jest niejednorodność rozkładu ładunku elektrycznego wynikająca z istnienia, w warunkach rzeczywistych, szczeliny powietrznej między elektrodą a dielektrykiem.

Najszerze zastosowanie praktyczne znalazły elektrety z folii polimerowych, w których zgromadzony został ładunek elektryczny implantowany z zewnątrz. Ładunek ten jest na ogół zlokalizowany w folii polimerowej na pewnej głębokości. Może on zostać wprowadzony napromieniowaniem monoenergetycznymi elektronami niecałkowicie penetrującymi folię [75, 206, 207, 211, 212, 217] lub za pomocą wyładowania ulotowego [23, 75, 169, 172, 187, 208, 210, 260], czy procesów przebiegowych w warstwie powietrza pomiędzy elektrodą a dielektrykiem [213]. Ładunek elektryczny można również zgromadzić, wykorzystując kontakt niezwilżającej cieczy przewodzącej

z powierzchnią folii w zewnętrznie przyłożonym polu elektrycznym [25, 26, 27]. Zwykle nowoczesne elektrety mają kształt cienkich folii i dlatego rozpatruje się rozkłady ładunków wzdłuż grubości folii, zakładając, że w płaszczyznach prostopadłych do grubości ten rozkład jest równomierny.

W pracy do wytwarzania elektretów stosowano trzy spośród wymienionych metod. Metodę elektronowiązkową, ponieważ pozwala otrzymać dobrze zdefiniowane elektrety o zadowalającej powtarzalności rozkładu ładunków w objętości materiału. Metodę ulotową, ze względu na prosty proces technologiczny, który umożliwia stosowanie jej do wytwarzania elektretów na skalę przemysłową oraz metodę cieczową, pozwalającą na otrzymanie stabilnych elektretów o dużej gęstości powierzchniowej ładunku.

W rozdziale 2.2 szczegółowo przedstawiono metodę ładowania wiązką niskoenergetycznych elektronów w próżni. Metoda ta umożliwia nie tylko formowanie stabilnych elektretów, ale także otrzymanie szczegółowych informacji o przestrzennym rozkładzie wprowadzonego ładunku. Dwie pozostałe metody omówiono w kolejnych częściach pracy.

2.2. ELEKTRETY WYTWARZANE METODĄ ŁADOWANIA WIAZKĄ NISKOENERGETYCZNYCH ELEKTRONÓW

Napromieniowanie folii wiązką monoenergetycznych elektronów jest najprostszą, ze względu na zasadę, metodą wytwarzania elektretów foliowych o ładunku implantowanym z zewnętrznego źródła [75, 206, 207]. Pomimo że metoda ta jest technologicznie trudna, znalazła ona szerokie zastosowanie w badaniach wytwarzania ładunku oraz jego reorganizacji podczas starzenia elektretów. Zalety metody ładowania monoenergetycznymi elektronami w ujęciu badawczym polegają na tym, że w dielektryku można zgromadzić ładunek jednego znaku, o kontrolowanej gęstości, na głębokości ściśle określonej zasięgiem elektronów. Dla takich dobrze zdefiniowanych elektretów można następnie badać procesy zmiany przestrzennego rozkładu tego ładunku oraz jego zanik w kontrolowanych warunkach. Metoda ta jest stosowana do wytwarzania elektretów foliowych, które można uformować z folii niemetalizowanej i metalizowanej jednostronnie lub dwustronnie. Podczas ładowania folia umieszczona jest w próżni (ciśnienie rzędu 10^{-4} Pa) i napromieniowywana wiązką monoenergetycznych elektronów o energii w granicach 5–50 keV. W celu zapewnienia jednorodności napromieniowania powierzchni stosuje się szybkie odchylenie wiązki w dwóch prostopadłych kierunkach (skanowanie). W eksperymentach stosuje się na ogół gęstości prądu wiązki elektronowej rzędu 10^{-4} A/m², a czas napromieniowania wynosi od kilku do kilkudziesięciu sekund [64, 66, 67, 201, 203, 211, 212,

256]. W dielektryku można zgromadzić ładunek elektryczny tylko wówczas, gdy maksymalny zasięg wiązki elektronów jest mniejszy od grubości dielektryka.

Elektrony w materiale tracą swoją energię głównie na wzbudzenie i jonizację atomów ośrodka, na promieniowanie hamowania, które powstaje w wyniku oddziaływania elektronów z kulombowskim polem jąder atomowych oraz na bezpośrednie zderzenia z atomami sieci. Całkowita strata energii elektronów przypadająca na jednostkę drogi w materiale (dW/dx) jest więc sumą strat energii na wzbudzenie i jonizację – $(dW/dx)_{\text{jon}}$, na promieniowanie hamowania – $(dW/dx)_{\text{rad}}$ oraz na zderzenia z atomami – $(dW/dx)_{\text{zderz}}$ [75]:

$$-\left(\frac{dW}{dx}\right) = \left[-\left(\frac{dW}{dx}\right)_{\text{jon}}\right] + \left[-\left(\frac{dW}{dx}\right)_{\text{rad}}\right] + \left[-\left(\frac{dW}{dx}\right)_{\text{zderz}}\right] \quad (2.1)$$

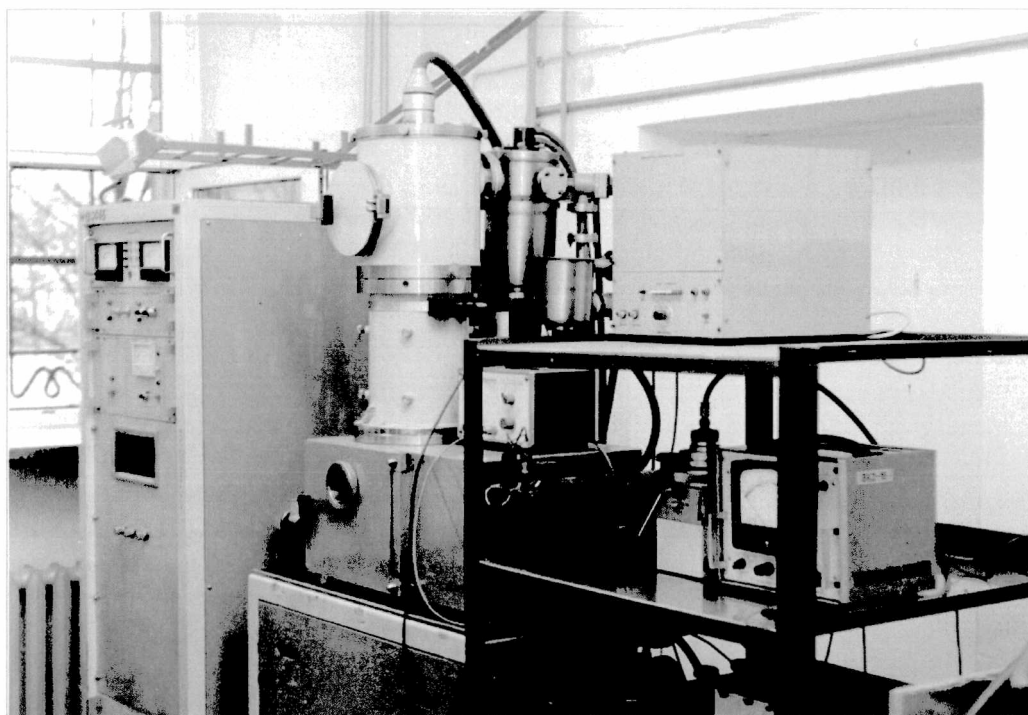
W zakresie małych energii elektronów decydującą rolę odgrywają straty na wzbudzenie i jonizację. Grubość warstwy materiału, dla którego natężenie wiązki elektronów maleje do zera, nazywa się maksymalnym zasięgiem elektronów. Często stosuje się również wartość zwaną zasięgiem ekstrapolowanym, która różni się bardzo nieznacznie od zasięgu maksymalnego dla elektronów. Zasięg elektronów jest oczywiście mniejszy od rzeczywistej drogi elektronów w materiale i różnica ta jest szczególnie wyraźna dla elektronów powolnych, o energiach mniejszych niż 100 keV.

Zasięg monoenergetycznych elektronów w danym materiale jest ściśle określony ich energią. Zależności zasięg–energia wyznacza się w sposób doświadczalny. W pracy [67] przedstawiono taką zależność dla polifluoroetylenopropylenu (FEP). Zasięg ten różni się od średniego położenia ładunku zgromadzonego w dielektryku metodą napromieniowania elektronami niecałkowicie penetrującymi próbkę. Średnie położenie ładunku jest większe od zasięgu elektronów. Wynika to z tego, że pole elektryczne w elektrecie przesuwaa ładunek w głąb materiału.

Otrzymanie szczegółowych informacji o przestrzennym rozkładzie ładunku w elektretach, a szczególnie w elektretach foliowych, jest doświadczalnie zadaniem trudnym, co szczegółowo uzasadnione zostało w pracy Motyla [174]. Dlatego też zaproponowano wprowadzenie pojęcia średniego położenia ładunku w elektrecie [68]. Niezależnie od formalnej definicji należy stwierdzić, że pojęcie to ma wyraźnie określony sens fizyczny tylko wówczas, gdy większa część ładunku elektretu jest zlokalizowana w cienkiej warstwie o dobrze określonej odległości od powierzchni dielektryka. W rzeczywistości sytuacja taka występuje stosunkowo często, a w przypadku elektretów wytwarzanych za pomocą wiązki elektronów, przestrzenny rozkład ładunku szczególnie dobrze spełnia podane wymagania.

Średnie położenie ładunku w elektrecie jest parametrem bardzo użytecznym. Umożliwia ono na podstawie stosunkowo prostych pomiarów, dwóch odpowiednio dobranych wielkości charakteryzujących elektret, określić całkowitą gęstość jego ładunku oraz w przybliżeniu zlokalizować położenie tego ładunku. Informacje takie są

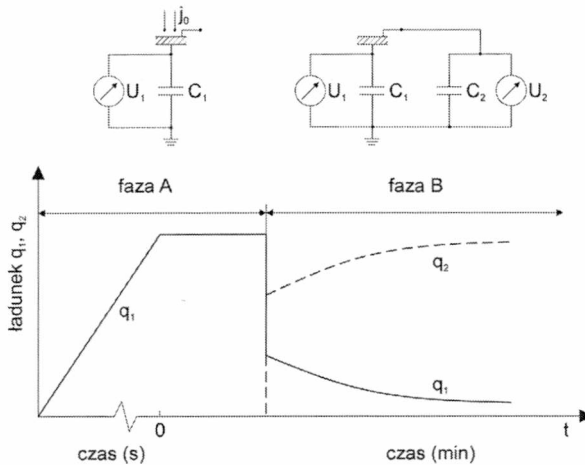
wartościowe dla analizy procesów polaryzacji, powstawania ładunku przestrzennego i jego dynamiki, a także dla analizy procesów transportu w dielektrykach. Opracowano kilka całkowicie niezależnych metod określania średniego położenia ładunku oraz jego wielkości. Są to prace Sesslera [209], Grossa i współpracowników [67], Collinsa [32], Gunthera [70] oraz von Seggerna [204]. W Instytucie Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej uruchomiono urządzenie elektronowiązkowe, które dostosowano do badania dielektryków stałych [138]. Aparaturę elektronowiązkową do wytwarzania elektretów i badania elektrostatycznych właściwości dielektryków stałych pokazano na rysunku 2.1.



Rys. 2.1. Stanowisko elektronowiązkowe do badania elektrostatycznych właściwości dielektryków

Urządzenie to składa się z bloku roboczego i bloku zasilająco-sterującego. Blok roboczy jest zespołem wykonawczym urządzenia. W jego skład wchodzi: kolumna elektronooptyczna, komora robocza i układ próżniowy. Wytwarzanie, formowanie, przyspieszanie i ogniskowanie wiązki elektronowej następuje w kolumnie elektronooptycznej. W górnej części kolumny znajduje się komora wyrzutni. Źródłem elektronów jest katoda wolframowa bezpośrednio żarzona. Wiązka elektronów wytworzona, wstępnie uformowana i przyspieszona, opuszcza wyrzutnię elektronów, tworząc w jej obrębie przewężenie zwane żrenicą elektronooptyczną. W dalszej części kolumny wiąz-

ka trafia na układ ogniskujący składający się z dwóch soczewek elektromagnetycznych. Dzięki zastosowaniu magnetycznego układu odchylającego wiązka elektronów może być odchylana w płaszczyźnie roboczej. Wyłączanie (odcinanie) wiązki elektronowej odbywa się przez odchylenie wiązki poza przesłonę aperturową za pomocą elektrostatycznego układu odchylającego, umieszczonego w komorze wyrzutni pod anodą. W komorze roboczej zamontowany jest stolik roboczy. Możliwy jest przesuw stolika w płaszczyźnie $x - y$. W opisanym urządzeniu autorka przygotowała elektrety foliowe z politetrafluoroetylenem (PTFE) 25 μm , polipropylenem (PP) 26 μm i politereftalanu etylenem (PET) 36 μm . Aparaturę elektronowiązkową wykorzystała również do wyznaczenia średniego położenia ładunku elektrycznego. W tym celu uruchomiła układ pomiarowy, który schematycznie przedstawiono na rysunku 2.2. Układ taki po raz pierwszy został opisany i zastosowany praktycznie przez Grossa i współpracowników [67].



Rys. 2.2. Dwie fazy pomiaru ładunków q_1 oraz q_2 [67];
 j_0 oznacza gęstość prądu wiązki elektronów

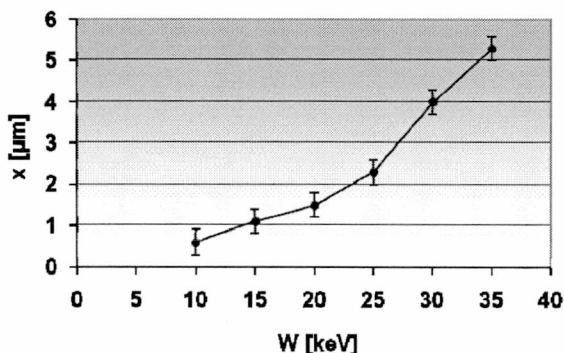
Materiały przeznaczone do badań pokrywano z jednej strony całkowicie warstwą aluminium, a z drugiej – tylko w części centralnej (górna elektroda), po czym nasświetlano wiązką elektronów w próżni. Stosowano wiązkę szybko odchylaną w dwóch prostopadłych kierunkach (skanowanie) tak, by jednorodnie pokryć napromieniowywaną powierzchnię. Zastosowano gęstość prądu wiązki elektronów równą $2 \times 10^{-5} \text{ A/m}^2$, a energię elektronów zmieniano w zakresie 10–35 keV co 5 keV. Dolna elektroda była zawsze uziemiona przez układ do pomiaru ładunku (elektrometr, pracujący w charakterze woltomierza, i równolegle połączony kondensator wzorcowy C_1). Górna elektroda była albo wprost uziemiona przez drugi układ pomiarowy (elektrometr, pracujący w charakterze woltomierza, i kondensator wzorcowy C_2), albo też obwód ten pozostawiano otwarty. W celu wyznaczenia średniego

położenia spulapkowanych ładunków dielektryk najpierw naświetlano elektronami w obwodzie otwartym (faza A na rys. 2.2). Faza ta trwa od kilku do kilkudziesięciu sekund. W tym czasie następuje praktycznie liniowy w czasie wzrost ładunku q_1 , którego miarą jest napięcie U_1 na kondensatorze C_1 . Po przerwaniu napromieniowania elektret zwierano przez elektrometr (faza B). Powoduje to gwałtowny wzrost napięcia U_2 na kondensatorze C_2 i odpowiednie skokowe zmniejszenie się napięcia U_1 . Pomiar ładunków q_1 i q_2 na kondensatorach C_1 i C_2 bezpośrednio po zwarcu elektretu umożliwił określenie średniego położenia ładunku $\bar{x}$ zgodnie ze wzorem [67]:

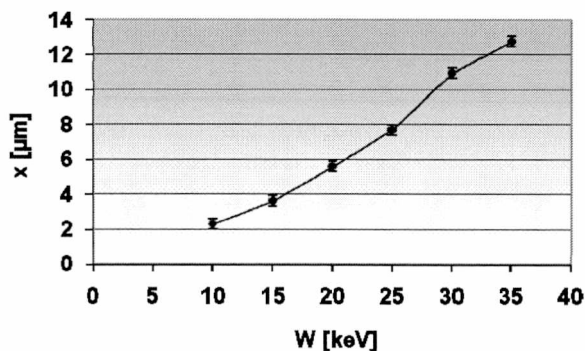
$$\frac{\bar{x}}{x_2} = \frac{q_1}{q_1 - q_2} \quad (2.2)$$

gdzie x_2 – grubość elektretu.

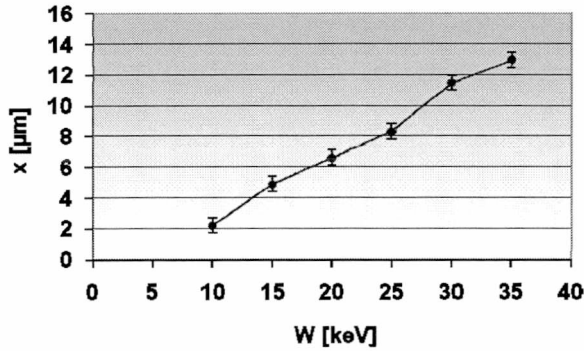
Rezultaty tych badań zamieszczono w [138]. Na rysunkach 2.3, 2.4 i 2.5 pokazano wyniki badań średniego położenia ładunku w foliach PTFE, PP i PET w zależności od energii wiązki elektronów.



Rys. 2.3. Wyniki pomiarów średniego położenia ładunku w folii PTFE



Rys. 2.4. Wyniki pomiarów średniego położenia ładunku w folii PP



Rys. 2.5. Wyniki pomiarów średniego położenia ładunku w folii PET

Opierając się na uzyskanych wynikach badań autorka wykazała zależność między średnim położeniem ładunku a energią wiązki formującej elektret, w postaci funkcji potęgowej $\bar{x} = AW^B$, gdzie A i B są stałymi materiałowymi.

Dla folii PTFE funkcja ta ma postać

$$\bar{x} = 6,0 \times 10^{-3} W^{1,92}$$

dla folii PP

$$\bar{x} = 6,5 \times 10^{-2} W^{1,50}$$

natomiast dla folii PET

$$\bar{x} = 1,1 \times 10^{-1} W^{1,35}$$

Średnie położenie ładunku $\bar{x}$ wyrażone jest w μm , gdy energia W podana jest w keV.

Funkcje te są niezależne od prądu wiązki formującej elektret oraz od gęstości ładunku w nim zgromadzonego. Zależą natomiast od energii wiązki elektronów bombardujących materiał oraz właściwości tego materiału.

W literaturze znana jest dotychczas tylko jedna zależność tego typu dla folii z poli-fluoroetylenopropylenem w postaci $\bar{x} = 7,0 \times 10^{-3} W^{1,90}$ [12].

Analizując metodę Grossa i współpracowników, należy wziąć pod uwagę kilka czynników, które mają istotny wpływ na ostateczny wynik badania. Są to:

- istnienie metalowej elektrody na powierzchni folii,
- niejednorodna grubość folii,
- obecność ładunku wprowadzonego lub istniejącego przed pomiarem,
- zjawisko emisji wtórnej elektronów z napromieniowywanej powierzchni dielektryków [65].

Średnie położenie ładunku oraz rozkład ładunku przestrzennego zależą od tego czy elektret jest metalizowany z jednej, czy też z obu stron. W pracy [67] przedstawiono zależność średniego położenia ładunku od energii elektronów dla elektretów metalizowa-

nych jednostronnie oraz dla folii metalizowanej dwustronnie. Wynika z niej, że średnie położenie ładunku jest mniejsze dla próbek dwustronnie metalizowanych w porównaniu z elektretami jednostronnie metalizowanymi. Istnienie elektrody metalowej powoduje bowiem, że występują straty energii elektronów pokonujących tę elektrodę. Współczynnik transmisji elektronów przez metaliczną elektrodę dany jest zależnością [12]

$$\alpha = e^{(-4,43 \cdot 10^5 W^{-1,5} \rho d)}$$

gdzie: W – energia wiązki elektronów w keV, ρ – gęstość materiału elektrody, d – grubość elektrody.

Przy grubości elektrody aluminiowej równej 25 nm, straty energii oceniane są na około 0,7 keV [12]. Jednocześnie w elektrodzie tej następuje absorpcja elektronów. Zgodnie z [12], liczba elektronów wnikaających do dielektryka jest mniejsza od tej, która dociera do elektrody metalowej.

Folie polimerowe charakteryzują się niejednorodnością grubości, która np. dla folii z politereftalanu etylenu, produkcji niemieckiej firmy Källe, wynosi $\pm 10\%$. Wynikający stąd błąd, podczas wyznaczania średniego położenia ładunku, jest wprost proporcjonalny do odchyłki grubości próbki.

W tabeli 2.1 podano wyniki pomiarów średniego położenia ładunku w foliach wyznaczone w kolejnych pomiarach dla tej samej próbki.

Tabela 2.1. Średnie położenie ładunku w foliach wyznaczone w kolejnych pomiarach

Nr pomiaru	PTFE		PP		PET	
	W , keV	$\bar{x}$, μm	W , keV	$\bar{x}$, μm	W , keV	$\bar{x}$, μm
1	20	1,75	30	11,7	30	10,4
2		1,42		10,9		8,6
3		1,21		10,3		7,3
4		1,05		9,4		6,2
5		0,97		9,3		5,5

Wyniki zawarte w tabeli 2.1 wskazują, że znajdujący się w próbce ładunek zmienia zakres penetracji wiązki elektronowej. Średnie położenie ładunku maleje ze wzrostem liczby napromieniowań. Można zakładać, że efekt ten wywołany jest:

- przesuwaniem się ładunku wewnątrz zwartego elektretu pod wpływem własnego pola elektrycznego,
- wyhamowywaniem wiązki elektronów przez pole elektryczne wytwarzane przez naładowany dielektryk.

Zjawisko to obserwuje się aż do krytycznej wartości gęstości zgromadzonego ładunku, przy której następuje przebicie elektryczne, wywołane zbyt dużym natężeniem pola wewnątrz elektretu.

2.3. BADANIE PRZESTRZENNEGO ROZKŁADU ŁADUNKU W FOLIACH DIELEKTRYCZNYCH METODĄ WIRTUALNEJ ELEKTRODY

W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat wiele wysiłku poświęcono opracowaniu precyzyjnych metod badania rozkładu pola, potencjału oraz ładunku elektrycznego w dielektrykach stałych. Informacje takie są bardzo wartościowe dla analizy procesów polaryzacji, powstawania i dynamiki ładunku przestrzennego, a także dla analizy procesów transportu ładunku w dielektrykach. Przede wszystkim rozwinięto i udoskonalono znaną wcześniej metodę cięcia dielektryku na cienkie plastry lub zdejmowania kolejnych warstw materiału i badania elektretu o progresywnie malejącej grubości [244]. Jest to metoda niszcząca i może być stosowana do badania elektretów grubych.

Znane są również próby zastosowania metod spektroskopowych do badania rozkładu pola elektrycznego oraz ładunku w dielektrykach [125, 219], a także metody elektrooptyczne [47, 164, 261], wykorzystujące efekt Kerra lub Pockelsa.

Począwszy od 1977 r., opublikowano kilka niezależnych metod, które jak się wydaje, wnoszą istotny postęp w badania przestrzennego rozkładu ładunku w dielektrykach, a w szczególności w foliach dielektrycznych. W tym samym czasie, gdy Collins opublikował swoją metodę impulsów cieplnych [31, 32, 33, 34], Sessler ze współpracownikami przedstawił metodę wirtualnej elektrody [214, 216]. W metodzie wirtualnej elektrody wykorzystuje się wyniki pomiarów ładunku uwalnianego z elektrody, znajdującej się na jednej stronie dwustronnie metalizowanej folii dielektrycznej, podczas przesuwania przez próbkę wirtualnej elektrody utworzonej przez wiązkę jonizujących cząstek.

Przegląd metod pomiaru rozkładu ładunku przestrzennego w elektretach przedstawili R. Kressmann, G. M. Sessler oraz P. Gunther [113].

Najnowszą publikacją z tego zakresu, obszerną i kompleksową, jest praca Motyla [174]. Współczesne metody badania rozkładu ładunku przestrzennego opierają się na propagacji zaburzeń cieplnych lub mechanicznych przez badaną próbkę. Analiza sygnału generowanego w próbce dostarcza informacji o rozkładzie ładunku przestrzennego. W zależności od kształtu zaburzenia rozróżnia się metody impulsowe i skokowe. Metody propagacji zaburzeń cieplnych oparte są na równaniu dyfuzji ciepła, natomiast akustyczne na propagacji fal odkształcenia wzdłuż grubości próbki.

Do metod termicznych należy zaliczyć:

- impulsu cieplnego (TP – *Thermal Pulse*) [31, 34, 171],
- skoku cieplnego (TS – *Thermal Step*) [1, 24, 236],
- modulowanej wiązki światła laserowego (LIM – *Laser Intensity Modulation*) [118, 119, 120, 121, 122, 123, 124].

Metody akustyczne można podzielić na dwa rodzaje.

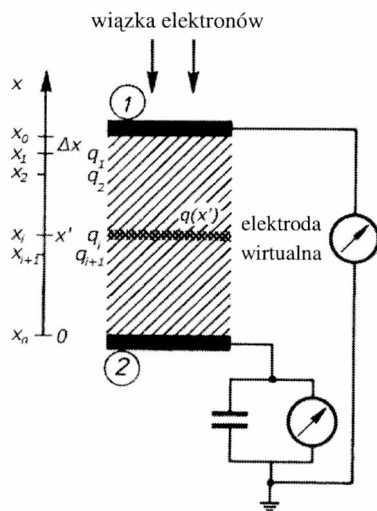
Pierwsze polegają na propagacji fali ciśnienia (PWP – *Pressure Wave Propagation*). Należą do nich:

- metoda laserowego impulsu ciśnienia (LIPP – *Laser Induced Pressure Pulse*) [52, 53, 215],
- metoda piezoelektrycznie stymulowanego impulsu ciśnienia (PGPP – *Piezoelectrically Generated Pressure Pulse*) [55, 235],
- metoda piezoelektrycznie stymulowanego skoku ciśnienia (PGPS – *Piezoelectrically Generated Pressure Step*) [41, 54].

Metody drugie oparte są na generacji fali ciśnienia w próbce za pomocą pola elektrycznego (ESAW – *Electrically Stimulated Acoustic Wave*) [162, 163, 175, 234].

Istotny wkład do rozwoju akustycznych metod badania rozkładu ładunku przestrzennego i polaryzacji w dielektrykach stałych wniósł Motyl [174], opracowując oryginalne układy do pomiaru rozkładu ładunku przestrzennego metodą ESAW w wersji progowej i w wersji z liniowym narostem napięcia oraz metodę PWP w wersji z liniowym narostem napięcia. Istotne znaczenie mają także oryginalne wyniki badań Motyla, weryfikujące przydatność opracowanych metod badania ładunku przestrzennego w dielektrykach stałych.

W niniejszej pracy do badania rozkładu ładunku przestrzennego w dielektrykach stałych wykorzystano metodę wirtualnej elektrody [214, 216]. W tym celu zaprojektowano i zbudowano układ pomiarowy, wykorzystując posiadane urządzenie elektrowniawkowe (rys. 2.1). Podstawowy układ eksperymentalny ilustruje rysunek 2.6.



Rys. 2.6. Ilustracja układu do wyznaczania rozkładu ładunku przestrzennego w dielektryku metodą wirtualnej elektrody

Jako czynnik jonizujący zastosowano wiązkę monoenergetycznych elektronów, które wnikały do elektretu przez górną elektrodę. Wiązka elektronów generuje przewodnictwo w górnej warstwie elektretu, aż do głębokości określonej zasięgiem elektronów. Ze względu na wzrost o kilka rzędów wartości przewodnictwa elektrycznego w górnej warstwie elektretu, w płaszczyźnie maksymalnego zasięgu tworzy się elektroda wirtualna. Ponieważ zasięg elektronów zależy od ich energii, elektrodę wirtualną można łatwo przesuwać przez dielektryk od górnej elektrody do dolnej, zwiększając napięcie przyspieszające elektrony. Rozważania Sesslera – autora metody wirtualnej elektrody – oparte są na następujących założeniach [214, 216]:

a) rozkład gęstości ładunku $q(x)$ istniejący na początku eksperymentu w folii jest powierzchniowo jednorodny i składa się z gęstości $q_v(x)$ ładunku swobodnego oraz gęstości $q_p(x) = -dP/dx$ ładunku polaryzacyjnego, a więc

$$q(x) = q_v(x) + q_p(x) \quad (2.3)$$

b) wszystkie elektrony wiązki penetrują próbkę do tej samej głębokości $x = x'$ i stanowią prąd o stałej gęstości w napromieniowanym obszarze $x' \leq x \leq x_0$,

c) wiązka elektronów generuje jednorodne, radiacyjnie wzbudzone przewodnictwo elektryczne w obszarze $x' \leq x \leq x_0$,

d) przewodnictwo w obszarze $0 \leq x < x'$ jest równe zero,

e) rozważa się wyłącznie wewnętrzne prądy, związane z uwalnianiem kolejnych warstw ładunku q_i .

W warunkach zwarcia elektrod ($U = 0$), znajdujących się bezpośrednio na dielektryku, gęstość ładunku powierzchniowego indukowanego na dolnej elektrodzie równa jest

$$\sigma = -\frac{1}{x'} \int_0^{x'} (x' - x) q(x) dx \quad (2.4)$$

Należy tu pamiętać, że na skutek zwiększenia przewodnictwa górnej warstwy folii grubość elektretu efektywnie maleje z wartości x_0 do x' . Oczywiście $x = x'$ określa aktualne położenie elektrody wirtualnej.

Obliczając z równania (2.4) drugą pochodną $x'\sigma$ względem x' , zgodnie ze wzorem Leibniza o pochodnej całki zależnej od parametru, otrzymuje się

$$\int_0^{x'} q(x) dx = -\frac{d(x'\sigma)}{dx'} \quad (2.5)$$

oraz

$$q(x') = -\frac{d^2(x'\sigma)}{dx'^2} \quad (2.6)$$

Tak więc gęstość ładunku $q(x')$ w dowolnym miejscu elektretu wyraża się przez drugą pochodną $x'\sigma$ względem położenia elektrody; $q(x')$ można zatem określić, przesuując wirtualną elektrodę przez dielektryk.

Zrealizowanie ciągłego ruchu tej elektrody jest eksperymentalnie trudne. Przyjmuje się więc, że elektroda ta porusza się małymi równymi krokami o wielkości Δx , jak to pokazano na rysunku 2.6. W takiej sytuacji pochodną w równaniu (2.6) należy zastąpić odpowiednim ilorazem różnicowym. Oznaczając kolejne położenia elektrody wirtualnej przez $x_0, x_1, \dots, x_n$, a odpowiadające im gęstości ładunku indukowanego na dolnej elektrodzie – przez $\sigma_0, \sigma_1, \dots, \sigma_n$, zamiast równania (2.6), z definicji ilorazu różnicowego, otrzymuje się w przybliżeniu

$$q(x_i) \approx q_i = -\frac{1}{(\Delta x)^2} [\sigma_{i-1}x_{i-1} - 2\sigma_i x_i + \sigma_{i+1}x_{i+1}] \quad (2.7)$$

Oznaczając $\Delta\sigma = \sigma_{i-1} - \sigma_i$ oraz $\Delta x = x_{i-1} - x_i$, uzyskuje się ostatecznie

$$q_i = -\frac{x_{i+1}}{(\Delta x)^2} (\Delta\sigma_i - \Delta\sigma_{i+1} + \frac{2\Delta x}{x_{i+1}} \Delta\sigma_i) \quad (2.8)$$

Z równań (2.7) i (2.8) można łatwo otrzymać wyrażenie na całkowity ładunek q i jego średnie położenie $\bar{x}$ mierzone od górnej elektrody

$$q = \sum_{i=1}^{n-1} \Delta x q_i = -\frac{1}{\Delta x} (x_0\sigma_0 - x_1\sigma_1 - x_{n-1}\sigma_{n-1} + x_n\sigma_n) \quad (2.9)$$

oraz

$$\bar{x} = \Delta x \frac{x_0\sigma_0 - nx_{n-1}\sigma_{n-1} + (n-1)x_n\sigma_n}{x_0\sigma_0 - x_1\sigma_1 - x_{n-1}\sigma_{n-1} + x_n\sigma_n} \quad (2.10)$$

Jeżeli w dielektryku nie ma już ładunku po $n-1$ kroku, to z dwóch ostatnich równań otrzymuje się

$$q = \frac{-1}{\Delta x} (x_0 \sigma_0 - x_1 \sigma_1) \quad (2.11)$$

oraz

$$\bar{x} = \Delta x \frac{x_0 \sigma_0}{x_1 \sigma_1 - x_1 \sigma_1} \quad (2.12)$$

Tak więc całkowity ładunek i jego średnie położenie można określić z wielkości początkowego ładunku na dolnej elektrodzie i zmiany tego ładunku po pierwszym napromieniowaniu [216].

Jak wynika z równania (2.8), gęstość ładunku q_i w i -tej warstwie, dla $x = x_i$ można więc wyznaczyć, mierząc ładunki $\Delta \sigma_i$ oraz $\Delta \sigma_{i+1}$ uwolnione na dolnej elektrodzie w czasie ruchu wirtualnej elektrody od $x = x_{i-1}$ do x_i oraz od $x = x_i$ do x_{i+1} .

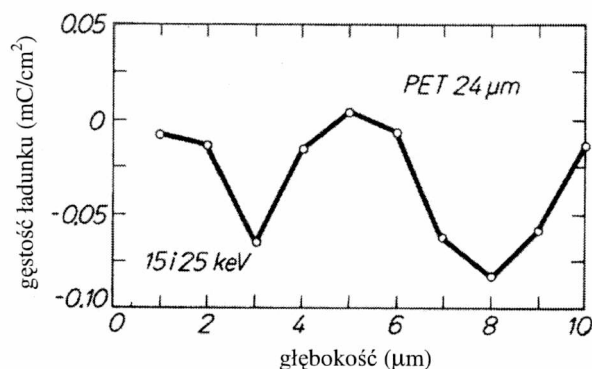
Metoda wirtualnej elektrody eksperymentalnie jest stosunkowo prosta. Należy jednak pamiętać, że elektroda wirtualna, jedyną jaką można przesuwac wewnątrz folii, nie jest elektrodą metaliczną. Inaczej mówiąc, równanie (2.8) jest poprawne tylko wówczas, gdy całkowity początkowy ładunek zawarty w warstwie $x_i \leq x \leq x_{i+1}$ penetrowanej przez elektrony w i -tym kroku oraz ładunek wniesiony przez wiązkę elektronów zostaną całkowicie odprowadzone lub skompensowane. Oznacza to, że obszar próbki od strony padającej wiązki elektronów do krawędzi elektrody wirtualnej powinien być dobrze przewodzący.

Szczególnie jednak, dla folii dielektrycznych takie całkowite usunięcie ładunku z obszaru napromieniowanego może nie wystąpić. Jest to poważny problem pomiarowy, który można jednak rozwiązać przez zastosowanie kalibracji folii [214, 216]. Kalibracja polega na napromieniowaniu takiej próbki wiązką o tej samej energii oraz w tych samych warunkach jak w czasie pomiaru. Żeby jednak można było porównać zależności kalibracyjne z pomiarowymi, napromieniowanie przy każdej energii powinno trwać dostatecznie długo. Wówczas pola elektryczne w napromieniowanej części próbek, chociaż stale jeszcze nie są równe zeru, będą jednakowe w próbce badanej i kalibracyjnej.

Pierwsze wyniki otrzymane opisaną metodą opublikowano dla elektretów z polifluoroetylenopropylenu FEP o grubości 25 μm [214]. W tym przypadku jednostronnie metalizowaną próbkę ładowano od strony niemetalizowanej wiązką elektronów o energii 25 keV. Następnie próbkę poddano procesowi starzenia w temperaturze 100 °C, po czym nałożono górną elektrodę i wykonano pomiary rozkładu ładunku.

Wyniki badań rozkładu ładunku w próbkach PET, uzyskane przez Sesslera i współpracowników [216], przedstawiono na rysunku 2.7. W tym eksperymencie próbkę ładowano najpierw wiązką elektronów o energii 25 keV. Następnie próbkę

zwarto, a potem ponownie ładowano, tym razem wiązką elektronów o energii 15 keV. Ostateczne zwarcie wykonano po 10 minutach po drugim ładowaniu i dopiero wówczas wykonano pomiar rozkładu ładunku przestrzennego. Autorzy zastosowali kroki Δx wynoszące 1 μm , zwiększając energię wiązki elektronów, począwszy od wartości 4,4 keV. Gęstość prądu wiązki wynosiła 10^{-9} A/cm², a czas napromieniowania – 300 s. W rozkładzie tym (rys. 2.7) widoczne są dwa dobrze rozdzielone maksima gęstości ładunku, jedno pochodzące od elektronów o energii 15 keV oraz drugie związane z elektronami o energii 25 keV.



Rys. 2.7. Rozkład ładunku elektrycznego w folii PET o grubości 24 μm ładowanej kolejno wiązką elektronów o energiach 25 keV oraz 15 keV w obwodzie otwartym [216]

Metoda Sesslera jako pierwsza umożliwiła otrzymanie jednoznacznych informacji o rozkładzie ładunku ze stosunkowo bardzo dobrą rozdzielczością, wynoszącą około 25% głębokości, na której wykonywany jest pomiar. Chociaż jest to metoda destrukcyjna, bo próbka po pomiarze jest rozładowana, to jednak dostarcza ona obszernych informacji. Zresztą fakt, że metoda jest destrukcyjna nie jest aż tak poważnym ograniczeniem, gdyż elektrety można odtwarzać, ewentualnie wykonywać je na dużej powierzchni, a do pomiarów przeznaczać mały ich obszar. Możliwość śledzenia zmian rozkładu ładunku przestrzennego ma nie tylko znaczenie poznawcze, ale także praktyczne, gdyż informacje te są punktem wyjścia podczas opracowywania technologii produkcji trwałych elektretów foliowych.

Wyniki badań rozkładu ładunku przestrzennego w elektretach przedstawione są w licznych publikacjach [69, 82, 131, 174, 216, 251, 252, 255]. Wstrzyknięte do dielektryku nośniki ładunku, ulegając w jego objętości spulapkowaniu, tworzą przestrzenny rozkład ładunku, który z kolei ulega czasowym zmianom, wywołanym zjawiskiem transportu nośników w materiale. Ten problem ujmują prace [21, 37, 101, 111, 205, 250].

Wymienione w rozdziale metody badania rozkładu przestrzennego ładunku i polaryzacji, odznaczające się wysoką zdolnością rozdzielczą, a zatem nadające się do badania elektretów foliowych, znajdują się w stadium ciągłego udoskonalania, przede wszystkim pod względem zwiększania rozdzielczości i jednoznaczności wyników. Uzyskane w ostatnich latach informacje o rozkładzie polaryzacji i ładunku w elektretach foliowych wniosły zasadniczy postęp w zrozumienie mechanizmów orientacji molekularnych momentów dipolowych, dynamiki, pułapkowania oraz transportu ładunku w dielektrykach.

3. ELEKTRETOWE FILTRY PRZECIWPYŁOWE

3.1. WPROWADZENIE

Ogromna ilość szkodliwych gazów emitowanych podczas procesów produkcyjnych, nieodpowiednio przetworzone i składowane odpady – to główne przyczyny rosnącego skażenia środowiska, a tym samym bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia, a nawet życia człowieka [249]. Dlatego też, szczególnie w ostatnich latach, wzrosło zapotrzebowanie na coraz lepsze i bardziej wydajne metody oczyszczania, szczególnie wody i powietrza.

Istnieje wiele sposobów ograniczenia skażenia środowiska czy wpływu szkodliwych substancji na zdrowie człowieka. Jednym z najbardziej powszechnych jest stosowanie różnego rodzaju filtrów. Ze względu na środowisko pracy można wyróżnić dwa główne typy filtrów: stosowane do filtracji cieczy oraz do filtracji gazów, w tym powietrza.

Zadaniem filtrów powietrza jest ochrona przed zanieczyszczeniami pyłowymi, które mogą stanowić cząstki materiałów organicznych i nieorganicznych, a także różnego rodzaju organizmy żywe, jak bakterie czy wirusy.

Pierwsze stosowane filtry pyłowe były filtrami mechanicznymi [45, 72, 239]. Ich zadaniem było zatrzymanie jak największej liczby cząstek stałych, zawartych w filtrowanym gazie, na powierzchni lub wewnątrz struktury filtru. Aby proces filtracji przebiegał efektywnie, stosowano bardzo gęste siatki metalowe lub tkaniny. Średnica wyłapywanych cząstek musiała być jednak dużo większa od wielkości „oczek” siatki czy rozmiarów porów w materiałach tkanych. Takie konstrukcje filtrów mechanicznych miały liczne wady, wśród których najważniejsza to duży spadek ciśnienia na filtrze. W przypadku filtrów przeznaczonych do osobistej ochrony przed zapyleniem, duży spadek ciśnienia na filtrze powodował znaczne utrudnienia w oddychaniu i konieczność częstej wymiany materiału filtracyjnego. Ze względu na ograniczenie wielkości tego parametru niemożliwe było wykorzystanie filtrów mechanicznych do wyłapywania cząstek submikronowych, a więc takich, które są szczególnie niebezpieczne dla zdrowia człowieka.

Szukając nowych, bardziej skutecznych rozwiązań zainteresowano się materiałami elektretowymi. Pierwsze wzmianki o wykorzystaniu ich w procesie filtracji sięgają okresu sprzed kilkudziesięciu lat, kiedy to powstał filtr Hansena [45,72]. Była to prosta mieszanka kalafonii i włókien wełny. Dzięki wykorzystaniu efektu tryboelektrycznego na włóknach wełny wygenerowano w procesie jej zgrzeblenia ładunek dodatni, a na cząstkach kalafonii – ładunek ujemny. Filtr ten, w porównaniu do filtrów mechanicznych, charakteryzował się wysoką skutecznością, a jednocześnie znacznie mniejszym oporem przepływu powietrza.

Pierwsze, udane próby zastosowania elektretów w filtrach aerozolowych skłoniły badaczy do poszukiwania nowych materiałów i rozwiązań. Duży wkład w rozwój filtrów elektretowych wnieśli, rozwijane od lat sześćdziesiątych XX w., prace van Turnhouta [71, 239, 240, 241]. Opracował on nową technologię produkcji filtrów elektretowych, otrzymywanych z folii polimerowych, która umożliwiała ich masowe wytwarzanie.

Historycznie pierwszym etapem produkcji filtrów było jednoosiowe wyciąganie folii w strumieniu powietrza, aż do uzyskania kilkakrotnego zwiększenia jej długości. Tak wyciągniętą folię elektryzowano za pomocą wyładowania ulotowego. Następnie naelektryzowaną folię polimerową krojono za pomocą szybko wirujących szpilkowych noży na wąskie paski. Z otrzymanej „waty polimerowej” formowano strukturę filtru elektretowego. Aby wzmocnić mechanicznie tę luźną konstrukcję, utwardzano ją za pomocą maszyny igłującej, nadając jej ostateczny kształt. Efektywność takiego filtru była bardzo duża, przy bardzo małym oporze przepływu powietrza. Podobną efektywność w tradycyjnym filtrze mechanicznym można było osiągnąć dopiero przy 25-krotnie większym oporze aerodynamicznym.

Obecnie filtry elektretowe najczęściej wykonuje się z włókien elektretowych [46, 75, 248, 254]. Włókniny elektretowe, w większości przypadków, wytwarzane są z syntetycznych materiałów dielektrycznych w procesie pneumotermicznym [28, 29, 30] lub w procesie igłowania [17]. Zastosowanie włókniny elektretowej, obdarzonej ładunkiem elektrycznym, umożliwia zmniejszenie gramatury filtru z jednoczesnym wzrostem jego efektywności. Włókniny elektretowe okazały się doskonałym materiałem do wychwytywania cząstek submikronowych, szczególnie niebezpiecznych dla zdrowia człowieka [46, 51, 83, 88, 228].

Oprócz włókien elektretowych, do budowy filtrów zaczęto stosować również materiały tkane [29] oraz membrany [17]. Materiały tkane przewyższają włókniny elektretowe większą trwałością, jednak proces ich produkcji jest bardziej skomplikowany. Podstawową trudnością związaną z wytwarzaniem tkanych materiałów elektretowych jest konieczność stosowania włókien specjalnie preparowanych przed procesem przędzenia. Muszą być one pokrywane środkami antyelektrostatycznymi, co znacznie wydłuża i komplikuje proces wytwarzania tkanin.

3.2. PARAMETRY FILTRACJI

Filtracja polega na oddzielaniu od siebie dwóch faz, znajdujących się w mieszaninie za pomocą warstw porowatych, przez zatrzymanie jednej z faz na porowatej warstwie filtru. W procesie filtracji w zależności od rodzaju filtracji oddziela się ciała stałe od cieczy (np. filtry wody) oraz ciała stałe lub ciecze od gazu (np. filtry aerozolowe).

Najważniejszymi parametrami filtracji są:

- **skuteczność filtracji η** lub inaczej **wydajność filtracji**, czyli ilość rozdzielonej mieszaniny dwóch faz, z których jedna pozostaje na warstwie filtrującej, a druga przepuszczana jest przez filtrujący materiał,
- **penetracja P** , lub inaczej **wskaźnik filtracji**, którą określa wzór

$$P = 1 - \eta \quad (3.1)$$

- **opór przepływu**, czyli opór stawiany przepływającemu medium przez sprzęt filtrujący, podczas procesu filtracji,
- **spadek ciśnienia Δp** na filtrze, czyli różnica między ciśnieniem panującym przed filtrem a ciśnieniem panującym za filtrem,
- **współczynnik jakości filtracji QF** , który definiowany jest wzorem

$$QF = -\frac{\ln(P)}{\Delta p} \quad (3.2)$$

gdzie: P – penetracja cząstek aerozolu, Δp – spadek ciśnienia.

3.3. ELEKTRETY Z WŁÓKNIN POLIMEROWYCH

Elektrety znalazły bardzo ważne zastosowanie w konstrukcjach elektrostatycznych filtrów aerozolowych. Znaczenie tego typu urządzeń szybko wzrasta wraz z rosnącym skażeniem naturalnego środowiska, w czym dużą rolę odgrywa zanieczyszczenie atmosfery. Głównym elementem tego urządzenia jest polimerowa włóknina elektretowa. Jest ona doskonałym materiałem do wychwytywania cząstek aerozoli lub pyłu, w tym również submikronowych szczególnie niebezpiecznych dla zdrowia człowieka. Uzyskano już wysoką efektywność usuwania cząstek o średnicach większych od 1 μm , wciąż jednak oczekuje się na rozwiązania umożliwiające skuteczne usuwanie cząstek mniejszych od 1 μm (cząstki submikronowe).

Cząstki submikronowe stanowią tylko około 1% w rozkładzie masowym emitowanych pyłów, jednak ich udział ilościowy jest rzędu 99%. Efektywna filtracja cząstek submikronowych ma szczególne znaczenie, ponieważ właśnie te cząstki stanowią największe zagrożenie dla zdrowia człowieka i środowiska, w którym przebywa. Wynika to z ich powolnego opadania w atmosferze, głębokiej penetracji układu oddechowego człowieka oraz z tego, że cząstki o średnicy z zakresu $0,01\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$ to w większości emitowane metale ciężkie [258]. Małe cząstki mają także wpływ na właściwości fizyczne atmosfery i zjawiska atmosferyczne.

Szerokie badania nad możliwością zastosowania elektretów w filtrach aerozolowych podjął w latach sześćdziesiątych XX w. van Turnhout [71, 239, 240, 241].

Mechanizmy wychwytywania cząstek aerozoli lub pyłu łączą w sobie zjawiska mechaniczne i elektryczne. Filtracja mechaniczna jest skuteczna, gdy przepuszczane przez filtr zanieczyszczenia są porównywalne ze średnicą włókien. Często, chcąc osiągnąć wysoką wydajność filtracji mechanicznej, stosuje się włókniny o cienkich włóknach i dużej gramaturze. Powoduje to jednak wzrost oporu aerodynamicznego.

Podstawowym zjawiskiem mechanicznym jest dyfuzja, która odgrywa zasadniczą rolę w filtracji małych cząstek ($< 0,3\text{ }\mu\text{m}$) i dlatego w tych filtrach, dla uzyskania wysokiej wydajności filtracji cząsteczek submikronowych, niezbędne jest stosowanie bardzo cienkich włókien [71].

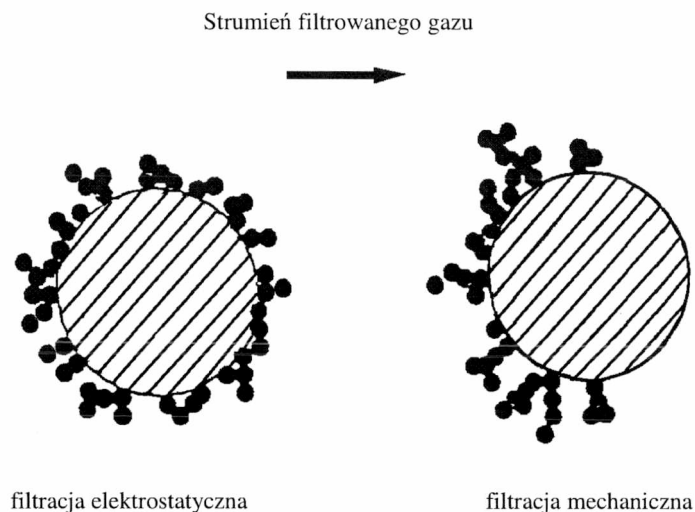
Inne mechanizmy, takie jak osiadanie, przesiewanie i grawitacyjne osadzanie są ważne dla dużych cząsteczek ($>1\text{ }\mu\text{m}$). Procesy mechanicznego wychwytywania mają krótki zasięg i dlatego gęsta sieć włókien jest konieczna dla efektywnego procesu filtracji.

Do mechanizmów elektrycznych można zaliczyć oddziaływania elektroforetyczne (kulombowskie) i dielektroforetyczne (na spolaryzowane cząstki). Wychwytywanie kulombowskie jest procesem dominującym dla małych cząsteczek aerozoli ($< 0,1\text{ }\mu\text{m}$), a przechwytywanie dielektroforetyczne – dla cząstek większych od $0,3\text{ }\mu\text{m}$ [71].

Oddziaływania elektrostatyczne na cząstki aerozoli są siłami dalekiego zasięgu i dlatego wymiary oczek struktury włókniny mogą być większe, przez co spadek ciśnienia wzdłuż filtru jest kilkanaście razy mniejszy w porównaniu do filtru mechanicznego.

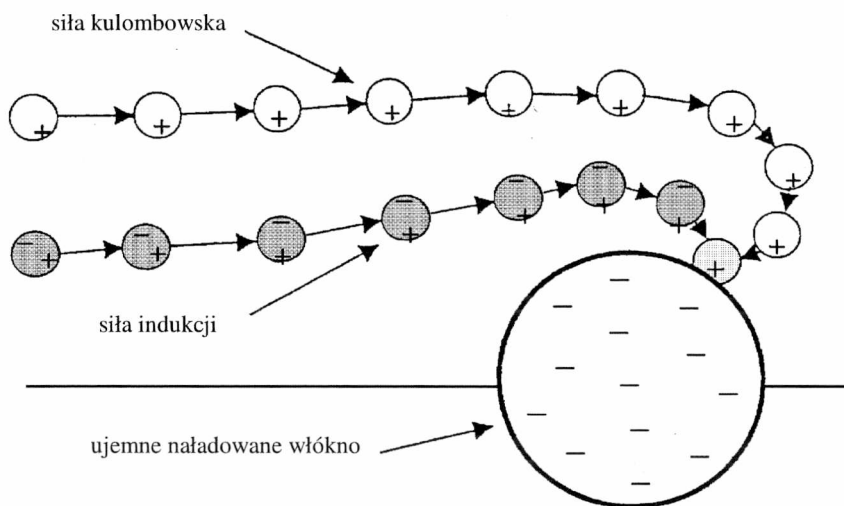
Mechanizmy filtracji elektrostatycznej i mechanicznej przedstawiono w publikacji Walsha i Kanaoki [245]. Różnice między filtracją elektrostatyczną a mechaniczną na pojedynczych włóknach pokazano na rysunku 3.1.

Elektretowa włóknina filtracyjna wykorzystuje głównie właściwości elektrostatyczne, jednakże filtracja mechaniczna odgrywa również pewną rolę. Jeżeli rozproszone cząstki są naładowane elektrycznie, to w polu wytworzonym przez nici elektretowe działają na nie siły kulombowskie. Na cząstki nie naładowane, lecz spolaryzowane w polu elektrycznym, działają siły indukcyjne zależne od gradientu



Rys. 3.1. Proces osadzania cząstek na powierzchni włókna podczas filtracji elektrostatycznej i mechanicznej [245]

natężenia pola. Oba rodzaje sił są bardzo skuteczne. Elektretowy filtr aerozolowy może mieć zatem dużą porowatość oraz dużą średnicę włókien, które zapewniają mały spadek ciśnienia wzdłuż filtru z jednoczesną dużą wydajnością filtracji. Mechanizm filtracji elektrostatycznej przedstawiono na rysunku 3.2.



Rys. 3.2. Mechanizm filtracji elektrostatycznej [245]

Do budowy filtrów elektretowych wykorzystywane są zwykle polimery o ekstremalnie niskiej konduktywności, jak np. polipropylen, poliwęglan, poliuretan, polietylen, i dobrych właściwościach elektretowych, tj. zdolnych do gromadzenia ładunku elektrycznego lub zamrożonej polaryzacji. Dodatkowo powinny być wytrzymałe mechanicznie, a ich parametry – stałe w czasie. Do wytwarzania włókien najczęściej stosuje się:

- proces igłowania,
- proces pneumatyczny.

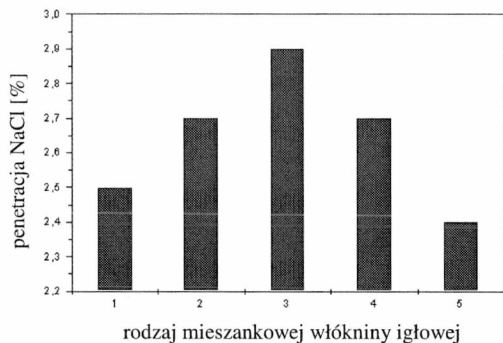
Pierwszy z procesów przedstawiono w pracy Brochockiej i Ruszkowskiego [17]. Ciąg produkcyjny do wytwarzania włókien składa się z dwóch zgrzeblarek pokrywowych połączonych transporterem zbiorczym z aparatem długorunowym. Proces igłowania przeprowadzany jest na maszynie wyposażonej w igły z wielokierunkowymi nacięciami, które w chwili przekłuwania surowca porywają ze sobą poszczególne włókna lub grupy włókien, wiążąc w ten sposób całość runa.

Najprostszym sposobem wytwarzania ładunku elektrycznego jest tarcie lub kontakt między dwoma stykającymi się ciałami. Brochocka i Ruszkowski, w technologii wytwarzania włókien igłowych, zaproponowali użycie mieszanek materiałów, które różnią się znacznie miejscem zajmowanym w szeregu tryboelektrycznym. Włókna takie w procesie zgrzeblenia uzyskują dodatnie i ujemne ładunki elektrostatyczne związane z całą objętością materiału. Prezentowane wyniki prac wykazują, iż efekt ten, uzyskany podczas zastosowania dwóch rodzajów włókien pochodzących z różnych miejsc szeregu tryboelektrycznego (różnoimienne ładunki), wpływał znacząco na poprawę skuteczności filtracji tych materiałów. Stabilizująco na ładunki elektrostatyczne działa obecność w mieszanke surowcowej włókien elektroprzewodzących, przy czym ich udział w mieszanke nie powinien przekraczać 10%. Igłowe włókniny filtracyjne zostały zdominowane przez włókna syntetyczne, głównie: polietylen PE, polipropylen PP, poliamid PA i poliakrylonitryl PAN. Podstawową trudnością związaną z wytwarzaniem włókien elektretowych, wykorzystującym efekt tryboelektryczny jest konieczność używania do produkcji włókien pozbawionych preparacji przędzalniczej, tzn. środków antyelektrostatycznych zawsze наносzonych dla umożliwienia ich przerobu. Należy jednak pamiętać, że tryboelektryzacja jest odpowiednia dla elektryzacji włókien o różnej elektroujemności.

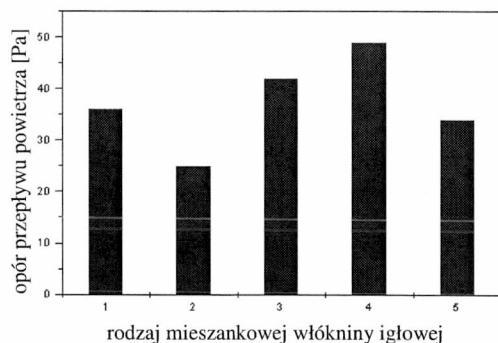
W pracy [17] podano również zależność penetracji oraz oporu przepływu powietrza od rodzaju zastosowanych w badaniach mieszanek polimerów (rys. 3.3 i 3.4). Badania wykonano dla włókien igłowych o następujących składach:

- 30% PP/70% PA
- 50% PP/50% PA
- 95% PA/5% PAN
- 15% PP/85% PA
- 30% PP/69% PA/1% PAN.

Zaprezentowane wyniki badań potwierdziły, że technologia włókien elektretowych oparta na procesie igłowania umożliwia uzyskać niskie wartości penetracji (poniżej 3%) i oporu przepływu (poniżej 50 Pa).

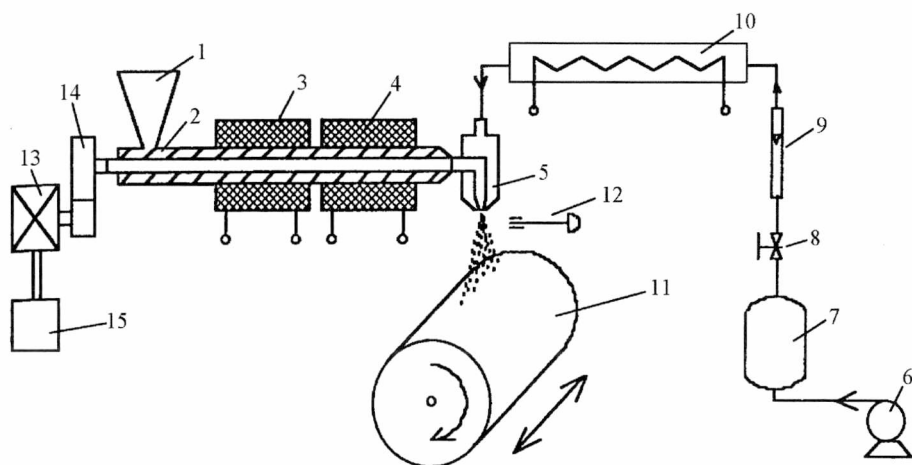


Rys. 3.3. Wartość penetracji NaCl dla mieszkankowych włókien igłowych [17]



Rys. 3.4. Wartość oporu przepływu powietrza dla mieszkankowych włókien igłowych [17]

Proces wytwarzania włókien metodą pneumatyczną przedstawiono w pracy opublikowanej przez Ciacha i Gradonia [29]. Autorzy zastosowali proces technologiczny, w którym włókna wytwarzana jest metodą rozdmuchu stopionego polimeru. Schemat układu przedstawiono na rysunku 3.5.

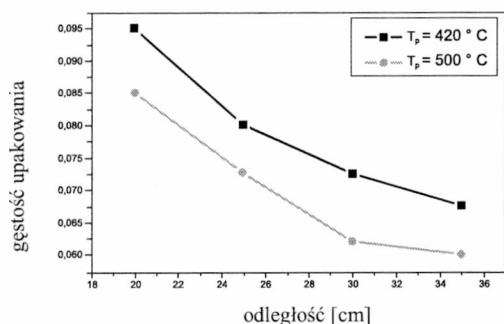


Rys. 3.5. Schemat instalacji do otrzymywania włókien metodą pneumatyczną [29]

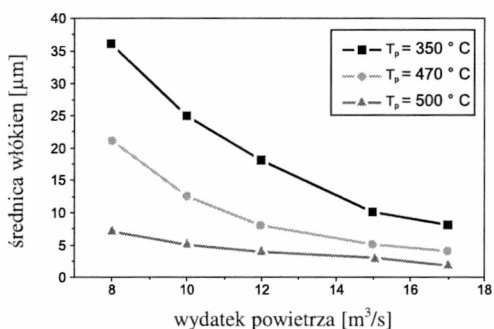
Instalacja składa się z sekcji: podawania granulatu polimeru, ogrzewania i topienia, wytłaczania polimeru przez głowicę z jednoczesnym rozdmuchem włókny oraz odbierania włókny. Polimer w postaci granulatu wsypywany jest do zasobni-

ka (1) i tłoczony ślimakiem (2) przez dwie sekcje grzejne (3 i 4). Polymer uzyskuje tu temperaturę niezbędną do wyciągania włókien i tłoczony jest przez filtr do głowicy (5). Następnie przepływa przez szereg dyszek omywanych strumieniem powietrza. Powietrze to wyciąga stopiony polymer w cienkie włókienka. Powietrze pobierane jest ze zbiornika (7), zasilanego sprężarką (6). Przepływa ono kolejno przez zawór regulacyjny (8), rotametr (9) i grzałkę (10). Proces wyciągania stopionego polimeru w cienkie włókna przez strumień gorącego powietrza zachodzi pod głowicą. Powstałe włókienka zbierane są na wałku (11). Wałek ten wykonuje ruch obrotowy w połączeniu z posuwisto-zwrotnym. Przesłona (12) umożliwi zatrzymanie strumienia włókien podczas zdejmowania ich z wałka. Silnik (13), napędzający ślimak przez przekładnię (14), zasilany jest z falownika (15), co ułatwia dokładne kontrolowanie jego prędkości obrotowej, a co za tym idzie wydatku polimeru. Do otrzymywania włókien tą metodą należy stosować polimery o wysokim współczynniku płynięcia.

Zmieniając podstawowe parametry procesu wytwarzania włókien, takie jak temperatura, wydatek powietrza, odległość głowicy od bębna, prędkość obrotową bębna, można wpływać na średnicę włókien i porowatość otrzymanej włókniny. Przykładową zależność gęstości upakowania od odległości pomiędzy wałkiem odbierającym a głowicą przedstawiono na rysunku 3.6, natomiast zależność średnicy włókien od przepływu powietrza – na rysunku 3.7.



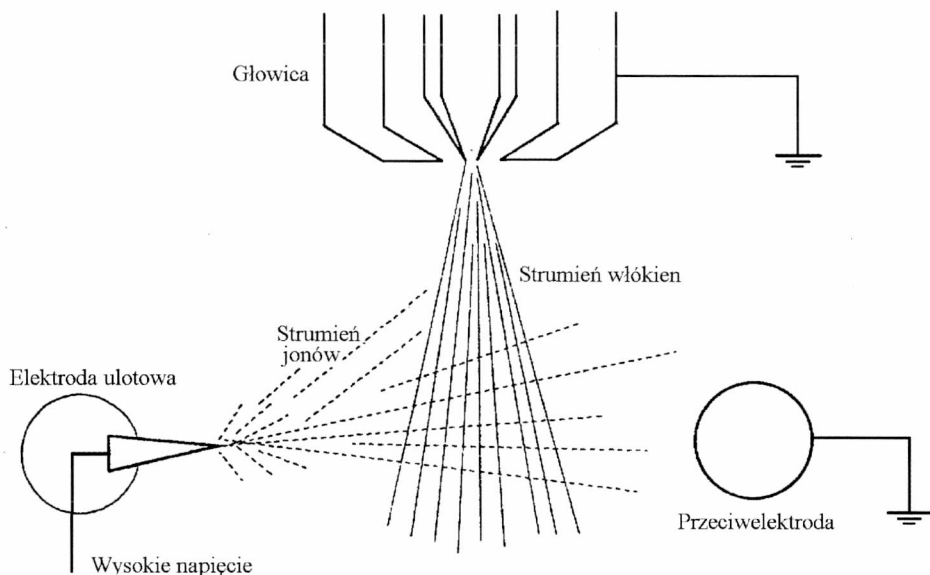
Rys. 3.6. Zależność gęstości upakowania od odległości między głowicą a bębnum odbierającym dla różnych temperatur powietrza [29]



Rys. 3.7. Zależność średnicy włókien od wydatku powietrza dla trzech różnych temperatur powietrza [29]

Jak wynika z przedstawionych na rysunkach 3.6 i 3.7 zależności, zmieniając odległość między wałkiem odbierającym a głowicą oraz parametry przepływającego powietrza, można otrzymać włókniny o różnych grubościach. Dzięki temu można wytworzyć struktury warstwowe, a takie struktury filtracyjne cechują się dobrymi parametrami eksploatacyjnymi [246, 247].

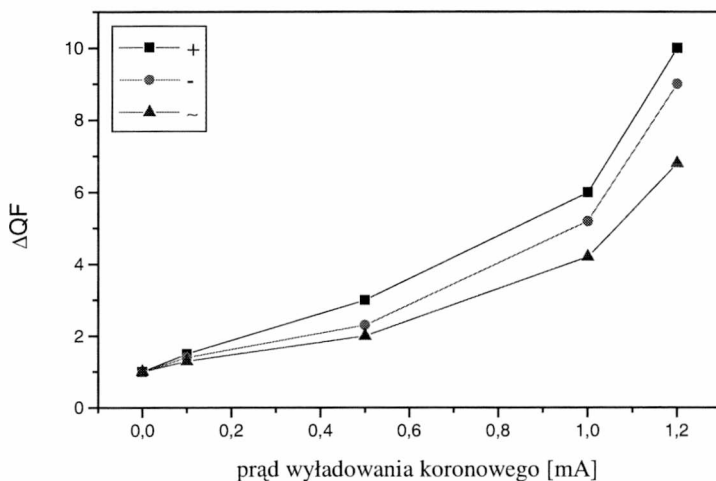
W kolejnym etapie produkcji wytworzone włókniny podlegają procesowi elektryzacji w polu elektrycznym. Najczęściej stosuje się metodę wyładowania ulotowego [75]. Ulot jest jedną z najlepszych metod dla ładowania materiałów niepolarnych. Z ostrzowej lub strunowej elektrody wstrzykiwany jest ładunek pochodzący z wyładowania ulotowego w powietrzu. Ładunki mogą być wprowadzone do włókien już podczas ich wyciągania lub do gotowej włókniny. W pracy [29] opisano możliwość elektryzacji włókien podczas ich wytwarzania. Schemat takiego układu przedstawiono na rysunku 3.8.



Rys. 3.8. Schemat procesu elektryzacji włókien pod głowicą

Elektroda ulotowa, będąca szeregiem ostrzy zamocowanych w izolującym teflonowym wałku, emituje strumień jonów prostopadłych do strumienia wyciąganych pod głowicą włókien. Dla ukierunkowania strumienia jonów zastosowano uziemioną przeciwelektrodę zamocowaną po przeciwnej stronie włókien. Jony i elektrony dyfundują do wnętrza polimeru. Po zastygnięciu włókien ładunki elektryczne ulegają spulapkowaniu w strukturze polimeru.

Stosując opisany układ, autorzy przeprowadzili wiele eksperymentów, zmieniając parametry procesu elektryzacji. W celu porównania osiągniętych wyników posłużono się współczynnikiem jakości filtracji QF . Zastosowanie takiego wskaźnika umożliwiło uniezależnienie się od różnic w grubości włókniny. Zależność względnej zmiany ΔQF od prądu wyładowania ulotowego przedstawiono na rysunku 3.9. Osiągnięte przez autorów wyniki wskazują, że najlepsze efekty daje zastosowanie dodatniego napięcia stałego na elektrodzie wyładowczej.



Rys. 3.9. Zależność zmiany współczynnika jakości filtracji od prądu wyładowania ulotowego dla napięć stałych i napięcia przemiennego [29]

Badano również stabilność elektryzowanych włókien. W tym celu obserwowano zmiany właściwości filtracyjnych włókniny w funkcji czasu. Okazało się, że skuteczność filtracji, po początkowym spadku, stabilizuje się na wysokim poziomie.

Do produkcji włókien mogą być też stosowane takie procesy technologiczne jak cięcie naelektryzowanej ulotem folii czy elektrostatyczne przedzielenie. Elektrospinning również umożliwia wytwarzanie bardzo cienkiego włókna elektretowego podczas jednostopniowego procesu, ale jego wydajność jest raczej niska [81, 238].

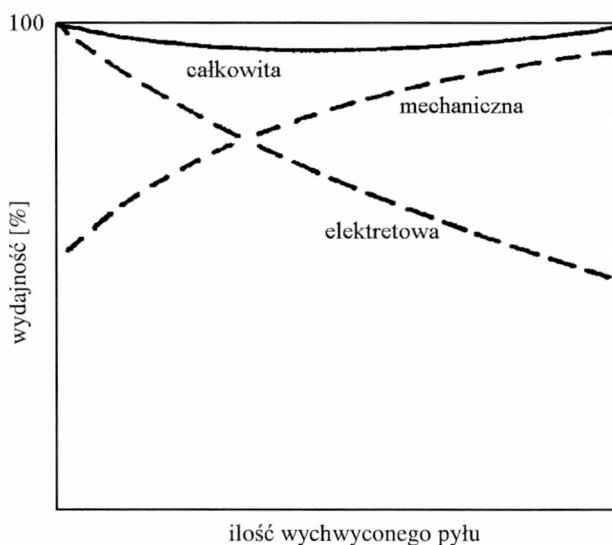
Materiały włókniste stosowane do filtracji powietrza zapewniają dużą skuteczność filtracji cząstek pyłu i mały opór przepływu powietrza. W porównaniu do filtrów mechanicznych, ładunki elektrostatyczne zgromadzone we włóknach zwiększają wydajność filtracji. Filtry elektretowe charakteryzują się dużo mniejszym oporem aerodynamicznym w porównaniu do filtrów mechanicznych o tej samej wydajności i powierzchni. Zastosowanie włókien elektretowych do wytwarzania takich filtrów zapewnia nie tylko dobrą skuteczność filtracji, ale również bardzo duży komfort użytkowania, gdyż są one lekkie i nie tłumią mowy. Są również mniejsze w porównaniu do wyrobów stosujących mechaniczne elementy filtracyjne. Dużą zaletą filtrów elektretowych jest to, że aktywnie wychwytyują cząstki submikronowe, co w tradycyjnych mechanicznych konstrukcjach jest możliwe dopiero przy zastosowaniu bardzo gęstych siatek o oczkach również submikronowych. Efektywna filtracja cząstek submikronowych ma szczególne znaczenie, ponieważ właśnie te cząstki stanowią największe zagrożenie dla zdrowia.

Do zalet filtrów z ładunkiem elektrycznym można zatem zaliczyć:

- dużą skuteczność filtracji,
- wychwytywanie cząstek submikronowych,

- mały opór stawiany przepływającemu medium,
- równomierne osadzanie zanieczyszczeń w strukturze włókniny, co opóźnia „zapychanie się” układu i wydłuża czas użytkowania filtrów,
- brak konieczności stosowania zewnętrznego źródła zasilania (ładunki elektryczne są wbudowane w strukturę materiału),
- łatwą eksploatację,
- mały koszt produkcji.

Na początku lat osiemdziesiątych XX w. w grupie van Turnhouta opracowano nową generację filtrów elektretowych [241]. Zastosowano cieńsze nici elektretowe, wypróbowano też nici skręcone. W obu przypadkach uzyskano znaczną poprawę i tak już dużej efektywności zbierania pyłu. Wzrost ten uzyskano z równoczesnym zmniejszeniem masy przypadającej na jednostkę powierzchni filtru. Obok prac van Turnhouta, ukazały się również publikacje wielu innych autorów [18, 77, 117, 167, 173, 184, 194, 238]. Część z nich koncentruje się na badaniach nad materiałami na włókniny filtracyjne [167, 173], pozostałe dotyczą procesu produkcji [77, 117, 238] i właściwości włóknin filtracyjnych [18, 184, 194].



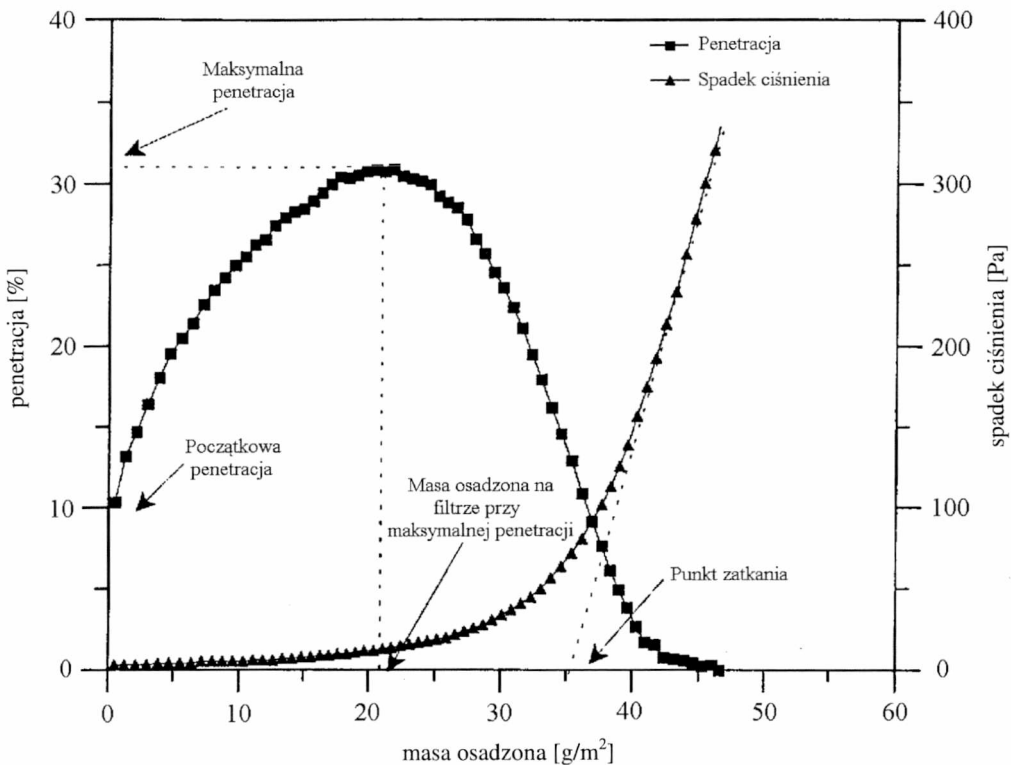
Rys. 3.10. Zależność elektrycznej i mechanicznej wydajności filtru elektretowego w zależności od ilości wychwyconego pyłu [239]

Dziś, filtry elektretowe produkowane są na dużą skalę, jednak wciąż poszukuje się nowych rozwiązań, umożliwiających poprawę i tak już dużej efektywności zbierania pyłu. Skuteczność filtracji włóknin elektretowych zależy m.in. od gęstości ładunku powierzchniowego, struktury upakowania włókien, grubości filtru oraz wymiarów cząstek aerozoli i ich ładunku. Maleje ona eksponencjalnie z czasem ekspozycji

w wyniku zachodzących w materiale procesów starzeniowych i skończonego czasu życia elektretu [18]. Efektywność filtra elektretowego maleje zatem w trakcie eksploatacji, a opór rośnie wskutek odkładania się rosnącej liczby cząstek na elektretowych włóknach. W związku z tym opracowano taką konstrukcję [239], w której malejąca efektywność elektrostatycznego filtrowania kompensowana jest wzrostem mechanicznej efektywności, co przedstawiono na rysunku 3.10.

Dla filtrów, zarówno mechanicznych jak i elektrostatycznych, zależność penetracji i spadku ciśnienia od osadzonej masy filtrowanego medium przedstawiono na rysunku 3.11 [247].

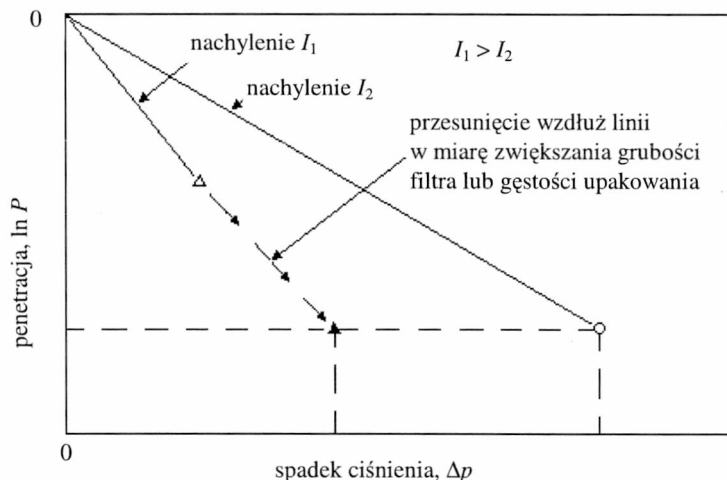
Z zależności tych wynika, że spadek ciśnienia rośnie eksponencjalnie wraz ze wzrostem masy osadzonej na filtrze, a penetracja osiąga maksimum. W celu uzyskania efektywnej filtracji trzeba odpowiednio dobrać penetrację i spadek ciśnienia.



Rys. 3.11. Zależność penetracji i spadku ciśnienia w funkcji masy materiału osadzanego na filtrze

Na rysunku 3.12 pokazano współczynnik jakości filtracji QF , zdefiniowany wzorem (3.2) dla dwóch przykładowych filtrów [42]. Współczynnik jakości pierwszego filtru ma wyższą wartość penetracji niż filtru drugiego. Można zredukować wartość

penetracji przez wzrost grubości filtra lub gęstości upakowania. Wzrost tych parametrów nie zmienia współczynnika jakości filtracji, ponieważ $\ln P$ i Δp zmieniają się proporcjonalnie z grubością filtra i gęstością upakowania. W konsekwencji można uzyskać dla pierwszego filtra taką samą penetrację przy niższym spadku ciśnienia.



Rys. 3.12. Zależność penetracji od spadku ciśnienia ilustrująca współczynnik jakości filtracji [42]

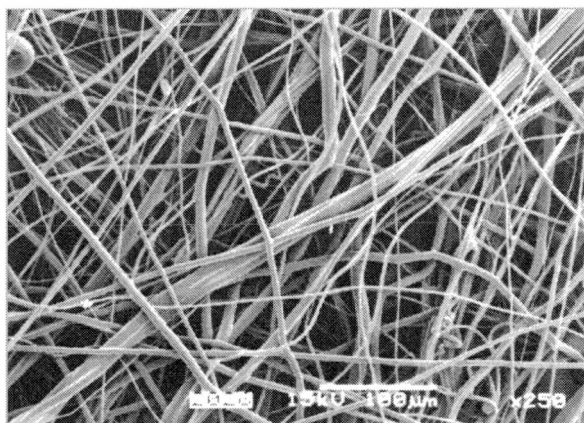
Z przytoczonego przeglądu literatury wynika, że elektretowe filtry aerozolowe mają wyjątkowe właściwości, będące kombinacją dużej wydajności filtracji, małego oporu przepływu oraz znacznej zdolności magazynowania pyłu. Te korzystne właściwości wynikają z bardzo efektywnego działania sił elektrostatycznych. Podstawową cechą zastosowanego materiału jest tu fakt, że ładunki elektryczne są wbudowane i nie wymagają stosowania zewnętrznego źródła zasilania.

Polimerowe filtry elektretowe są powszechnie stosowane do wychwytywania cząstek aerozolowych z zanieczyszczonych gazów. Pyłowe filtry aerozolowe o dużej wydajności i małym spadku ciśnienia są ideałem, którego stale się poszukuje. Wydaje się, że filtry elektretowe są pod tym względem bliskie takiemu ideałowi i w najbliższej przyszłości mogą sprostać tym wymaganiom.

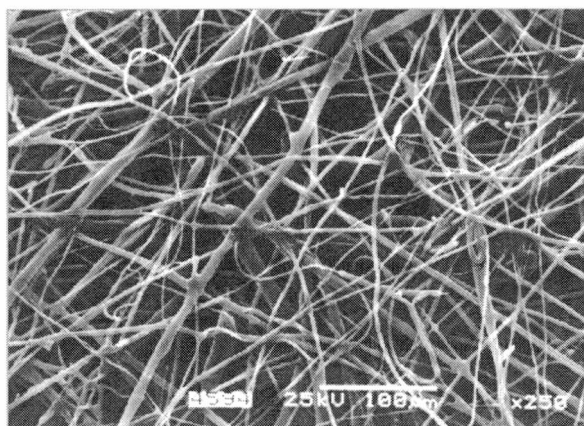
Doświadczenia własne w tym zakresie przedstawiono w publikacjach, które dotyczą procesu wytwarzania włóknin filtracyjnych [105, 106, 110], jak również badania ich właściwości elektrostatycznych i filtracyjnych [93, 94, 107, 108, 109, 145, 149, 177, 178]. Wybrane, ważniejsze elementy tych prac przedstawiono w podrozdziałach 3.4–3.7.

3.4. ELEKTRETOWE I FILTRACYJNE WŁAŚCIWOŚCI WŁÓKNINY POLIPROPYLENOWEJ Z ŁADUNKIEM IMPLANTOWANYM W PROCESIE PRODUKCJI

Włókninę polipropylenową PP typu MALEN PF-401 wytworzono metodą pneumatyczną w procesie produkcyjnym z granulatu polipropylenowego MALEN P typ F-401, produkowanego przez Polski Koncern Naftowy ORLEN. Włókninę, przeznaczoną do badań, uformowano w procesie produkcji ulotem wysokiego napięcia ze strunowej elektrody o potencjale +25 kV.



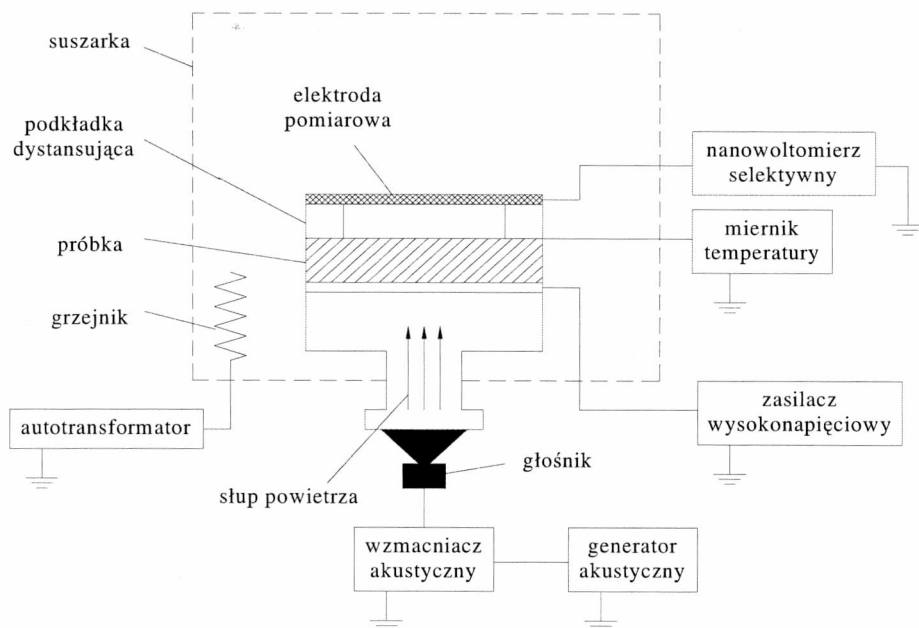
Rys. 3.13. Powierzchnia włókniny klasy P1, powiększenie 250 razy



Rys. 3.14. Powierzchnia włókniny klasy P2, powiększenie 250 razy

Polipropylen (MALEN PF-401) jest niepolarnym materiałem o bardzo małej konduktywności. Badaniom poddano dwa rodzaje włókniny polipropylenowej, P1 i P2 (klasyfikacja wg PN/EN 143 i 149) [189, 190], o gramaturach odpowiednio 78 g/m^2 i 104 g/m^2 . Grubość włókniny P1 wynosi około 1 mm. Składa się ona z włókien o średnicach od 3 do $20 \mu\text{m}$. Średnice włókien włókniny P2 mieszczą się w przedziale od 0,5 do $10 \mu\text{m}$. Grubość włókniny P2 wynosi około 1,6 mm i jest bardziej puszysta. Mikrofotografie powierzchni włókien otrzymane w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) przedstawiono na rysunkach 3.13 i 3.14. W próbkach włókniny widoczne są beładnie ułożone włókna PP.

Właściwości filtracyjne włókien elektretowych zależą od wielu czynników, z których bardzo istotna jest wartość zgromadzonego ładunku. Wielkością charakteryzującą gęstość zgromadzonego ładunku jest napięcie zastępcze U_z , które można bezpośrednio zmierzyć za pomocą metody kompensacyjnej [192]. Schemat układu pomiarowego do badania włókien elektretowych tą metodą przedstawiono na rysunku 3.15. Badana próbka umieszczona jest na dolnej, elastycznej elektrodzie wprawianej w drgania przez wibrujący słup powietrza, wzbudzany za pomocą membrany głośnika.



Rys. 3.15. Schemat układu do pomiaru napięcia zastępczego w warunkach termicznie stymulowanych

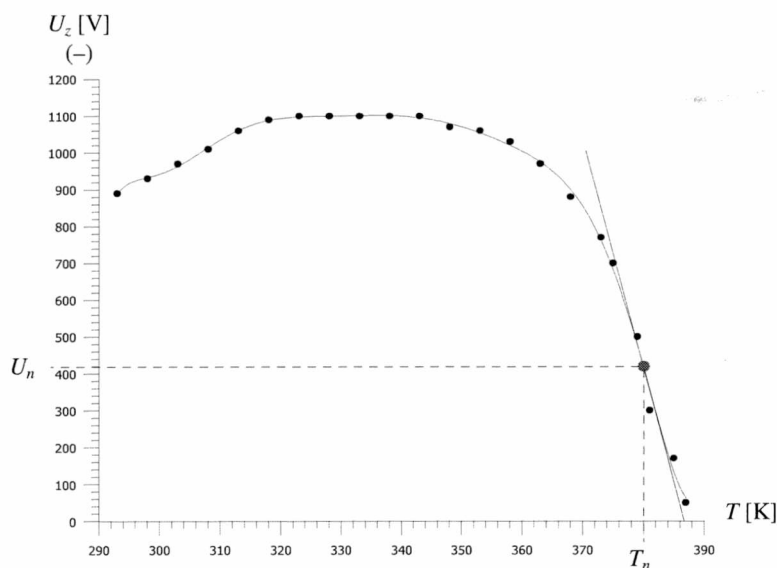
Górna elektroda umieszczona jest nad górną powierzchnią próbki w pewnej odległości. W szczelinie powietrznej pod górną elektrodą generuje się pole elektryczne pochodzące od ładunków elektrycznych w próbce. Składowa zmienna tego pola jest wykrywana za pomocą nanowoltomierza selektywnego. Podając odpowiednie napię-

cie stałe do dolnej elektrody, można skompensować natężenie pola elektrycznego w szczelinie. Wtedy wskazanie woltomierza selektywnego jest równe zero, a wartość napięcia kompensacyjnego jest równa napięciu zastępczemu U_z . Napięcie zastępcze U_z związane jest z efektywną gęstością powierzchniową ładunku q_s zależnością

$$q_s = q_{sr} - P_r = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r U_z}{d} \quad (3.3)$$

przy czym: q_{sr} – gęstość ładunku swobodnego, P_r – wolnorelaksacyjna lub zamrożona polaryzacja, ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni, ϵ_r – przenikalność elektryczna względna włókniny, d – grubość włókniny elektretowej.

Metoda termicznie stymulowanego napięcia zastępczego (TSU_z) polega na pomiarze napięcia zastępczego U_z podczas temperatury narastającej liniowo w funkcji czasu. Termogram umożliwia uzyskanie informacji o stabilności ładunków zgromadzonych we włókninie elektretowej. W pewnym przedziale temperatur szybkość zaniku ładunków jest wyraźnie większa i napięcie zastępcze zanika do zera. Charakterystyczny termogram napięcia zastępczego dla włókniny P1 przedstawiono na rysunku 3.16.



Rys. 3.16. Zależność napięcia zastępczego włókniny elektretowej P1 od temperatury

Spadek homoładunku podczas termicznie stymulowanego rozładowania, przy liniowym naroście temperatury, można opisać, posługując się aproksymacją Turnhouta [147, 242]

$$q_s^{T(t)}(T) \cong q_{s0} \exp \left[-\frac{kT^2}{bW\tau_0} \exp \left(-\frac{W}{kT} \right) \right] \quad (3.4)$$

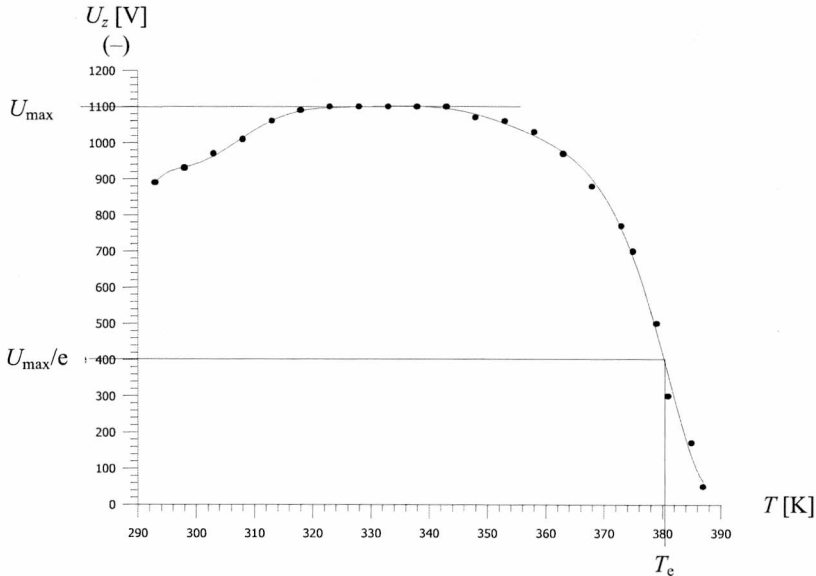
gdzie: q_{s0} – początkowa wartość homoladunku, W – energia aktywacji, k – stała Boltzmann, τ_0 – stała, T – temperatura.

Charakterystyka $q_s^{T(t)}(T)$ ma punkt przegięcia dla pewnej charakterystycznej temperatury T_n . Wyznaczając nachylenie stycznej w punkcie przegięcia, można obliczyć energię aktywacji ze wzoru:

$$W = -\frac{kT_n^2}{q_s(T_n)} \left. \frac{dq_s^{T(t)}(T)}{dT} \right|_{T=T_n} \quad (3.5)$$

w którym k – stała Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), T_n – temperatura w punkcie przegięcia, $U_n(T_n)$ – napięcie w punkcie przegięcia, $\tan \alpha$ – nachylenie krzywej, stycznej do punktu przegięcia.

Dla charakterystyki przedstawionej na rysunku 3.16: $U_n = 420$ V, $T_n = 380$ K, $\tan \alpha = -66$ V/K $\Rightarrow W = 3,13 \times 10^{-19}$ J.



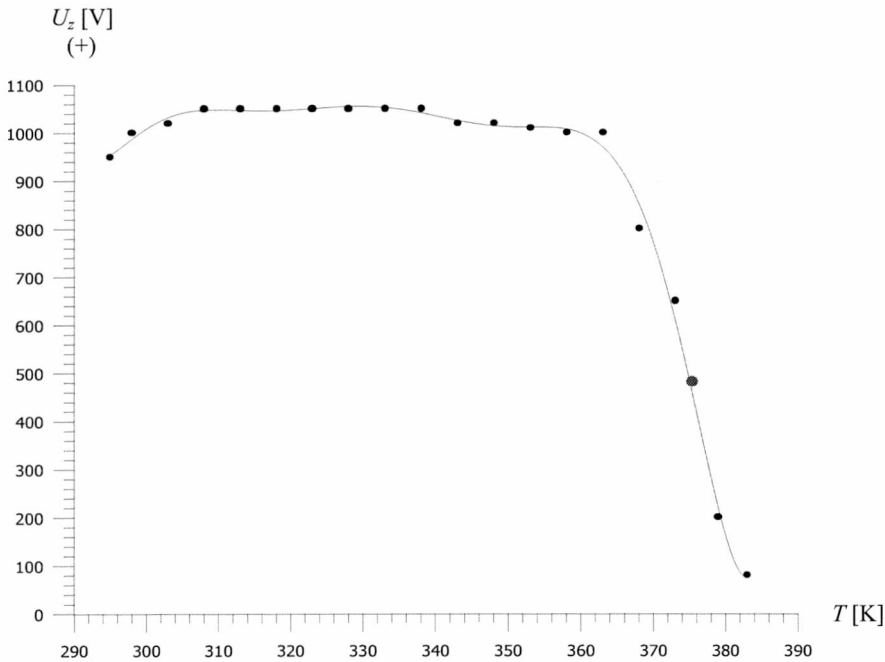
Rys. 3.17. Zależność napięcia zastępczego włókny elektretowej P1 od temperatury

Jeśli znana jest temperatura T_e (rys. 3.17), którą określa się jako temperaturę, w której napięcie zastępcze przyjmuje wartość U_{zm}/e , a U_{zm} jest wartością maksymalną

malną napięcia zastępczego, natomiast e jest podstawą logarytmu naturalnego, b – współczynnikiem narostu temperatury, to czas życia ładunku w temperaturze T można oszacować z równania

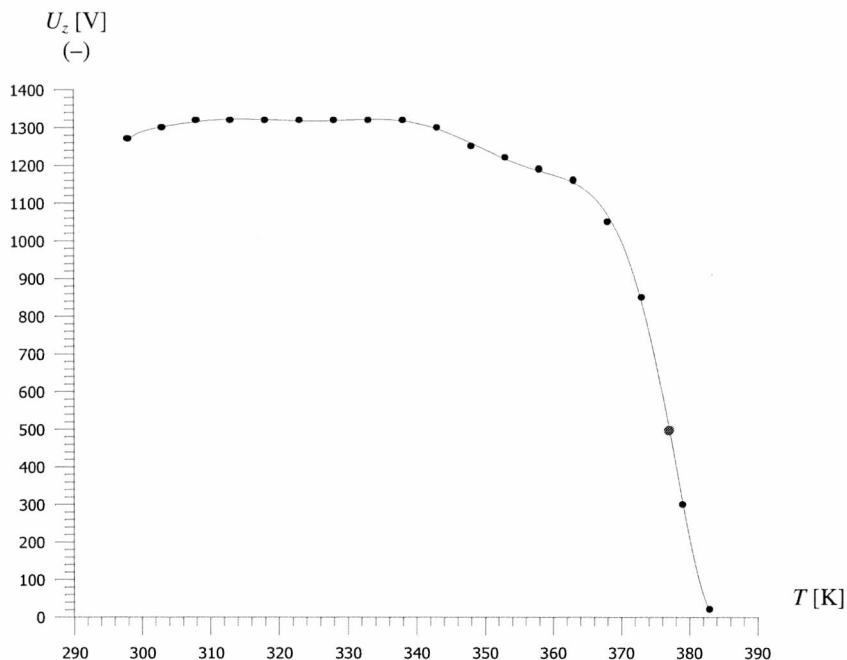
$$\tau(T) \approx \frac{kT_e^2}{bW} \exp \frac{W}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_e} \right) \quad (3.6)$$

Na podstawie charakterystyk napięcia zastępczego elektretów z włókniny polipropylenowej PP, typu MALEN PF-401, w funkcji liniowo narastającej temperatury oszacowano czasy życia implantowanych ładunków. Podjęto również próbę znalezienia zależności między elektrycznym ładunkiem zastępczym na powierzchni włókniny elektretowej a wskaźnikiem filtracji. Badania te uzupełniono obserwacją struktury materiału w mikroskopie elektronowym. Wyniki tych badań zamieszczono w pracach [94, 145].



Rys. 3.18. Zależność napięcia zastępczego włókniny elektretowej klasy P1 od temperatury

Przykładowe zależności $U_z = f(T)$ dla włókniny P1 i P2 pokazano odpowiednio na rysunkach 3.18 i 3.19. Pomiary wykonano przy naroście temperatury 1,2 K/min.



Rys. 3.19. Zależność napięcia zastępczego włókniwy elektretowej klasy P2 od temperatury

Wartości energii aktywacji oraz czasu życia elektretów z włókniwy polipropylenowej klasy P1 i P2, obliczone dla temperatury 293 K, podano w tabeli 3.1. Dane zawarte w tabeli 3.1 wskazują, że czas życia ładunku dla włókniwy P2 jest dwukrotnie dłuższy niż wyznaczony dla włókniwy P1.

Tabela 3.1. Energia aktywacji oraz czas życia ładunku w temperaturze 293 K dla włókniw polipropylenowych

Klasa włókniwy polipropylenowej	T_n [K]	U_n [V]	W [eV]	τ [s]	τ [lata]
P1	376	390	2,03	$4,2 \cdot 10^7$	1,3
P2	377	465	2,16	$8,36 \cdot 10^7$	2,7

Wskaźnik filtracji wyznaczono metodą znormalizowaną [191] z użyciem stałych cząstek chlorku sodu. Stałe cząstki chlorku sodu wytwarza się przez zdyspergowanie wodnego roztworu NaCl sprężonym powietrzem i odparowanie wody z powstałych cząstek ciekłych. Aerosol, w którym cząstki chlorku sodu stanowią fazę rozproszoną, spalany jest w płomieniu wodorowym. Intensywność żółtej barwy produktów spalania określona przed i za badanym obiektem umożliwia określenie wskaźnika filtracji.

Wskaźnik filtracji w procentach wyznaczono z zależności

$$P = \frac{I_2 - I_0}{I_1 - I_0} 100\% \quad (3.7)$$

gdzie: I_0 – wskazania własne fotometru, mV, I_1 – wskazania fotometru odpowiadające stężeniu aerozolu doprowadzonego do badanego obiektu, mV, I_2 – wskazania fotometru odpowiadające stężeniu aerozolu za badanym obiektem, mV.

Im niższy wskaźnik filtracji, tym lepsze właściwości filtracyjne włókny. Najmniejsza wartość P , możliwa do wyznaczenia w tej metodzie, równa jest 0,001%.

Podczas badań, strumień aerozolu kierowano na elektryzowaną stronę, odpowiednio włókny P1 lub P2. Stwierdzono, że wskaźnik filtracji dla badanych włókien mieści się w dopuszczalnym przedziale, określonym normą PN/EN 143 [189]. Dla włókny P1 zawiera się on w granicach 4–7% i praktycznie nie zależy od wartości ładunku powierzchniowego. Dla włókny P2 wskaźnik filtracji jest zdecydowanie niższy i nie przekracza 2%, czyli skuteczność filtracji wynosi powyżej 98%.

Badania mikroskopowe włókny polipropylenowej PP typu MALEN PF-401, uformowanej w procesie produkcji, wykazały, że struktura materiału jest niejednorodna [94, 145]. Niejednorodna jest też średnica włókien, z których jest zbudowana. Taka struktura odpowiedzialna jest za duże rozrzuty gęstości ładunku na powierzchni materiału. Pomiary uśrednionej gęstości ładunku wykazały, że gęstość, tak jak i znak ładunku, zmieniają się od punktu do punktu w sposób nieregularny, zdecydowanie jednak zależny od rodzaju włókny.

Nie stwierdzono widocznej zależności między średnią wartością gęstości ładunku (uśrednienie z powierzchni 20 cm²) a wartością wskaźnika filtracji. Nie oznacza to jednak, że gęstość ładunku nie ma wpływu na wymieniony parametr. Wpływ ten jest bardzo istotny, ponieważ o skuteczności filtracji decydują między innymi wartości pól elektrycznych w mikroobszarach – w przestrzeni wokół włókien. W pracach Kacprzyka [96, 97] wykazano, że wyładowania wsteczne, w przypadku materiałów niejednorodnych o wysokiej rezystywności skrośnej, np. włókien, są podstawowym mechanizmem odpowiedzialnym za ograniczenie potencjału powierzchniowego. Pomiar średniej wartości gęstości ładunku jest, w tym przypadku, czułym wskaźnikiem jednorodności procesu elektryzacji włókny.

Skuteczność filtracji włókny P2, na poziomie 98%, należy wiązać nie tylko z jej właściwościami elektrostatycznymi, ale również z mniejszą średnicą włókien, bardziej puszystą budową i większą grubością włókny. Cieńsze włókna mają większą powierzchnię zbierającą pył. Wytwarzają też bardziej niejednorodne pole elektryczne o większym gradiencie, co sprzyja wyłapywaniu cząstek nienaładowanych. Uzyskane wyniki są zgodne z otrzymanymi, w latach osiemdziesiątych XX wieku, przez van Turnhouta [241], który opracował nową generację filtrów elektretowych z zastosowaniem cieńszych włókien, uzyskując znaczną poprawę i tak już dużej skuteczności filtrowania.

Praktycznie jednakowe temperatury półzaniku ładunku, wyznaczone dla włókien P1 i P2 (odpowiednio 375 K i 380 K) oznaczają, że elektrety P1 i P2 powinny charakteryzować się zbliżoną stabilnością ładunku, wprowadzonego podczas elektryzacji. Czas życia ładunku elektretów zależy jednak nie tylko od temperatury półzaniku ładunku, ale również od dynamiki zmian potencjału zastępczego próbki w funkcji temperatury, która wpływa na energię aktywacji. Przykładowe charakterystyki $U_z = f(T)$, podane na rysunkach 3.18 i 3.19, są dowodem na istnienie różnic w przebiegu krzywych $U_z = f(T)$. Oznacza to, że czasy życia ładunku dla poszczególnych włókien powinny być różne. Stwierdzono, że czas życia ładunku dla włókniyny klasy P2 jest ponaddwukrotnie dłuższy niż dla włókniyny klasy P1.

Doświadczenia zdobyte w badaniach nad włókninami filtracyjnymi, otrzymanymi bezpośrednio z procesu produkcji, skłoniły autorkę do oceny wpływu parametrów procesu technologicznego na elektrostatyczne właściwości włókien polipropylenowych.

3.5. ROLA PARAMETRÓW PROCESU TECHNOLOGICZNEGO W PROCESIE OTRZYMYWANIA ELEKTRETOWYCH WŁÓKNIN FILTRACYJNYCH

Przedmiotem badań były włókniny filtracyjne, otrzymane z granulatu polipropylenowego MALEN typ P F-401 metodą pneumatyczną.

Wykorzystane w badaniach włókniny wytworzono przy zmianie trzech parametrów procesu technologicznego:

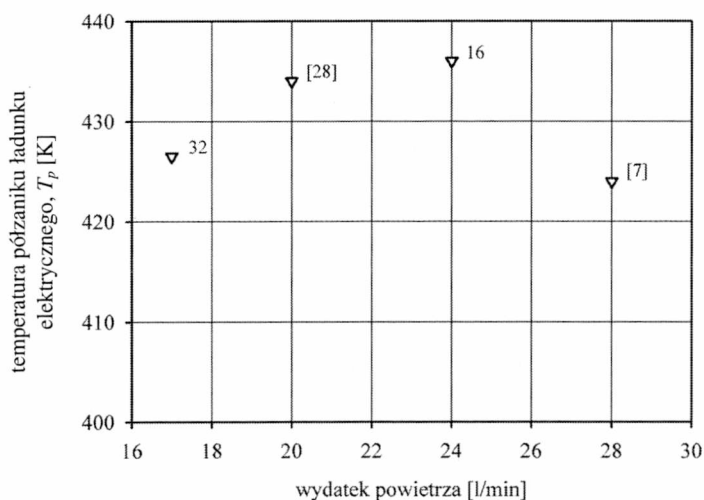
- wydatku powietrza,
- odległości głowicy od bębna,
- temperatury nawiewanego powietrza.

Zmieniając podstawowe parametry procesu w metodzie pneumatycznej, takie jak: temperatura, wydatek powietrza, odległość głowicy od bębna czy prędkość obrotowa bębna, można wpływać na średnicę włókien i gęstość upakowania otrzymywanej włókniyny [28, 30]. Dla różnych warunków technologicznych wytworzono zarówno materiały nienaelektryzowane, jak i obdarzone ładunkiem elektrycznym. Włókniny elektryzowano bezpośrednio w procesie produkcyjnym z zastosowaniem wyładowania ulotowego z elektrody strunowej.

Włókniny poddano pomiarom rozkładu gęstości powierzchniowej ładunku wzdłuż arkusza. Wykorzystując przebiegi napięcia zastępczego w funkcji temperatury, wyznaczono temperaturę półzaniku ładunku. Na podstawie badań mikroskopowych przeanalizowano wpływ wydatku powietrza na strukturę materiału. Określono wskaźnik filtracji dla włókien elektryzowanych i nieelektryzowanych.

Do badań wpływu wydatku powietrza na strukturę i właściwości elektrostatyczne materiału filtracyjnego przygotowano arkusze włókniny, które wyprodukowano przy wydatku powietrza w zakresie 17–28 l/min. Odległość głowicy od bębna wynosiła 10 cm, a temperatura powietrza 285 °C. Proces elektryzacji odbył się metodą wyładowania ulotowego, przy napięciu równym +25 kV.

Temperatury półzaniku ładunku elektrycznego T_p dla włókien (numery arkuszy: 7, 16, 28, 32) wytworzonych w procesie technologicznym przy różnym wydatku powietrza ilustruje rysunek 3.20. Numery arkuszy umieszczone w nawiasach kwadratowych oznaczają, że dla danej próbki wykonano badania mikroskopowe.



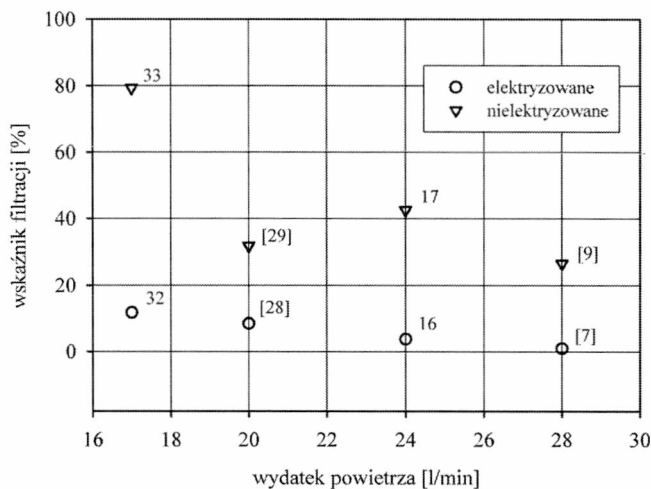
Rys. 3.20. Temperatury półzaniku ładunku elektrycznego włókien w zależności od wydatku powietrza

Tabela 3.2. Wybrane właściwości włókien polipropylenowych w zależności od wydatku powietrza, Δp – spadek ciśnienia, P – wskaźnik filtracji, S_p – stopień puszystości

Stan włókniny	Nr arkusza włókniny	Wydatek powietrza l/min	Waga arkusza g	Δp Pa	P %	S_p
Elektryzowana	7	28	94,1	128,3	1,0	3
	16	24	98,0	84,6	3,8	2
	28	20	97,0	47,2	8,5	1
	32	17	114,0	40,2	11,8	0
Nieelektryzowana	9	28	92,3	120,7	26,6	3
	17	24	99,0	83,4	42,6	2
	29	20	98,0	83,3	31,8	1
	33	17	115,2	42,2	79,3	0

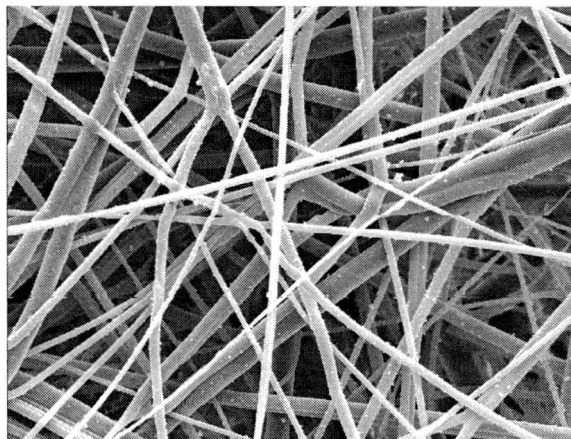
W tabeli 3.2 podano wyniki pomiarów takich parametrów włókien, jak: waga arkusza, spadek ciśnienia na filtrze, wskaźnik filtracji w zależności od wydatku powietrza. Ponadto określono stopień puszystości włókniny w skali od 0 (próbka zbita) do 4 (próbka puszysta).

Na rysunku 3.21 przedstawiono wskaźnik filtracji włókien w zależności od wydatku powietrza w procesie pneumotermicznym.

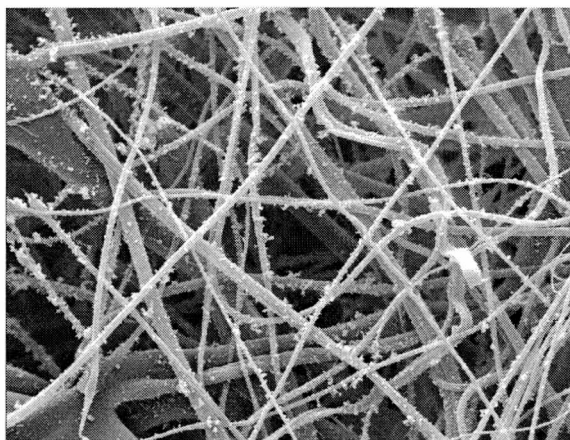


Rys. 3.21. Wskaźnik filtracji w zależności od wydatku powietrza dla włókien elektryzowanych i nieelektryzowanych

Obrazy mikroskopowe powierzchni próbek wyciętych z arkuszy włókien elektryzowanych i nieelektryzowanych, po procesie filtracji, pokazano na rysunkach 3.22 i 3.23.



Rys. 3.22. Obraz mikroskopowy powierzchni nieelektryzowanej włókniny [29] po procesie filtracji, powiększenie 500 razy



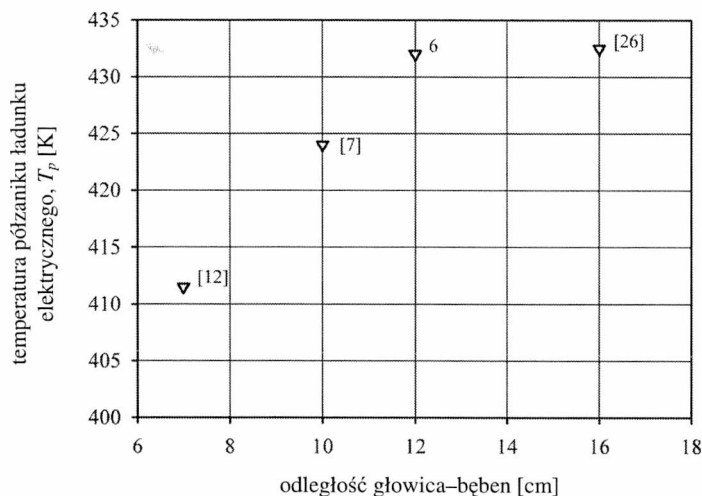
Rys. 3.23. Obraz mikroskopowy powierzchni elektryzowanej włókniny [28]
po procesie filtracji, powiększenie 500 razy

Badania wpływu wydatku powietrza na strukturę i właściwości filtracyjne włóknin wytworzonych przy stałej temperaturze nawiewanego powietrza (285 °C) oraz stałej odległości głowicy od bębna (10 cm) wskazują, że rozkład gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego wzdłuż włóknin, niezależnie od zastosowanego wydatku powietrza, jest niejednorodny. Pomiary napięcia zastępczego w funkcji temperatury wykazały zależność temperatury półzaniku ładunku elektrycznego od wydatku powietrza (rys. 3.20).

Wskaźnik filtracji włóknin, zarówno elektryzowanych jak i nieobdarzonych ładunkiem elektrycznym maleje ze wzrostem wydatku powietrza (rys. 3.21). W przypadku włókniny nieelektryzowanej wzrost wydatku powietrza z 17 do 28 l/min powoduje trzykrotny spadek wskaźnika filtracji. Analogiczna zmiana wydatku powietrza dla włóknin elektryzowanych daje spadek wskaźnika filtracji około dwunastokrotny. Jednocześnie taka zmiana wydatku zwiększa trzykrotnie spadek ciśnienia na filtrze. Z danych zamieszczonych w tabeli 3.2 wynika też, że wzrost skuteczności filtracji wiąże się wyraźnie ze zwiększeniem stopnia puszystości włókniny.

Do badań wpływu odległości między głowicą a bębniem na właściwości elektrostatyczne przygotowano arkusze włókniny, które wyprodukowano przy odległości między głowicą a bębniem zmienianej w zakresie 7–16 cm. Wydatek powietrza wynosił 28 l/min, a temperatura powietrza 285 °C.

Na rysunku 3.24 przedstawiono temperatury półzaniku ładunku elektrycznego T_p dla włóknin wytworzonych przy zmiennej odległości głowica–bęben. Podobnie jak poprzednio, numery arkuszy umieszczone w nawiasach kwadratowych oznaczają, że dla danej próbki wykonano badania mikroskopowe.



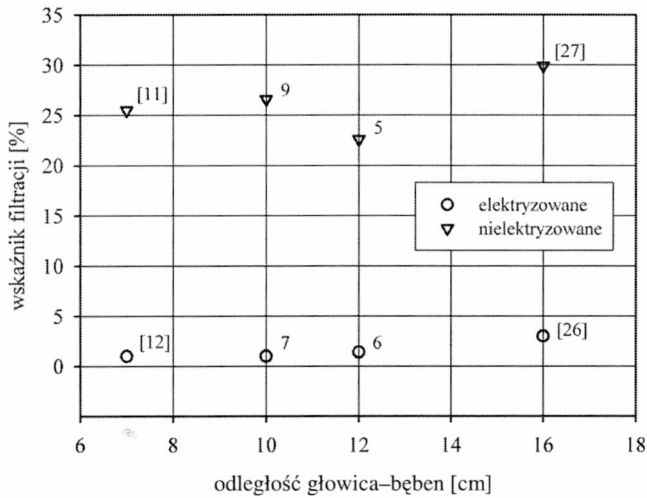
Rys. 3.24. Temperatury półzaniku ładunku elektrycznego włókien w zależności od odległości między głowicą a bębnem

W tabeli 3.3 podano wyniki pomiarów takich parametrów włókien, jak: waga arkusza, spadek ciśnienia na filtrze, wskaźnik filtracji w zależności od odległości między głowicą a bębmem. Ponadto określono stopień puszystości włókniny w skali od 0 (próbka zbita) do 4 (próbka puszysta).

Tabela 3.3. Wybrane właściwości włókien polipropylenowych w zależności od odległości między głowicą a bębmem, (d – odległość głowica-bęben, Δp – spadek ciśnienia, P – wskaźnik filtracji, S_p – stopień puszystości)

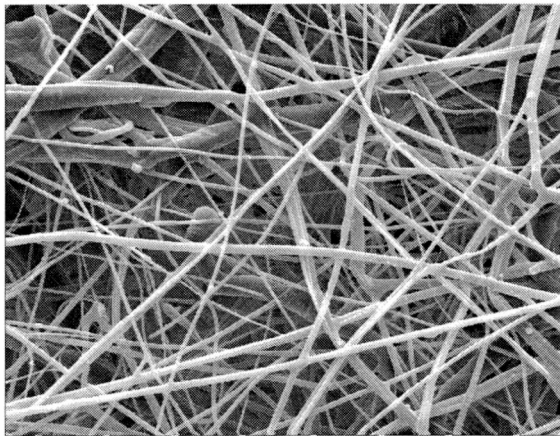
Stan włókniny	Nr arkusza włókniny	d cm	Waga arkusza g	Δp Pa	P %	S_p
Elektryzowana	26	16	99,0	88,4	3,0	4
	6	12	99,0	125,0	1,4	3
	7	10	94,1	128,3	1,0	3
	12	7	100,2	184,2	1,0	3
Nieelektryzowana	27	16	97,0	89,1	29,9	4
	5	12	93,0	110,0	22,6	3
	9	10	92,3	120,7	26,6	3
	11	7	96,9	147,3	25,5	3

Na rysunku 3.25 przedstawiono wskaźnik filtracji włókien w zależności od odległości między głowicą a bębmem.



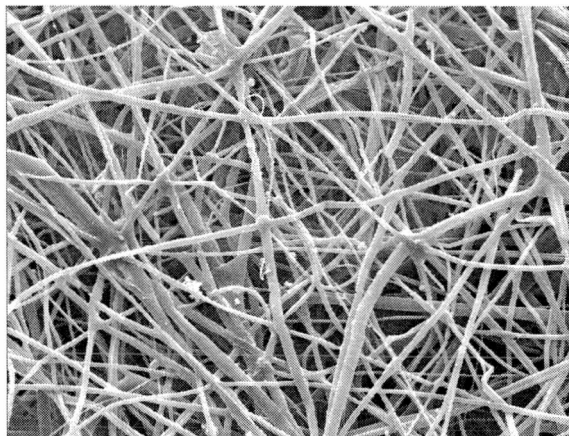
Rys. 3.25. Wskaźniki filtracji w zależności od odległości między głowicą a bębniem dla włókien elektryzowanych i nieelektryzowanych

Obrazy mikroskopowe powierzchni próbek wyciętych z arkuszy włókien elektryzowanych i nieelektryzowanych, po procesie filtracji, pokazano na rysunkach 3.26 i 3.27.



Rys. 3.26. Obraz mikroskopowy powierzchni nieelektryzowanej włókniny [11] po procesie filtracji, powiększenie 500 razy

W wyniku tej części badań stwierdzono, że rozkład gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego wzdłuż arkuszy włókien wytworzonych przy zmiennej odległości głowica-bęben jest bardzo nierównomierny. Badania napięcia zastępczego w funkcji temperatury wykazały bardzo wyraźną zależność temperatury półzaniku ładunku T_p od odległości głowica-bęben (rys. 3.24). Zmniejszenie tego dystansu powoduje jednocześnie zmniejszenie temperatury półzaniku ładunku. Zmniejszenie odległości głowica-bęben powoduje też

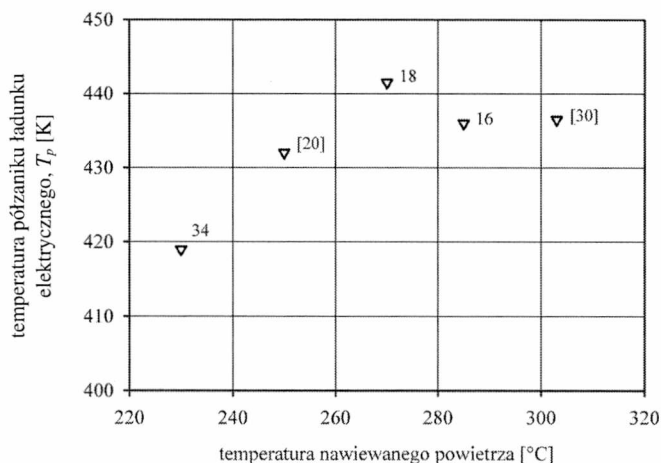


Rys. 3.27. Obraz mikroskopowy powierzchni elektryzowanej włókniny [12]
po procesie filtracji, powiększenie 500 razy

wzrost spadku ciśnienia na włókninie (tab. 3.3). Widoczna jest mało zróżnicowana pu-
szystość wytworzonych próbek.

Do badań wpływu temperatury nawiewanego powietrza na elektrostatyczne wła-
ściwości przygotowano arkusze włókniny, które wyprodukowano przy zmiennej tem-
peraturze powietrza w zakresie 230–303 °C. Odległość głowicy od bębna wynosiła 10 cm,
a wydatek powietrza – 24 l/min.

Na rysunku 3.28 przedstawiono temperatury półzaniku ładunku elektrycznego T_p
włóknin w funkcji temperatury nawiewanego powietrza w procesie technologicznym.
I w tym przypadku numery arkuszy umieszczone w nawiasach kwadratowych ozna-
czają, że dla danej próbki wykonano badania mikroskopowe.



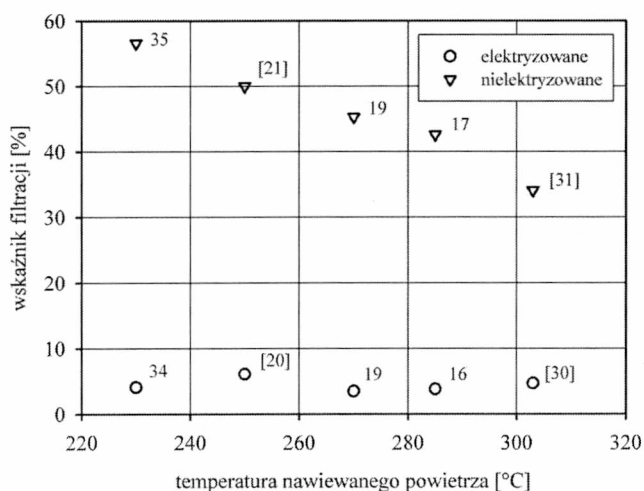
Rys. 3.28. Temperatury półzaniku ładunku elektrycznego T_p włóknin
w zależności od temperatury nawiewanego powietrza

W tabeli 3.4 podano właściwości eksploatacyjne włóknin w zależności od temperatury nawiewanego powietrza.

Tabela 3.4. Wybrane właściwości włóknin polipropylenowych w zależności od temperatury nawiewanego powietrza (Δp – spadek ciśnienia, P – wskaźnik filtracji, S_p – stopień puszystości)

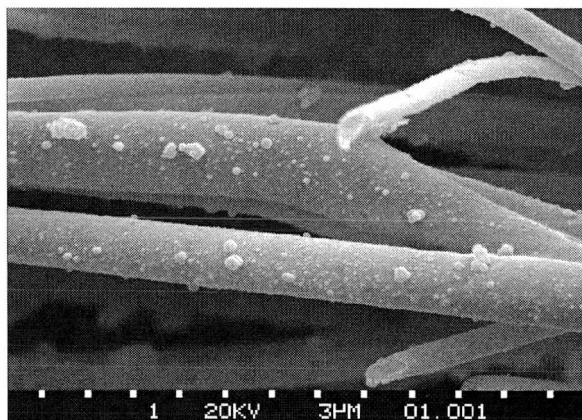
Stan włókniny	Nr arkusza włókniny	Temperatura powietrza °C	Waga arkusza g	Δp Pa	P , %	S_p
Elektryzowana	30	303	104,0,0	89,7	4,7	2
	16	285	98,0	84,6	3,8	2
	18	270	96,0	84,2	3,5	1
	20	250	97,5	76,1	6,1	2
	34	230	108,8	84,1	4,1	1
Nieelektryzowana	31	303	96,3	100,4	34,1	2
	17	285	99,0	83,4	42,6	2
	19	270	101,0	96,8	45,3	1
	21	250	97,4	77,0	50,0	2
	35	230	111,0	75,6	56,6	1

Wskaźniki filtracji włóknin w zależności od temperatury nawiewanego powietrza dla materiałów elektryzowanych i nieelektryzowanych pokazano na rysunku 3.29.

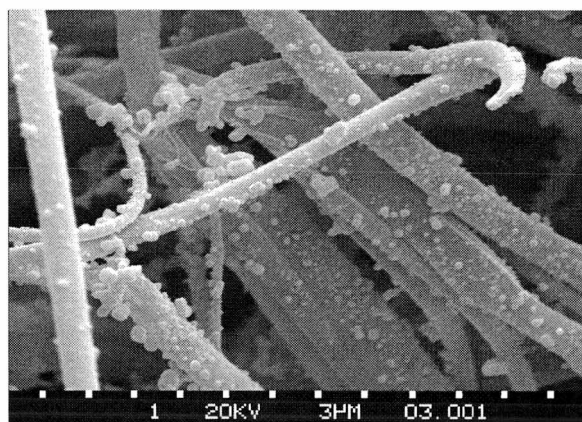


Rys. 3.29. Wskaźniki filtracji w zależności od temperatury nawiewanego powietrza dla włóknin elektryzowanych i nieelektryzowanych

Obrazy mikroskopowe powierzchni próbek wyciętych z arkuszy włóknin elektryzowanych i nieelektryzowanych, po procesie filtracji, pokazano na rysunkach 3.30 i 3.31.



Rys. 3.30. Obraz mikroskopowy powierzchni nieelektryzowanej włókny [31]
po procesie filtracji, powiększenie 3000 razy



Rys. 3.31. Obraz mikroskopowy powierzchni elektryzowanej włókny [30]
po procesie filtracji, powiększenie 3000 razy

Na podstawie pomiarów rozkładu gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego wzdłuż włóknin, podobnie jak w badaniach wpływu wydatku powietrza oraz wpływu odległości głowica-bęben, stwierdzono, że jest on niejednorodny. Pomiar napięcia zastępczego wykazały zależność temperatury półzaniku ładunku od temperatury nawiewanego powietrza (rys. 3.28). Optymalna temperatura nawiewanego

powietrza, która decyduje o temperaturze półzaniku ładunku, a co za tym idzie o trwałości elektretu, oscyluje w granicach 270 °C. Wskaźnik filtracji włókien nienaektryzowanych wyraźnie maleje ze wzrostem temperatury nawiewanego powietrza (rys. 3.29). Zwiększanie tej temperatury powoduje zbliżony do liniowego spadek wskaźnika filtracji oraz wzrost spadku ciśnienia (tab. 3.4). W przypadku włókien elektryzowanych, nie dostrzeżono wyraźnego wpływu temperatury nawiewanego powietrza na wskaźnik filtracji. Zmiana temperatury nawiewanego powietrza nie wpływa istotnie na puszystość materiału.

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono [105, 106, 110], że istnieje wyraźny wpływ parametrów procesu technologicznego na temperaturę półzaniku ładunku elektrycznego i wskaźnik filtracji.

Aby włóknina spełniała parametry materiału filtracyjnego klasy P2, jej wskaźnik filtracji wyznaczony metodą penetracji cząstek NaCl nie może przekroczyć 6%, wskaźnik filtracji w przedziale 6–20% kwalifikuje włókninę do klasy P1. Z pomiarów wskaźnika filtracji wynika, że norm tych nie spełnia żadna z nienaektryzowanych włókien. Spełniają je natomiast wszystkie włókniny naelektryzowane.

Z badań tych wynika, że włókniny przeznaczone na filtry przeciwpylowe wymagają wykonania optymalizacji warunków technologicznych; i tak w przypadku włókniny polipropylenowej najniższy wskaźnik filtracji, równy 1%, uzyskano stosując wysoki wydatek powietrza (28 l/min), małą odległość głowica–bęben (7 do 10 cm) oraz stosunkowo wysoką temperaturę nawiewanego powietrza (285 °C). Parametry te zapewniły dużą puszystość materiału, którego struktura składa się z dużej liczby bardzo cienkich włókien. Cieńsze włókna mają większą powierzchnię zbierającą pył. Wytwarzają też bardziej niejednorodne pole elektryczne o większym gradiencie, co sprzyja wyłapywaniu cząstek nienaładowanych [28, 93, 114].

3.6. WPŁYW PARAMETRÓW ELEKTRYZACJI NA WŁAŚCIWOŚCI FILTRACYJNE WŁÓKNIN POLIMEROWYCH

Podczas wytwarzania włókien filtracyjnych bardzo istotnym procesem jest elektryzowanie ich w polu elektrycznym [11, 14, 46, 85, 195, 238, 248].

Najczęściej stosuje się metodę wyładowania ulotowego w powietrzu. Ładunki mogą być wprowadzane do włókien już podczas ich wyciągania [29] lub do gotowej włókniny [28]. Elektroda ulotowa emituje strumień jonów prostopadły do strumienia wyciąganych pod głowicą włókien. Jony i elektrony osadzają się na płynnych włóknach i dyfundują do wnętrza polimeru. Po zastygnięciu włókien ładunki elektryczne ulegają spulapkowaniu w strukturze polimeru.

Doświadczenia własne w zakresie wpływu parametrów formowania na właściwości elektrostatyczne i filtracyjne elektretów przedstawiono w publikacjach [93, 107, 108, 109, 178]. W pracy [108] pokazano wpływ warunków elektryzacji włóknin polipropylenowych na ich właściwości filtracyjne. Zbadano zależność współczynnika jakości filtracji od wartości i biegunowości zastosowanego napięcia elektryzacji. Przedstawiono najbardziej korzystny układ łączenia warstw filtracyjnych w filtrach wielowarstwowych. Wykonano badania mikroskopowe powierzchni i przekroju włókien po filtracji mechanicznej i elektrostatycznej. Zaobserwowano różnice w sposobie wychwytywania cząstek aerozolu przez naelektryzowane i nienaelektryzowane włókna.

Przedmiotem badań były włókniny filtracyjne klasy P1 i P2 (klasyfikacja wg PN/EN 143 i 149) [189, 190], wytworzone z granulatu polipropylenowego PP typu MALEN PF-401. Włókniny wyprodukowano metodą pneumatyczną, a następnie uformowano z nich elektrety. Grubość włókniny klasy P1 wynosiła około 1 mm. Włókninę klasy P2, ze względu na sposób wytwarzania w procesie technologicznym, podzielono na dwa rodzaje, które oznaczono w pracy jako typ A lub B. Włóknina typu A jest jednowarstwowa, o grubości około 1,6 mm. Włóknina typu B składa się z trzech warstw o grubości około 0,6 mm każda.

Badania prowadzono na włókninach naelektryzowanych w procesie produkcji oraz na włókninach, których elektryzację wykonano w warunkach laboratoryjnych. W laboratorium wykorzystano metodę wyładowania ulotowego z elektrody strunowej. Stosowano też wyładowanie ulotowe z elektrody ostrzowej. W układzie z elektrodą ostrzową włókninę polipropylenową umieszczano na uziemionej elektrodzie w odległości 10 cm od ostrza. W drugim układzie, zamiast ostrza zastosowano strunę o średnicy 0,03 mm, pod którą przesuwano próbkę ze stałą prędkością, około 1 cm/s. Struna znajdowała się również w odległości 10 cm od próbki. Wytwarzanie elektretów odbywało się w temperaturze pokojowej. Istotnymi parametrami procesu elektryzacji była biegunowość i wartość napięcia ulotu (do 25 kV).

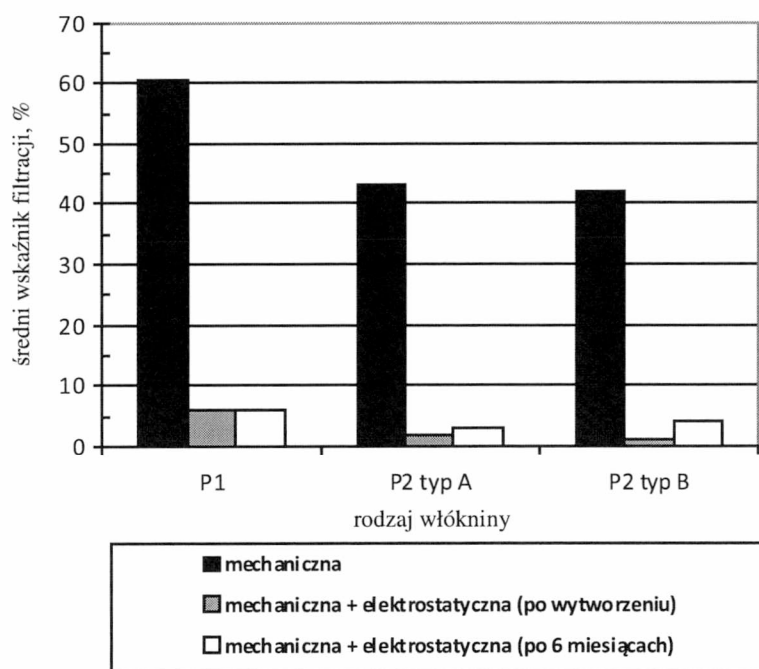
Ocenę właściwości filtracyjnych włókniny polipropylenowej klasy P1 oraz P2, typu A i typu B, wytworzonej i naelektryzowanej w procesie produkcji oraz klasy P2 typu B, uformowanej w laboratorium wykonano na podstawie pomiarów wskaźnika filtracji (P) oraz współczynnika jakości filtracji (QF). Wskaźnik filtracji wyznaczono dla nieelektryzowanych próbek w celu zbadania filtracji mechanicznej oraz dla wytworzonych z nich elektretów, aby określić wpływ procesu elektryzacji na właściwości filtracyjne materiału.

W przypadku włókniny P2 typu B, uformowanej w laboratorium, próbki do badań wskaźnika filtracji składały się z trzech warstw elektryzowanych niezależnie metodą wyładowania ulotowego z elektrody ostrzowej ± 10 kV lub strunowej ± 25 kV. Warstwy włókniny zestawiano w układy, zgodnie z opisem podanym w tabeli 3.5.

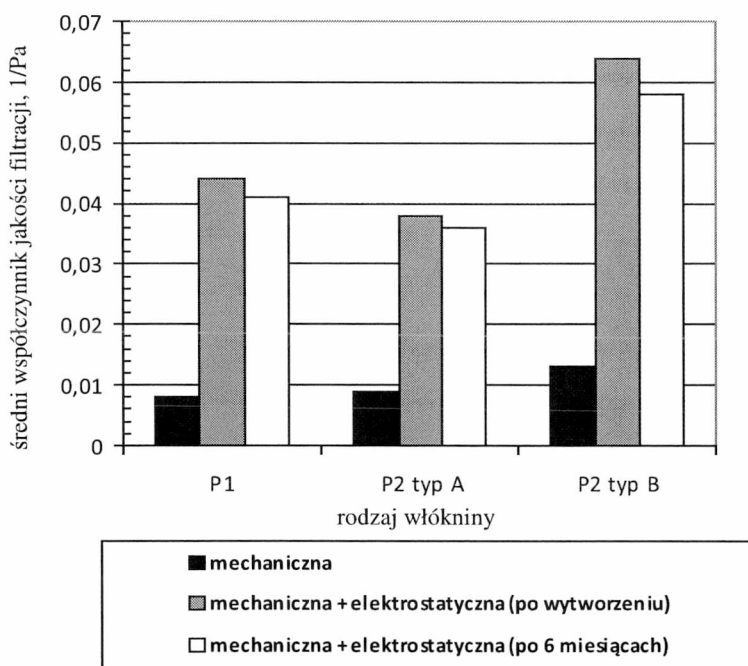
Tabela 3.5. Ułożenie naelektryzowanych warstw we włókninie filtracyjnej P2 typu B

Numer warstwy	Znak ładunku zastępczego pojedynczej warstwy			
	Układ 1	Układ 2	Układ 3	Układ 4
1	+	+	-	-
2	+	-	+	-
3	+	+	-	-

Na rysunkach 3.32 i 3.33 dokonano porównania właściwości filtracyjnych włóknin polimerowych jednowarstwowych i wielowarstwowych wytworzonych w procesie produkcji. Wyniki tych badań świadczą o stabilności wytworzonych elektretów oraz o istotnym wpływie struktury włókniny elektretowej na skuteczność filtracji. Na uwagę zasługuje najniższy wskaźnik filtracji dla włóknin wielowarstwowych. Zależność średniej wartości wskaźnika filtracji oraz współczynnika jakości filtracji od ułożenia warstw we włókninie filtracyjnej P2 typu B i napięcia

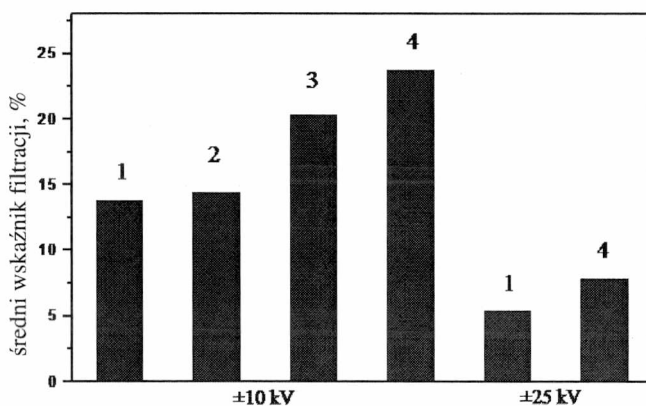


Rys. 3.32. Zależność filtracji od rodzaju włókniny uformowanej w procesie produkcji

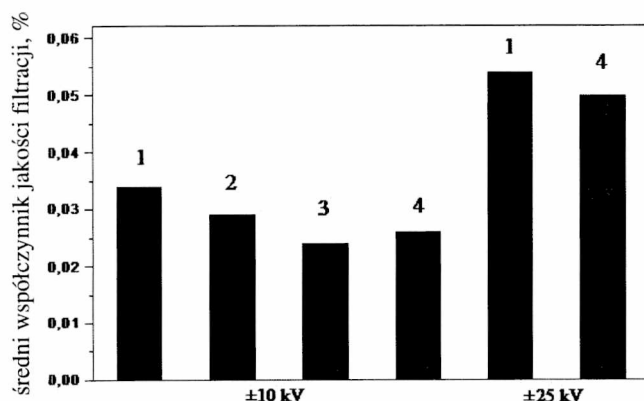


Rys. 3.33. Zależność współczynnika jakości filtracji od rodzaju włókniny uformowanej w procesie produkcji

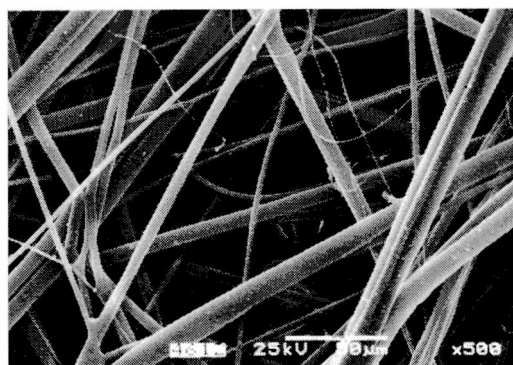
elektryzacji pokazano na rysunkach 3.34 i 3.35. Stwierdzono widoczny wpływ napięcia ulotu i znaku ładunku na powierzchni poszczególnych warstw na parametry filtracyjne.



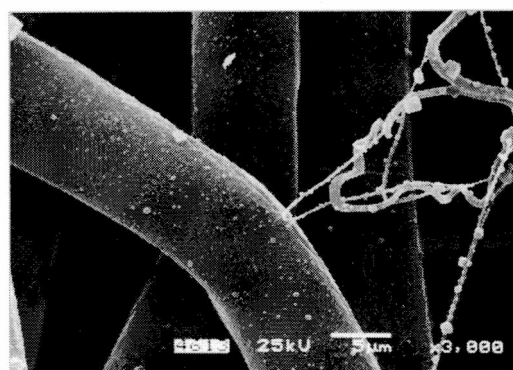
Rys. 3.34. Zależność średniej wartości wskaźnika filtracji od układu warstw we włókninie filtracyjnej P2 typu B i napięcia elektryzacji



Rys. 3.35. Zależność średniej wartości współczynnika jakości filtracji od układu warstw we włókninie filtracyjnej P2 typu B i napięcia elektryzacji

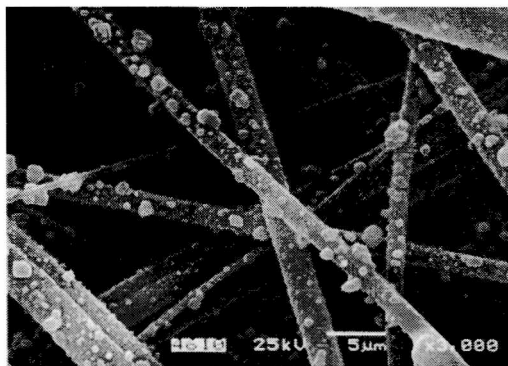


Rys. 3.36. Powierzchnia nieelektryzowanej włókniny klasy P2 typu B po filtracji, powiększenie 500 razy

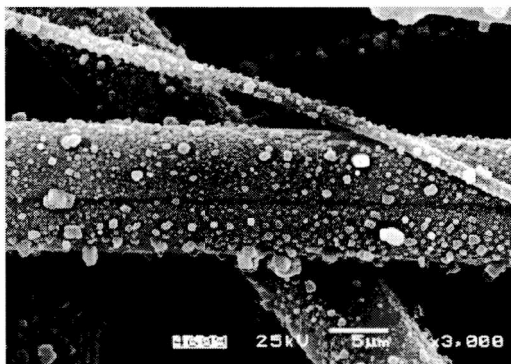


Rys. 3.37. Powierzchnia nieelektryzowanej włókniny klasy P2 typu B po filtracji, powiększenie 3000 razy

a)



b)



Rys. 3.38. Powierzchnia elektryzowanej włókniny klasy P2 typu B po filtracji, powiększenie:
a) 3000 razy, b) 3000 razy

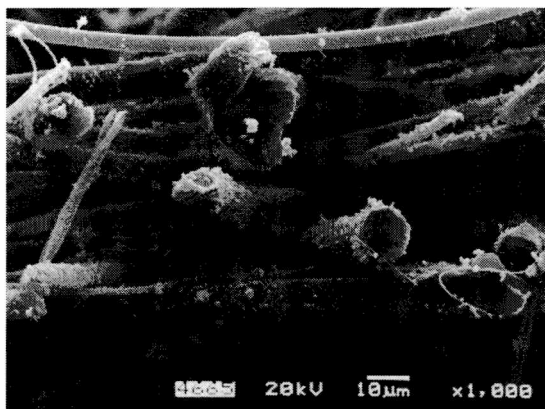
Obrazy mikroskopowe powierzchni i przekroju włókniny polipropylenowej klasy P2 typu B, nieelektryzowanej i elektryzowanej, po procesie filtracji pokazano na rysunkach 3.36–3.39.

Obserwacje powierzchni i przekroju poprzecznego włókniny wskazują na dużą czynną powierzchnię naelektryzowanych włókien. Cząstki aerozolu dość równomiernie osadzają się wokół włókien.

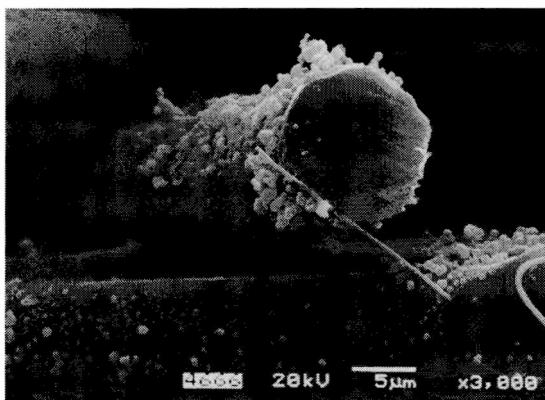
Wyniki pomiarów właściwości filtracyjnych włókien polimerowych wskazują na istotny wpływ ładunku elektrostatycznego na proces filtracji. Włókniny elektretowe wykazują dużo lepsze parametry filtracji niż włókniny bez ładunku, w których zachodzi jedynie mechanizm filtracji mechanicznej. Połączenie mechanizmów filtracji

elektrostatycznej i mechanicznej znacznie zwiększa skuteczność filtracji. Zjawisko to obserwuje się dla wszystkich badanych włóknin. Wskaźnik filtracji naelektryzowanych włóknin klasy P1 zmniejszył się prawie dziesięciokrotnie, włóknin klasy P2 typu A – prawie dwudziestoczekrotnie, natomiast włóknin klasy P2 typu B – aż dwudziestoosmiokrotnie w stosunku do próbek nieelektryzowanych. Skuteczność filtracji włókniny P2 należy wiązać nie tylko z jej właściwościami elektrostatycznymi, ale również z jej strukturą.

a)



b)



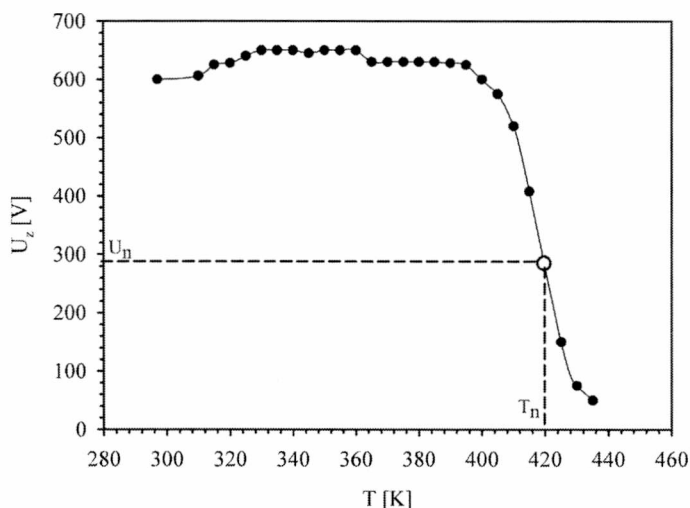
Rys. 3.39. Przekrój poprzeczny elektryzowanej włókniny klasy P2 typu B po filtracji, powiększenie:
a) 1000 razy, b) 3000 razy

W przypadku filtrów wielowarstwowych (P2 typu B) na wartość parametrów filtracyjnych wpływa wartość napięcia elektryzacji, znak gęstości powierzchniowej ładunku na poszczególnych warstwach włókniny oraz rozbudowana struktura (rys. 3.35).

Można zatem założyć, że wygenerowanie stabilnego, dodatniego ładunku elektrycznego na powierzchni poszczególnych warstw włókniny przyczyni się do podwyższenia sprawności filtracji wyznaczanej metodą penetracji cząstek NaCl.

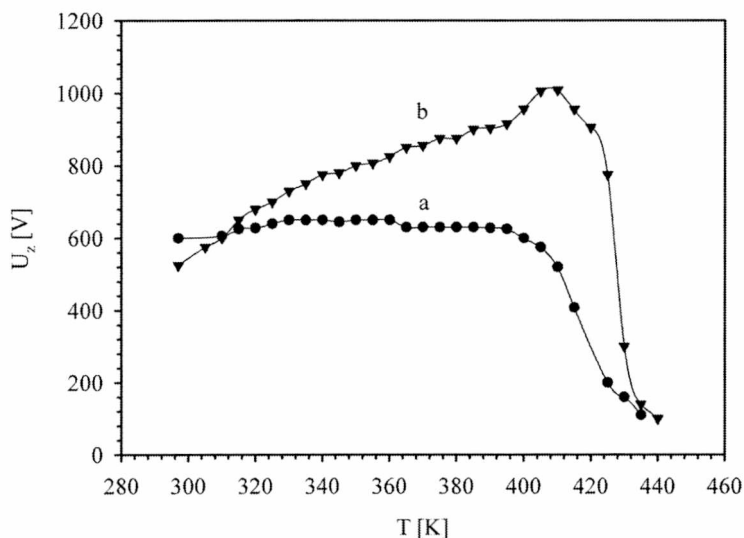
Obrazy mikroskopowe próbek włókniny klasy P2 typu B po filtracji pozwalają zaobserwować, że włóknina elektretowa charakteryzuje się dużą skutecznością wychwytywania zarówno małych (mniejszych od $0,5\ \mu\text{m}$), jak i większych (ponad $1\ \mu\text{m}$) cząsteczek aerozolu NaCl. Skuteczność filtracji rośnie wraz ze zmniejszeniem średnicy włókien.

Na podstawie charakterystyk napięcia zastępczego w funkcji liniowo narastającej temperatury uzyskano informacje o stabilności ładunków zgromadzonych we włókninie, oszacowano i porównano czasy życia ładunku uformowanych elektretów. Uzyskane wyniki są podstawą do określenia optymalnych parametrów elektryzacji włókien polipropylenowych. Charakterystyczny termogram napięcia zastępczego dla pojedynczej warstwy włókniny klasy P2 typu B, uformowanej w procesie produkcji, przedstawiono na rysunku 3.40.



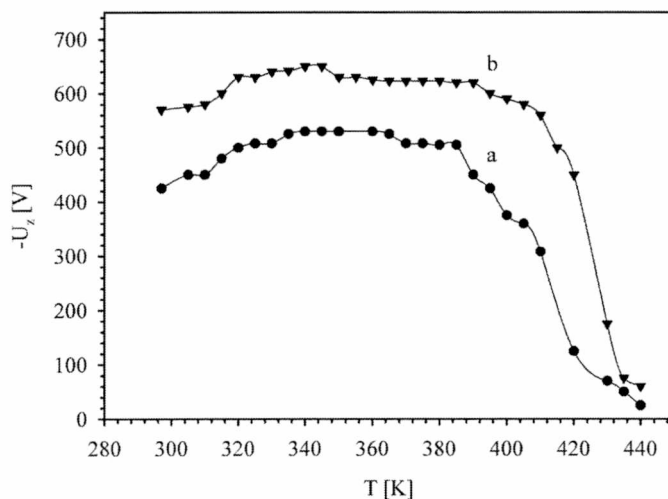
Rys. 3.40. Termogram napięcia zastępczego dla pojedynczej warstwy włókniny klasy P2 typu B uformowanej w procesie produkcji z zaznaczeniem napięcia U_n odpowiadającego punktowi przegięcia krzywej zaniku ładunku

Na rysunku 3.41 porównano charakterystyki termicznie stymulowanego napięcia zastępczego dla pojedynczej warstwy włókniny elektryzowanej w procesie produkcji oraz dla włókniny trójwarstwowej. Wynika z nich, że złożenie warstw wpływa na zwiększenie wartości napięcia zastępczego oraz na wzrost temperatury półzaniku ładunku.



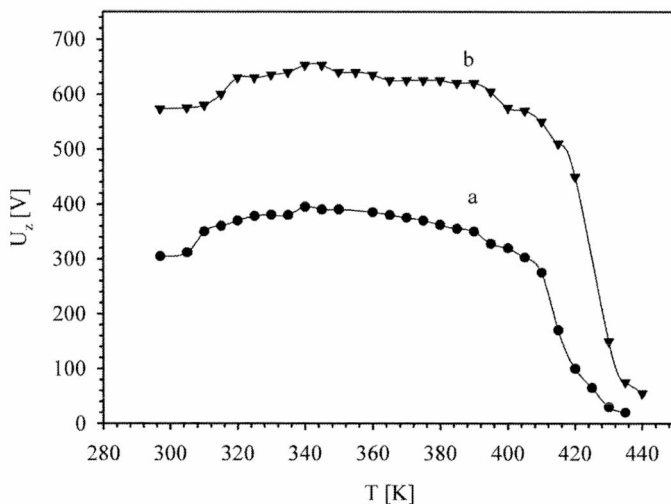
Rys. 3.41. Porównanie termogramów napięcia zastępczego dla pojedynczej warstwy (a) oraz dla włókniny trójwarstwowej (b) klasy P2 typu B uformowanych w procesie produkcji

Na rysunkach 3.42–3.45 przedstawiono wyniki kolejnych eksperymentów wykonanych na włókninach klasy P2 typu B otrzymanych metodą pneumatyczną i elektryzowanych w laboratorium.

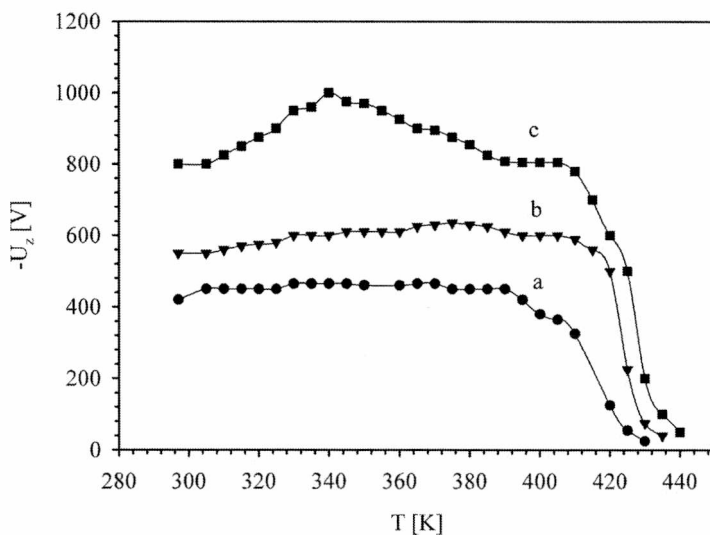


Rys. 3.42. Termogramy napięcia zastępczego dla pojedynczej warstwy włókniny klasy P2 typu B po elektryzacji ulotem z elektrody ostrzowej o biegunowości ujemnej: a) $U_c = -5$ kV, b) $U_c = -10$ kV

Badaniom poddano włókninę po elektryzacji ulotem wysokiego napięcia z elektrody ostrzowej o biegunowości ujemnej (rys. 3.42) i biegunowości dodatniej (rys. 3.43). Wynika z nich, że napięcie zastępcze rośnie wraz ze wzrostem wartości napięcia ulotu. Wzrasta także wartość temperatury półzaniku napięcia zastępczego.

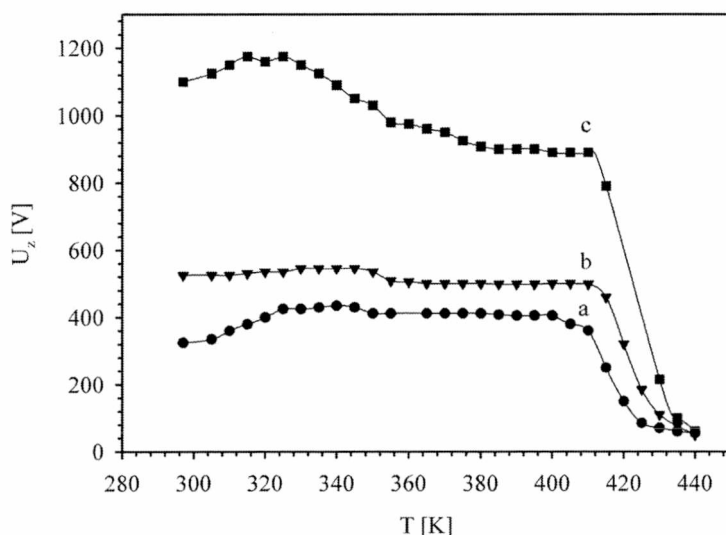


Rys. 3.43. Termogramy napięcia zastępczego dla pojedynczej warstwy włókniny klasy P2 typu B po elektryzacji ulotem z elektrody ostrzowej o biegunowości dodatniej: a) $U_c = 5$ kV, b) $U_c = 10$ kV



Rys. 3.44. Termogramy napięcia zastępczego dla pojedynczej włókniny klasy P2 typu B po elektryzacji ulotem z elektrody strunowej o biegunowości ujemnej: a) $U_c = -5$ kV, b) $U_c = -10$ kV, c) $U_c = -25$ kV

Zależności $U_z = f(T)$, uzyskane dla elektretów uformowanych ulotem wysokiego napięcia z elektrody strunowej, przedstawiono na rysunkach 3.44 i 3.45. Ze wzrostem napięcia ulotu, bez względu na jego biegunowość, uzyskuje się wyższe napięcie zastępcze i wyższą temperaturę półzaniku.

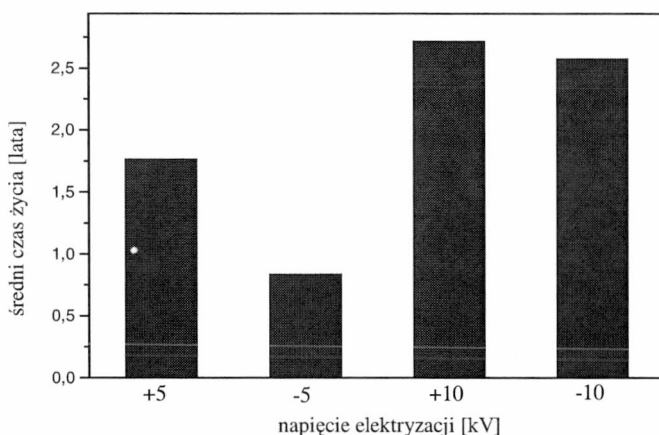


Rys. 3.45. Termogramy napięcia zastępczego dla pojedynczej włókniny klasy P2 typu B po elektryzacji ulotem z elektrody strunowej o biegunowości dodatniej:
a) $U_c = 5$ kV, b) $U_c = 10$ kV, c) $U_c = 25$ kV

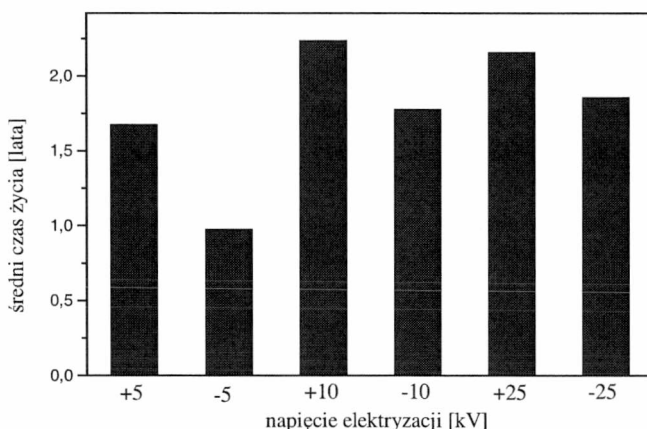
Na podstawie pomiarów termostymulowanego napięcia zastępczego (TSU_z) oszacowano energie aktywacji i czasy życia ładunku uformowanych elektretów [107, 147, 178].

Energie aktywacji, w przypadku włókniny jednowarstwowej uformowanej w procesie produkcji, mieszczą się w przedziale 1,4–1,5 eV, natomiast dla włókniny trójwarstwowej – 1,4–1,47 eV. Średni czas życia ładunku elektretów uformowanych z włókniny P2 typu B w procesie produkcji, dla pojedynczej warstwy, wynosi nieco powyżej 3 lat (dokładnie – 3,1 roku), natomiast dla włókniny trójwarstwowej jest niewiele krótszy i równy 2,7 roku.

Energie aktywacji ładunków wprowadzonych do materiału metodą wyładowania ulotowego z elektrody ostrzowej w laboratorium mieszczą się w przedziale 1,25–1,56 eV. Czasy życia ładunku – zależnie od zastosowanej elektrody ulotowej, napięcia ulotu i jego biegunowości – zawierają się w granicach 1–3,5 roku (rys. 3.46 i 3.47).



Rys. 3.46. Zależność czasu życia od wartości i biegunowości napięcia elektryzacji dla włókniyny klasy P2 typu B uformowanej ulotem z elektrody ostrzowej w laboratorium



Rys. 3.47. Zależność czasu życia od wartości i biegunowości napięcia elektryzacji dla włókniyny klasy P2 typu B uformowanej ulotem z elektrody strunowej w laboratorium

W wyniku badań stwierdzono, że czas życia ładunku elektretów zależy od warunków elektryzacji włókniyny. Warunki elektryzacji wpływają na przebieg charakterystyki napięcia zastępczego elektretu w funkcji temperatury. Dynamika zmian napięcia zastępczego U_z próbki w funkcji temperatury wpływa na energię aktywacji procesu rozładowania, co z kolei decyduje o czasie życia elektretu. Przykładowe charakterystyki $U_z = f(T)$, zamieszczone w pracy, są dowodem na istnienie różnic w przebiegu krzywych $U_z = f(T)$. Analiza krzywych zaniku TSU_z wykazała, że zanik ładunku zgromadzonego we włóknie elektretowej, zależnie od warunków elektryzacji, nastę-

puje w przedziale temperatur 435–445 K. Temperatura punktu przeięcia zawiera się w granicach 412–425 K. Oznacza to, że czasy życia ładunku dla poszczególnych elektretów powinny być różne. Oszacowano je zgodnie z algorytmem przedstawionym w pracy [147]. Obliczenia wykazały, że czasy życia ładunku mieszczą się w przedziale 1–4,2 roku i są funkcją struktury włókniny oraz parametrów elektryzacji, przy czym zmiana napięcia z 10 kV na 25 kV nie prowadzi do większych zmian w czasie życia. W tym zakresie napięć bardziej istotny jest wpływ biegunowości napięcia elektryzacji.

3.7. OCENA WPŁYWU CZYNNIKÓW ŚRODOWISKOWYCH NA ELEKTROSTATYCZNE WŁAŚCIWOŚCI WŁÓKNIN POLIPROPYLENOWYCH

Skuteczność filtracji włóknin elektretowych zależy m.in. od gęstości zastępczego ładunku elektrycznego, struktury upakowania włókien, grubości filtru oraz wymiarów cząstek aerozoli i ich ładunku. Maleje ona eksponencjalnie z czasem ekspozycji w wyniku osłabiania składowej elektrycznej [18]. Stałe cząstki aerozoli zapychają pory filtru elektretowego i redukują oddziaływanie pola elektretu [10]. Aerozol cząstek przewodzących pokrywa powierzchnię naładowanych włókien, co powoduje kompensację ładunku powierzchniowego i zmniejszenie sprawności filtracji. Wilgotność zatem może znacznie zredukować efektywność filtracji elektrostatycznej [2, 180].

Wyniki badań autorki z tego zakresu zamieszczono w pracach [145, 149, 177]. Przedstawiono w nich wpływ wilgotności względnej (RH) na napięcie zastępcze, szybkość zaniku ładunku i czas życia elektretowych włóknin polipropylenowych (PP).

Włókniny polipropylenowe wytworzono metodą pneumatyczną. Elektryzowano je ulotem z wysokonapięciowej elektrody ostrzowej o potencjale +10 kV przez 60 s w normalnych warunkach atmosferycznych. Odległość pomiędzy elektrodą ostrzową a próbką włókniny była równa 10 cm.

W czasie procesu elektryzacji ładunki osiadają na powierzchni włókien i gromadzą się w pułapkach powierzchniowych lub defektach struktury PP [202].

Częściowo krystaliczny PP zawiera małe krystality, które tworzą bardzo efektywne miejsca dla trwałego pułapkowania ładunku. Krystality tworzą też bardzo skuteczne bariery hamujące transport ładunku i jego kompensację. Liczba możliwych pułapek w PP jest na tyle duża, że wystarcza do spulapkowania dostarczonego ładunku. Zgromadzony ładunek jest stabilny ze względu na dużą głębokość poziomów pułapkowych. Uwolnienie ładunków z tych poziomów do pasma przewodnictwa polimeru jest mało prawdopodobne.

Elektretowe próbki włóknin rozładowywano w warunkach obwodu otwartego. Podczas rozładowania mierzono zastępcze napięcie powierzchniowe U_z za pomocą metody kompensacyjnej Reedyka i Perlmana [192].

Napięcie zastępcze U_z powiązane jest z gęstością powierzchniową ładunku q_s relacją

$$q_s = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{U_z}{d} \quad (3.8)$$

gdzie ε_0 – przenikalność elektryczna próżni, ε_r – przenikalność elektryczna względna, d – grubość próbki włókniny.

Pomiary napięć U_{za} i U_{zb} z obu stron próbki (strona a dotyczy powierzchni skierowanej do elektrody ulotowej podczas elektryzacji) umożliwiają określić zastępcze ładunki powierzchniowe q_{sa} i q_{sb} oraz parametry p_z i q_z . Elektryczny moment p_z i całkowity ładunek zastępczy q_z próbki elektretowej są wyrażone zależnościami

$$p_z = \frac{1}{2}(q_{sb} - q_{sa}), \quad q_z = q_{sa} + q_{sb} \quad (3.9)$$

Parametry p_z i q_z wprowadził Croitorou [35] dla scharakteryzowania rozkładu ładunku przestrzennego w próbce dielektrycznej. Zastępczy moment naładowanej próbki p_z – liczony względem środka próbki $d/2$ – zależy od rozkładów przestrzennych gęstości ładunku $q_v(z)$ i wolnorelaksacyjnej polaryzacji $P_r(z)$, zgodnie z równaniem:

$$p_z = \int_0^d q_v(z) \left(\frac{z}{d} - \frac{1}{2} \right) dz + \frac{1}{d} \int_0^d P_r(z) dz \quad (3.10)$$

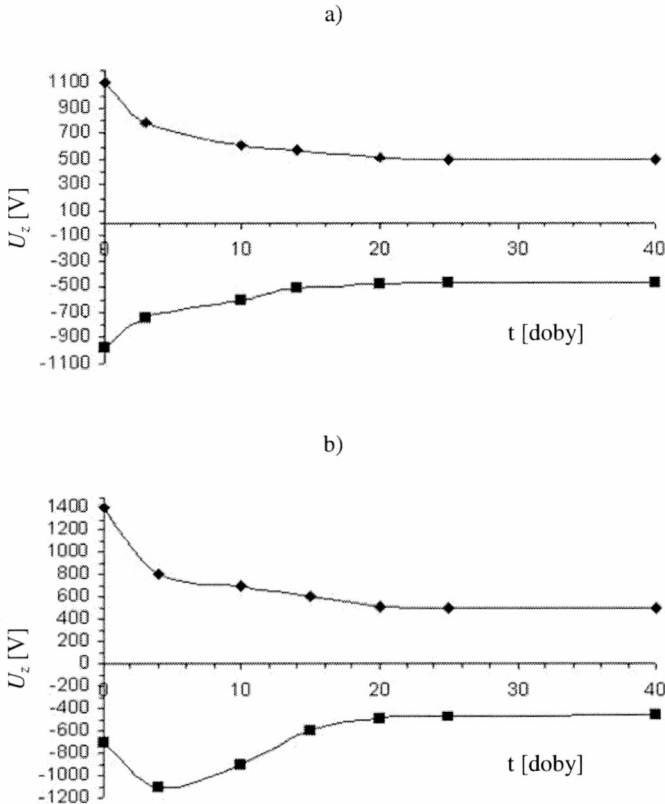
w którym z jest współrzędną w kierunku grubości próbki (jednowymiarowy przypadek rozkładu ładunku przestrzennego). Równoważny ładunek q_z jest sumą ładunków zgromadzonych na jednostkowej powierzchni próbki włókniny, to znaczy

$$q_z = \int_0^d q_v(z) dz \quad (3.11)$$

W celu określenia energii aktywacji i czasu życia elektretów, proces rozładowania był termicznie stymulowany, tzn. próbki nagrzewano ze stałą szybkością $b = 3$ K/min. Stabilność elektretowych włóknin filtracyjnych określono również na podstawie temperaturowych przebiegów $U_z(T)$, stosując metodę opisaną w publikacji [145].

Izotermiczny zanik napięcia zastępczego, mierzonego z obu stron naelektryzowanych próbek, w funkcji czasu pokazano na rysunku 3.48. Dodatkowo napięcie U_z dotyczy powierzchni próbki skierowanej w czasie elektryzacji ku elektrodzie ostrzo-

wej o dodatnim potencjale. Początkowo uwalniane są ładunki z płytkich pułapek i obserwuje się szybki zanik napięcia. Po 18 dobach U_z stabilizuje się, ponieważ pozostały ładunek nie może opuścić głębokich pułapek. Obserwowany wzrost ujemnego napięcia dla włókniny P2 spowodowany jest zanikiem ładunku przeciwnego znaku. Jest to efekt pułapkowania ładunków obu znaków na tej samej stronie próbki włókniny.



Rys. 3.48. Zmiana powierzchniowego napięcia zastępczego włókniny: a) P1, b) P2 w czasie. Potencjał strony „a” próbki, skierowanej w czasie elektryzacji ku elektrodzie ostrzowej o dodatnim potencjale, jest dodatni, ujemne napięcia dotyczą strony przeciwnej „b” (pomiar wykonany po obróceniu tej samej próbki)

W kolumnie 3, tabeli 3.6 podano średnie wartości p_z i q_z bezpośrednio po elektryzacji. Ujemna i duża wartość zastępczego momentu elektrycznego p_z dla obu typów włókien wskazuje, że homoladunki są zgromadzone po obu stronach próbki. Ładunek dodatni strony „a” wynika z dodatniej biegunowości ulotu, natomiast ujemny ładunek strony „b” – z procesu wstrzyknięcia ładunku kompensacyjnego z dolnej elektrody, uziemionej podczas ładowania. Włókniny P2 wykazują większą zdolność do akumu-

lacji ładunków niż włókniny P1. Duże wartości całkowitego ładunku q_z zmagazynowanego we włókninie P2 są wynikiem wstrzykiwania dodatniego ładunku z obszaru pomiędzy stroną „b” próbki a uziemioną elektrodą (wtórna jonizacja).

Tabela 3.6. Stabilność ładunku włókien P1 i P2 w warunkach zwiększonej wilgotności. Parametry Croitorou po sezonowaniu elektretów przez 18 dób w temperaturze 24 °C o wilgotności względnej RH równej odpowiednio 39%, 78% i 94%

Parametry Croitorou	Rodzaj włókniny	Bezpośrednio po elektryzacji	Po sezonowaniu przy RH		
			39%	78%	94%
p_z pC/cm ²	P1	-790	-440	-330	-300
	P2	-990	-770	-630	-310
q_z pC/cm ²	P1	-50	-70	-20	-40
	P2	+590	-50	+90	+200

Po elektryzacji wybrane próbki włókien elektretowych P1 i P2 umieszczono w komorze o kontrolowanej wilgotności powietrza w temperaturze 24 °C. Sezonowano je przez 18 dób przy wilgotności względnej RH odpowiednio 39%, 78%, i 94%. Roztwór nasycony CaCl_2 umożliwił otrzymać wilgotność względną $RH = 39\%$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 78% i CuSO_4 – 94%. Po sezonowaniu parametry elektrostatyczne próbek mierzono w normalnych warunkach atmosferycznych.

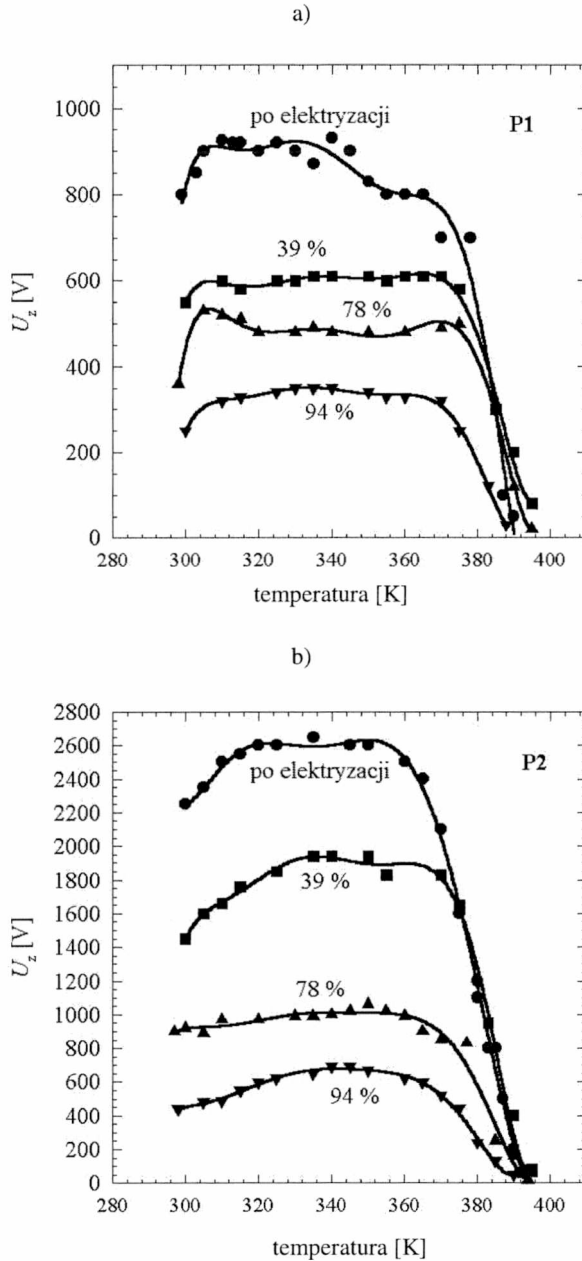
Jak wynika z tabeli 3.6, wilgotność wpływa na wartość parametrów Croitorou. Zastępczy moment elektryczny p_z maleje ze wzrostem wilgotności. Jest to wynik kompensacji jonów i elektronów słabo związanych z powierzchnią przez cząsteczki wody. Włóknina P2, w porównaniu z włókniną P1, wykazuje lepszą odporność na wilgotność powietrza.

Przebiegi termicznie stymulowanego napięcia zastępczego dla włókien bezpośrednio po elektryzacji i po sezonowaniu w kontrolowanej wilgotności pokazano na rysunku 3.49a, b. Próbki rozładowywano przy liniowym naroście temperatury $b = 3$ K/min. Bardzo szybki zanik napięcia obserwowany jest w temperaturach powyżej 370 K, w temperaturach powyżej 390 K, U_z spada do zera. Początkowe wartości napięcia zastępczego są wyższe dla włókniny P2 w porównaniu do P1. Sezonowanie przy wyższych wilgotnościach znacząco obniża te napięcia; im wyższa wartość RH , tym niższe początkowe napięcie zastępcze.

Termogramy napięcia zastępczego wykorzystano do obliczenia energii aktywacji W procesu rozładowania z równania

$$W = - \frac{kT_n^2}{U_z} \frac{dU_z(T)}{dT} \bigg|_{T=T_n} \quad (3.12)$$

gdzie T_n jest punktem przegięcia termogramu. W tym punkcie pierwsza pochodna krzywej osiąga wartość maksymalną. Czas życia próbek włókniny przy temperaturze T oszacowano na podstawie równania (3.6).



Rys. 3.49. Termogramy napięcia zastępczego dla wybranych próbek włókien: a) P1, b) P2

Temperatury T_n przyjmują wartości z przedziału 379–384 K, natomiast T_e od 380 do 385 K. Wartości energii aktywacji i czasów życia przy temperaturze 293 K dla

dwóch rodzajów włókien polipropylenowych P1 i P2 przedstawiono w tabeli 3.7. Energia aktywacji procesu rozładowania wynosi około 1,6 eV i jest zbliżona do wartości energii aktywacji procesu rozładowania włókien elektretowych z ładunkiem wprowadzonym w procesie produkcji (na gorąco). Znaczą to, że wprowadzone ładunki są stabilne, czyli mocno spulapkowane w strukturze polipropylenu. Wilgotność nie wpływa znacząco na głębokość pułapek. Stąd zmniejszanie się czasu życia włókien nie jest spowodowane strukturą pułapkową, lecz kompensacją ładunków przez cząsteczki wody. Im wyższa wilgotność względna, tym niższe napięcie zastępcze elektretu.

Tabela 3.7. Energie aktywacji i czasy życia włókien polipropylenowych P1 i P2

Typ włókniny	Sezonowanie próbek w RH	W [eV]	τ [lata]
P1	brak sezonowania	1,60	1,8
	39%, 18 dni	1,55	1,3
	78%, 18 dni	1,52	1,2
	94%, 18 dni	1,48	1,0
P2	brak sezonowania	1,62	2,3
	39%, 18 dni	1,61	2,2
	78%, 18 dni	1,61	2,1
	94%, 18 dni	1,60	2,0

W wyniku badań stwierdzono, że stabilność ładunku włókien zależy głównie od przewodności elektrycznej oraz obecności defektów struktury i pułapek. Ładunki wstrzyknięte podczas procesu elektryzacji ulotem wysokiego napięcia są gromadzone głównie w pułapkach powierzchniowych włókien. Pułapki są głębokie, więc przejścia ładunków do pasma przewodnictwa polimeru są mało prawdopodobne. Właściwości elektretowe zależą też od struktury włókien. Włókna P2 są cieńsze niż P1, stąd iloraz powierzchni włókien do objętości włókniny P2 jest większy. Znacząco większa jest też liczba pułapek powierzchniowych. Mniejsza średnica włókien jest również zaletą dla procesu filtracji. Lokalne pole elektryczne we włókninie elektretowej, generowane przez ładunki elektryczne, jest znacznie większe, co czyni proces filtracji bardziej efektywnym. Elektrety PP są także wystarczająco stabilne w podwyższonej wilgotności, co wynika z hydrofobowych właściwości PP.

W wyniku badań stwierdzono, że parametry elektretowe obu włókien są wystarczająco dobre, aby zagwarantować czas życia ładunku powyżej jednego roku przy stosunkowo wysokich wilgotnościach.

Bardziej puszyste włókniny P2 wykazują większą zdolność do gromadzenia ładunków elektrycznych. Czas życia ładunku elektretów P2 jest znacznie dłuższy niż P1. Włókna włókniny P2 są również cieńsze, co wpływa na wzrost współczynnika filtracji.

Sezonowanie w atmosferze o podwyższonej wilgotności pogarsza parametry elektrostatyczne włókien P1. Czas życia włókniny P2 praktycznie nie zależy od wilgotności. Włóknina P2, ze względu na lepsze właściwości elektrostatyczne, filtracyjne oraz odporność na wilgoć, jest bardziej odpowiednia do zastosowań praktycznych.

4. ELEKTRETOWE PRZETWORNIKI DRGAŃ

Pomiary wielkości dynamicznych w mechanice i wibroakustyce można wykonać metodami konwersji przetwarzania. To znaczy, że każdą mierzoną wielkość trzeba przetwarzać w równoważny sygnał elektryczny za pomocą odpowiednich przetworników, a następnie dopiero poddać wzmacnianiu, przetwarzaniu analogowo-cyfrowemu i analizie.

Pierwsze próby zastosowania elektretów w konstrukcjach przetworników drgań sięgają lat dwudziestych XX w. Jednak zasadniczy przełom w zastosowaniach elektretów w przetwornikach elektroakustycznych nastąpił dopiero w 1962 r., gdy Sessler i West [67] zaproponowali użycie metalizowanych folii polimerowych, spełniających równocześnie rolę membrany oraz źródła pola elektrycznego. W opracowanych wówczas mikrofonach elektretowych wykorzystano cienkie folie elektretowe, wibrujące pod wpływem zmian ciśnienia powietrza wywołanych falą dźwiękową, które indukowały w pobliskiej elektrodzie odbiorczej zmienny ładunek elektryczny. Technologie wytwarzania elektretów były już na tyle opanowane, że umożliwiały otrzymywanie elektretów o długim czasie życia, stosunkowo mało czułych na warunki środowiskowe. Dalszy rozwój mikrofonów koncentrował się na:

- miniaturyzacji mikrofonów,
- opracowaniu dużych mikrofonów i hydrofonów.

Prace własne w tym zakresie obejmują: badanie właściwości elektrostatycznych folii polimerowych stosowanych na membrany w mikrofonach elektretowych [146, 147, 176], uruchomienie stanowiska do formowania elektretów metodą cieczową oraz przeanalizowanie wpływu parametrów elektryzacji na istotne, ze względu na ich przeznaczenie, właściwości [148], a także projekt i konstrukcję elektretowego przetwornika drgań w postaci „ceraty” [92].

Jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących elementy elektretowe jest ich czas życia τ . W nowoczesnych elektretach polimerowych o wartości wykonanego elementu decyduje zwykle homoladunek i jego stabilność w czasie. Pojęcie czasu życia elektretu można więc utożsamić z czasem relaksacji homoladunku w temperaturze pokojowej. Elektrety wytwarzane z różnych folii polimerowych mają różne czasy życia, które zależą od przewodnictwa elektrycznego oraz koncentracji i energii zlokalizowanych stanów pułapkowych. Systematyczne badania

elektretowych właściwości niektórych folii szeregu poliolefin (np. PE, PTFE, PCV) wykazały, że najlepszą stabilnością odznaczają się elektrety foliowe wytwarzane z całkowicie symetrycznych poliolefin. Nieco mniejszy wpływ na stabilność elektretów ma stopień rozgałęzienia łańcucha polimeru i wielkość krystalitów. Im bardziej rozgałęziony jest polimer, tym mniej trwałe są wytworzone z niego elektrety.

Rozważając ogólny przypadek elektretu, w którym zakłada się współistnienie:

- polaryzacji zamrożonej zmieniającej się według relacji

$$P(t) = P_0 e^{\frac{-t}{\tau_p}} \quad (4.1)$$

- maxwellowskiej relaksacji uwarunkowanej wpływem rezystywności skrośnej ρ_v dielektryku, prowadzącej do wzoru

$$\tau_M = \varepsilon_0 \varepsilon \rho_v \quad (4.2)$$

można otrzymać zależność na wypadkową gęstość ładunku na powierzchni elektretu

$$q_s(t) = q_{sp}(0) \frac{\beta}{\beta-1} e^{\frac{-t}{\tau_p}} - \left[q_{sp}(0) \frac{\beta}{\beta-1} - q_s(0) \right] e^{\frac{-t}{\tau_M}} \quad (4.3)$$

gdzie: $q_{sp}(0)$ – początkowa wartość heteroładunku, τ_p – czas relaksacji heteroładunku, τ_M – czas relaksacji homoładunku, $\beta = \tau_M / \tau_p$.

Obserwowane w doświadczeniach zmiany ładunku powierzchniowego elektretu z upływem czasu powinny się zatem dać przedstawić jako superpozycja zmian heteroładunku q_{sp} z czasem relaksacji uwarunkowanym procesami polaryzacyjnymi oraz homoładunku z czasem relaksacji τ_M uwarunkowanym wpływem konduktywności dielektryku. Z równania (4.3) można uzyskać kilka ważnych informacji:

- niech czas τ_M relaksacji maxwellowskiej ładunku swobodnego będzie dużo większy niż polaryzacji relaksacyjnej. Wówczas $\beta = \tau_M / \tau_p \gg 1$.

Ten przypadek występuje w dielektrykach, w których nie może być wytworzona dostatecznie długo utrzymująca się polaryzacja relaksacyjna i które mają bardzo małe przewodnictwo elektryczne (np. polistyren, policzterofluoroetylen). Z równania (4.3) wynika wówczas

$$q_s(t) = q_{sp}(0) e^{\frac{-t}{\tau_p}} - q_{sM}(0) e^{\frac{-t}{\tau_M}} \quad (4.4)$$

Po pewnym czasie $t > \tau_p$ pierwszy składnik równania (4.4) zanika, a wypadkowy ładunek elektretu zmienia się według prawa

$$q_s(t) = -q_{sM}(0)e^{\frac{-t}{\tau_M}} \quad (4.5)$$

Czas życia elektretu określony będzie przewodnictwem elektrycznym materiału, z którego wykonany jest elektret. Rozpatrzony przypadek relaksacji makswelowskiej $\beta = \tau_M/\tau_p \gg 1$ jest jednak w ujęciu fizycznym dość uproszczony. W czasie polaryzacji elektretu, wytwarza się w nim polaryzacja wolnorelaksacyjna oraz zostaje wstrzyknięty nadmiarowy ładunek. Po uformowaniu elektretu, polaryzacja wolnorelaksacyjna dość szybko zanika, a ładunek swobodny niewiele się zmienia, gdyż $\tau_M \gg \tau_p$. Czas życia ładunku swobodnego jest więc określony jedynie przewodnictwem materiału i warunkami jego zwarcia.

- drugi przypadek odpowiada sytuacji, w której czas relaksacji τ_p jest dużo większy niż czas τ_M odpowiadający ładunkowi swobodnemu. Warunek ten jest spełniony wtedy, gdy elektret ma wyraźnie większe przewodnictwo elektryczne, ale długo zachowuje przy tym polaryzację wolnorelaksacyjną. Wówczas $\beta = \tau_M/\tau_p \ll 1$ i z równania (4.3) otrzymuje się

$$q_s(t) = -\beta q_{sp}(0)e^{\frac{-t}{\tau_p}} + [\beta q_{sp}(0) + q_s(0)]e^{\frac{-t}{\tau_M}} \quad (4.6)$$

Ponieważ $\tau_M \ll \tau_p$, więc po pewnym czasie ładunek elektretu będzie się zmieniał według prawa

$$q_s(t) = -\beta q_{sp}(0)e^{\frac{-t}{\tau_p}} \quad (4.7)$$

a jego czas życia będzie równy τ_p , czyli równy czasowi utrzymywania się polaryzacji wolnorelaksacyjnej. Przypadek $\beta = \tau_M/\tau_p \ll 1$ jest charakterystyczny dla właściwego efektu elektretowego. Obserwowany stały ładunek elektretu odpowiada w tym przypadku równowadze dynamicznej między ładunkami związanymi i swobodnymi.

Zgodnie z teorią fenomenologiczną czas życia elektretu określa się albo czasem relaksacji polaryzacji, albo czasem relaksacji makswelowskiej. Dlatego elektrety można otrzymywać jedynie z dielektryków, w których przez długi czas utrzymuje się polaryzacja relaksacyjna lub które mają bardzo małe przewodnictwo elektryczne.

Przedstawione rozważania nie umożliwiają jednak ilościowej oceny zjawisk zachodzących w praktyce. W rzeczywistych elektretach czas życia jest dużo większy niż wynika to z wpływu relaksacji makswelowskiej, uwarunkowanej z kolei konduktywnością dielektryku. Wydaje się, że interpretacja tego zjawiska musi nawiązywać do:

- występowania w dielektryku zamrożonej polaryzacji wolnorelaksacyjnej – bez względu na to, czy znany jest jakiś sposób wyjaśnienia tego zjawiska,
- tworzenia się w dielektryku rozkładów ładunku przestrzennego i to zarówno z własnego ładunku elektrycznego, jak i z nadmiarowego ładunku wstrzykiwanego z zewnątrz,
- neutralizującego wpływu konduktywności dielektryku, prowadzącego do kompensowania elektrycznego pola elektretu.

Trwałość ładunku elektretów odgrywa zasadniczą rolę w ocenie przydatności materiałów dla praktycznych zastosowań. Określa się ją za pomocą tzw. czasu życia τ . Czas życia τ jest to wielkość fizyczna, którą można ściśle zdefiniować jedynie wówczas, gdy zanik ładunku zachodzi według analitycznie prostej zależności. Matematyczny model oceny wypadkowego czasu życia elektretu oparty jest na znanym równaniu Arrheniusa [242]

$$q_s(t, T) = q_s(0, T) e^{\frac{-t}{\tau(T)}} \quad (4.8)$$

w którym $q_s(t, T)$ oznacza ładunek powierzchniowy, zależny od czasu t i temperatury T . Rzeczywisty zanik ładunku elektretów jedynie w przybliżeniu daje się opisać podaną zależnością. Jednak równanie to przyjmuje się jako definicję czasu życia τ elektretu. Badania trwałości ładunku oraz odstępstw od prostego wykładniczego zaniku umożliwiającą wniknięcie w podstawowe procesy fizyczne, odpowiedzialne za przyspieszone starzenie się elektretów. Oczywiście ze względu na zastosowania praktyczne interesujące są elektrety o długim czasie życia. W tym przypadku jednak wyznaczenie czasu życia elektretu w normalnych warunkach atmosferycznych z bezpośrednich pomiarów czasowych zmian gęstości powierzchniowej ładunku jest w rozsądnym czasie niemożliwe. Proces depolaryzacji można przyspieszyć, podwyższając temperaturę. Wpływ temperatury na stabilność ładunku elektretów związany jest z jej wpływem zarówno na szybkość relaksacji homoładunku, jak i heteroładunku. Pomiar wpływu temperatury na czasowe zmiany na przykład ładunku elektrycznego są często stosowane jako tzw. „przyspieszone sezonowanie” do ekstrapolacyjnej oceny tego, co działoby się w temperaturze pokojowej. Dla elektretów temperaturowa zależność czasu życia τ jest zależnością arrheniusowską [75]

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}} \quad (4.9)$$

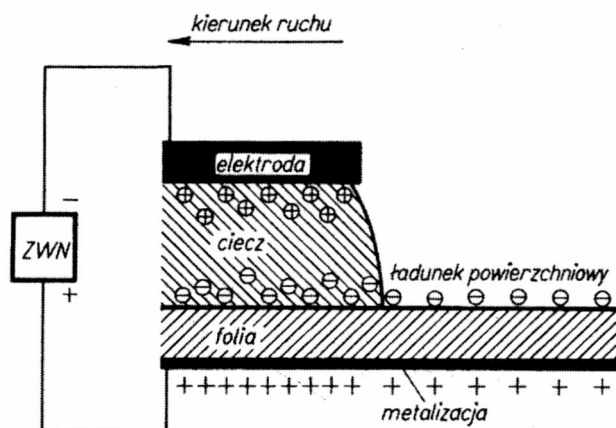
a energia aktywacji W jest wielkością charakterystyczną dla materiału.

Jeżeli wykres $\ln \tau = f(T)$ da się przedstawić jako linia prosta, to z jej ekstrapolowania do temperatury pokojowej można oszacować szukany czas życia w tej temperaturze. Jest to badanie zaniku ładunku w warunkach izotermicznej depolaryzacji. Znacznie mniej czasochłonna jest możliwość badania zaniku ładunku w procesie

nieizotermicznym (TSQ) lub szacowania czasu życia ładunku na podstawie badań termicznie stymulowanych prądów (TSD). W pracy [147] podjęto próbę porównania wymienionych metod szacowania czasu życia ładunku elektretów z folii PTFE (politetrafluoroetylen), przeznaczonych do wytwarzania mikrofonów elektretowych. W badaniach wykazano, że czas życia określony na podstawie metody izotermicznej jest porównywalny z wynikami uzyskanymi metodami nieizotermicznymi. W praktyce częściej stosuje się metodę TSQ ze względu na mniejszą jej czasochłonność w porównaniu z pozostałymi metodami oraz możliwość bezpośredniego określania bezwzględnej wartości ładunku.

W pracy [176] – na podstawie takich parametrów jak gęstość powierzchniowa ładunku, rozkład ładunku na powierzchni elektretu i czas życia ładunku – porównano właściwości elektrostatyczne folii poliarylanowej z fluoroorganiczną (politetrafluoroetylen PTFE i polifluoroetylenopropylen FEP). Obliczenia czasu życia oparto na temperaturowych zależnościach prądu rozładowania. Folie fluoroorganiczne charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami gromadzenia dużych gęstości ładunku elektrycznego, co przy dobrych właściwościach mechanicznych kwalifikuje je do zastosowań w przetwornikach. Poliarylany to materiały o bardzo długim czasie życia ładunku (2×10^{11} s). Ponadto odznaczają się one bardzo dobrą odpornością chemiczną, termiczną i właściwościami dielektrycznymi, niezależnymi w szerokim zakresie od temperatury, co jest szczególnie ważne ze względu na zastosowania praktyczne.

Prace nad wykorzystaniem metody cieczowej do formowania elektretów z PTFE przedstawiono w [148]. W metodzie tej wykorzystuje się przekazywanie ładunku elektrycznego z niezwilżającej cieczy przewodzącej na powierzchnię dielektryka o bardzo małym przewodnictwie elektrycznym w silnym polu elektrycznym (rys. 4.1).



Rys. 4.1. Schematyczne przedstawienie ładowania folii polimerowej metodą cieczową [26]

W przyłożonym do cieczy polu elektrycznym następuje migracja jonów, co prowadzi do rozseparowania ładunków przeciwnego znaku i powstania naładowanej warstwy podwójnej, nieco rozmytej w kierunku środka warstewki cieczy. W czasie usuwania warstewki cieczy, w przyłożonym polu elektrycznym, część ładunków pozostanie związana z powierzchnią folii, a część zostanie usunięta wraz z ładującą cieczą. Ilość ładunku, która pozostaje związana z powierzchnią dielektryku, jest określona względным stosunkiem sił przylegania cieczy do powierzchni i sił spójności cieczy w chwili rozdziału. Miarą tego stosunku jest kąt zwilżania w stanie równowagi pomiędzy swobodną powierzchnią ciecz–gaz a powierzchnią folii. Do ładowania folii stosowano alkohol etylowy, który w przypadku badanej folii wykazuje minimalną zależność kąta zwilżania od czasu kontaktu cieczy z folią i napięcia polaryzującego. Wielkość ładunku przekazywana do dielektryka zależy od przyłożonego napięcia U_p i czasu przyłożenia t_p . Jako miarę gęstości powierzchniowej ładunku przyjęto równoważne napięcie elektretu U_z związane z gęstością powierzchniową ładunku q_s relacją

$$U_z = \frac{q_s d}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (4.10)$$

w której d i ϵ_r oznaczają odpowiednio grubość i względną przenikalność elektryczną dielektryku, a ϵ_0 – przenikalność elektryczną próżni.

Stosując metodę cieczową, można wytworzyć elektrety o napięciach równoważnych porównywalnych z napięciem przyłożonym U_p . Ładunek elektretu maleje w czasie po jego wytworzeniu, a szybkość tych zmian zależy od wielu czynników, takich jak: wilgotność powietrza, rodzaj zastosowanej cieczy polaryzującej, znak ładunku elektretu. Z badań rozkładu ładunku w objętości próbki wynika, że w elektretach wytwarzanych metodą cieczową ładunek zgromadzony jest głównie na powierzchni próbki. Ładunek ten następnie zostaje wprowadzony w głąb dielektryka w krótkim procesie starzenia, co prowadzi do zmniejszenia napięcia równoważnego. Jest to wynik zmniejszenia się całkowitego ładunku zgromadzonego w elektrecie, jak i przesunięcia się zgromadzonego ładunku w głąb próbki. Czasowy zanik ładunku elektretów ma charakter wykładniczy dopiero dla długich czasów starzenia. Elektrety wytworzone tą metodą odznaczają się bardzo dużą jednorodnością rozkładu ładunku na powierzchni. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że metoda cieczowa pozwala formować stabilne elektrety o długim czasie życia homoładunku. Dla PTFE wynosi on $1,8 \times 10^9$ s.

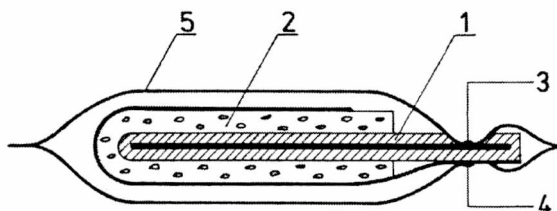
Pierwsze konstrukcje dużych mikrofonów i hydrofonów pojawiły się pod koniec lat siedemdziesiątych XX w. [73]. Ich działanie opiera się na zasadach wynikających z modelu elektretu warstwowego z warstwami o różnych właściwościach elektrycznych i mechanicznych. Znane elektretowe i piezoelektryczne przetworniki drgań, stanowiące tzw. duże mikrofony i hydrofony, mogą być stosowane do monitoringu naturalnych rytmów ciała ludzkiego (kontrola oddechu, pracy serca).

Elektretowy przetwornik drgań przedstawiony w pracy Hennin, Lewiner [73] stanowi kondensator, w którym przestrzeń pomiędzy metalowymi elektrodami jest ściśle wypełniona warstwą elektretową i dielektryczną. Warstwy stanowią materiały o strukturze ciągłej i dobiera się je w ten sposób, że moduł sprężystości warstwy elektretowej zasadniczo różni się od modułu sprężystości warstwy dielektrycznej. Jeżeli kondensator warstwowy zostanie poddany działaniu ciśnienia, którego przyrost wynosi ΔP , to zaobserwuje się zmianę napięcia na elektrodach kondensatora, którego wzrost wynosi ΔU . Czułość elektretowego przetwornika drgań definiuje się jako iloraz przyrostu napięcia ΔU do przyrostu ciśnienia ΔP i zależy ona od grubości warstwy elektretowej i dielektrycznej, od ich modułów sprężystości, względnej przenikalności elektrycznej, jak również od efektywnej gęstości ładunku powierzchniowego q_s elektretu od strony warstwy dielektrycznej, czyli na granicy warstw. Gęstość ładunku powierzchniowego q_s oraz możliwie niska wartość modułu sprężystości jednej z warstw determinuje czułość przetwornika. Brak materiału mającego dobre właściwości elektretowe oraz mały moduł sprężystości ogranicza praktyczne wykorzystanie takich przetworników.

Badania własne zamieszczone w [92] dotyczą elektretowego przetwornika drgań, stosowanego do przetwarzania i monitorowania wszelkich drgań mechanicznych, w tym także monitorowania funkcji biologicznych (np. praca serca, oddychanie) organizmów swobodnie ułożonych na przetwornikach. Przedmiotem badań był elektretowy przetwornik drgań, w postaci kondensatora, w którym przestrzeń między metalowymi elektrodami została ściśle wypełniona warstwą elektretową i dielektryczną. W odróżnieniu od przetwornika skonstruowanego przez Hennin i Lewiner w tym przypadku przestrzeń między metalowymi elektrodami jest ściśle wypełniona co najmniej jedną warstwą elektretową i co najmniej jedną warstwą dielektryczną. Jako warstwę dielektryczną stosuje się dielektryk w postaci włókniny. Jako warstwę dielektryczną stosuje się też dielektryk w postaci pianki. Jako warstwę dielektryczną stosuje się też warstwę elektretową w postaci włókniny, a warstwy elektretowe połączone są tak, że na granicy styku warstw występuje ładunek tego samego znaku. Jako warstwę dielektryczną stosuje się również warstwę elektretową w postaci pianki. Zastosowanie warstwy dielektrycznej o strukturze rozproszonej lub warstwy elektretowej o strukturze rozproszonej, w postaci włókniny lub pianki, umożliwia znacznie zwiększenie czułości elektretowego przetwornika drgań pracującego na bazie kondensatora warstwowego.

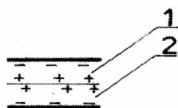
Na rysunku 4.2 pokazano przykładowy przekrój poprzeczny elektretowego przetwornika drgań zgodnie z [92]. Elektretowy przetwornik drgań wykonany został w kształcie litery U. Składa się z warstwy elektretowej 1 w postaci folii wykonanej z dielektryka o wysokim module sprężystości oraz z warstwy dielektrycznej 2 w postaci włókniny. Wewnątrz warstwy elektretowej 1 jest osadzona elektroda 3 z wyprowadzeniami, natomiast na zewnątrz warstwy dielektrycznej 2 jest elektroda ekranująca 4 z wyprowadzeniami. Elektretowy przetwornik drgań jest w osłonie

zewnątrznej 5 w postaci polimerowej koperty, nadającej konstrukcji przetwornika wymagane właściwości mechaniczne i środowiskowe.

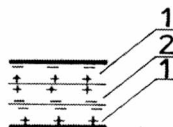


Rys. 4.2. Przekrój poprzeczny elektretowego przetwornika drgań

Na rysunku 4.3 pokazano inną możliwość wypełnienia przestrzeni między metalowymi elektrodami. Jako warstwę dielektryczną 2 zastosowano warstwę elektretową 2 w postaci pianki. Natomiast na rysunku 4.4 pokazano sposób ułożenia warstwy elektretowej o strukturze rozproszonej i dwóch warstw elektretowych o strukturze ciągłej. Przetwornik elektretowy, wykorzystujący takie ułożenie warstw, ma trzy warstwy elektretowe między elektrodami 3 i 4, przy czym warstwa elektretowa 1 ma strukturę ciągłą, natomiast warstwa 2 – rozproszoną w postaci włókniny.



Rys. 4.3. Sposób ułożenia warstwy elektretowej i warstwy elektretowej o strukturze rozproszonej



Rys. 4.4. Sposób ułożenia warstwy elektretowej o strukturze rozproszonej i dwóch warstw elektretowych o strukturze ciągłej

Opracowany elektretowy przetwornik drgań ma postać elastycznej warstwy (ceraty) o grubości całkowitej 0,3–0,7 mm i wymiarach poprzecznych dobieranych stosownie do przeznaczenia. Może być stosowany do przetwarzania i monitorowania wszelkich drgań mechanicznych organizmów, w tym funkcji biologicznych.

5. BIOMATERIAŁY W KONTAKCIE Z KRWIĄ

5.1. WPROWADZENIE

Kliniczne próby uzupełniania ubytków tkanek za pomocą naturalnych materiałów podjęto już bardzo dawno, a za pomocą biomateriałów – na początku XX w. Stanowiły one wtedy znaczne osiągnięcie techniki przygotowującej nowe, sztuczne materiały dla medycyny – głównie stopy metali i tworzywa sztuczne [116, 188]. W badaniach tych wykazano po raz pierwszy, że wszczep z obcego materiału może być nie tylko tolerowany przez ustrój, ale może również tworzyć z otaczającymi tkankami funkcjonalną całość.

Początkowe doświadczenia kliniczne, jakkolwiek nastrajające optymistycznie, wykazały, że wiele materiałów zastosowanych do implantacji było źle tolerowanych przez chorych. Część chirurgów podjęła więc badania doświadczalne na zwierzętach. Jednak interpretacja wyników tych badań, a następnie wykorzystanie ich w klinice okazało się znacznie trudniejsze niż początkowo przypuszczano. Pozostały bowiem nierozwiązane najbardziej istotne problemy wiążące się z pytaniami: czy materiał jest bezpieczny, czy zmieni się w środowisku tkanek i z jakimi konsekwencjami dla biorcy?

Potrzeby kliniczne i próby przedłużenia życia stworzyły doskonałe warunki do rozwoju biomateriałów, a dopiero wtedy rozwinęła się współczesna wiedza i nauka o biomateriałach.

Do biomateriałów należą niektóre metale i ich stopy, ceramika oraz wielka grupa polimerów naturalnych i syntetycznych.

Definicje dotyczące biomateriałów opracowano na podstawie wieloletnich, interdyscyplinarnych badań przedklinicznych i klinicznych, a dotyczą one takich pojęć, jak: biomateriał, biogodność i biofunkcyjność.

Zgodnie z definicją przedstawioną w czasie VI Międzynarodowego Sympozjum Biomateriałów w 1974 r. [188], biomateriałami są wszelkie substancje obojętne chemicznie i farmakologicznie, nieaktywne w stosunku do żywych tkanek, przeznaczone

na wszcepę lub stanowiące materiał do budowy urządzeń spełniających czasowo lub na stałe funkcje uszkodzonych narządów.

Definicja ta dotyczy głównie biomateriałów jako wszczepów. Jest ona dyskusyjna, gdyż przedrostek bio- odnosi się – w zasadzie – do materiałów pochodzenia organicznego. Tak też traktują pojęcie biomateriałów niektórzy specjaliści z dziedziny biochemii i biologii, proponując dla materiałów wszczepianych określenie „materiały biomedyczne” jako bardziej ścisłe i poprawne.

Zgodnie z ustaleniami Konferencji Biomateriałów w 1982 r. (*Biomaterials Consensus Conference at the National Institute of Health*) przyjęto, że: „Biomateriał to każda substancja, inna niż lek albo kombinacja substancji syntetycznych lub naturalnych, która może być użyta w dowolnym okresie, a której zadaniem jest uzupełnienie lub zastąpienie tkanek narządu albo jego części, lub spełnianie ich funkcji”.

Znanych jest jeszcze kilka innych definicji. Kuś za najlepszą uznawał definicję opisową [116]:

„Biomateriały, zwane także materiałami biomedycznymi, są przeznaczone do spełniania określonych funkcji biologicznych żywego organizmu poprzez zastępowanie – czasowo lub na stałe – uszkodzonych lub chorych narządów albo ich części. Ich przeznaczeniem jest głównie zmniejszenie inwalidztwa lub przedłużenie życia ludzkiego”.

W 1978 r. Kuś [183] zaproponował następujący podział kliniczny biomateriałów:

- wszcepę (implantaty) biostatyczne, bioestetyczne i biomechaniczne,
- materiały do zespawania tkanek (nici chirurgiczne, kleje do tkanek, cementy kostne),
- wszcepę (implantaty) przeznaczone do kontaktu z krążącą krwią,
- sztuczne narządy i ich części,
- błony półprzepuszczalne i inne części aparatury krążenia pozaustrojowego,
- preparaty farmaceutyczne (nośniki leków),
- inne, między innymi kontaktowe soczewki oczne.

Biozgodność biomateriałów również nie ma jednoznacznej definicji. Według jednej z nich biomateriały są biozgodne wtedy, gdy – poza oczywistą nietoksycznością – są w zasadzie obojętne chemicznie i fizycznie w żywym ustroju w stosunku do otaczających tkanek.

Według innej definicji, biozgodny jest materiał nie wywołujący żadnych zmian w środowisku biologicznym, w którym się znajduje, to znaczy: nie jest toksyczny, nie wywołuje działań hemolitycznego oraz nie wpływa na krzepliwość krwi ani na system immunologiczny.

W literaturze światowej pojęcie biozgodności jest często zastępowane pojęciem biotolerancji. Biozgodność wydaje się pojęciem szerszym, obejmującym zarówno tolerancję tkanek wobec wszczepu, jak też brak aktywności wszczepu wobec tkanek. Stosowany jest także termin biofunkcyjność, oznaczający spełnianie funkcji lub odgrywanie w organizmie określonej roli.

Ostre wymagania stawiane biomateriałom wymuszają potrzebę pogłębiania wiedzy o właściwościach fizykochemicznych, mechanicznych oraz biologicznych zarówno biomateriału, jak i gotowego wyrobu. Ciągłe prowadzi się badania zmierzające do pełniejszego poznania zachowania się biomateriałów i gotowych wyrobów zarówno w pośrednim, jak i bezpośrednim kontakcie z komórkami oraz tkankami organizmu. Poszukuje się nowych biomateriałów i doskonali procesy technologiczne. Równolegle prowadzi się prace nad doskonaleniem metod badawczych. Dotyczy to wstępnych badań laboratoryjnych, badań symulacyjnych, a także wstępnych badań klinicznych – w zależności od przeznaczenia wyrobu.

Należy jednak podkreślić, że dopiero w praktyce klinicznej można w pełni ocenić dany materiał lub wyrób, nierzadko po kilku, kilkunastu, a nawet kilkudziesięciu latach. Wynika z tego konieczność ciągłego rozwijania wiedzy o biomateriałach, między innymi w celu przewidywania odległych skutków wprowadzenia biomateriałów do ludzkiego ustroju [15, 115, 165].

Dotychczas nie zostały ustalone prawa rządzące zachowaniem się biomateriału w kontakcie z tkankami organizmu, a zgodność biologiczna u ludzi jest obecnie osiągalna tylko częściowo.

Współczesny rozwój medycyny w niezwykle silny sposób związany jest z postępem nauk chemicznych oraz inżynierii materiałowej. Ten obszar nauki i techniki ma wpływ nie tylko na nowe leki czy materiały opatrunkowe, ale przede wszystkim materiały, które można z powodzeniem implantować w różne miejsca organizmu pacjenta, materiały inteligentnie oddziałujące ze skomplikowanym, żywym środowiskiem oraz elementy urządzeń i protez stosowane przez długi czas w organizmie pacjenta.

Słusznie wydaje się, że źródłem tworzenia elementów, które trafią na miejsce tkanek i organów człowieka powinny być materiały jak najbardziej zbliżone do naturalnych.

Chirurg, wykonując operację, np. modyfikując układ naczyń krwionośnych lub serca, potrzebuje materiałów do uzupełnienia fragmentów tkanek i narządów oraz elementów technicznych umożliwiających samą operację (np. nici). Może wykorzystać do tego celu materiały syntetyczne lub naturalne (często wymagające jednak pewnej obróbki chemicznej).

Wśród polimerów naturalnych, najważniejszych dla chirurgii, poczesne miejsce zajmuje kolagen.

Kolagen to białko włókniste tkanki łącznej. Jest podstawowym białkiem nadającym strukturę tkankom (naczynia krwionośne i błony wewnątrzuustrojowe, zastawki). Jeśli zastosuje się materiał odzwierzęcy naczyń lub płatków zastawek do produkcji protez, to wszystkie metody utrwalania (garbowania), które mają nadać tkance trwałe cechy biomechaniczne, ukierunkowane są na sieciowanie kolagenu. Kolagen znalazł szerokie zastosowanie do produkcji nici chirurgicznych (np. wchłanialna nić chirurgiczna – katgut), biolizowania i uszczelniania powierzchni syntetycznych protez i na-

czyń (dla zmniejszenia trombogenności – z ładunkiem ujemnym lub heparyną). Kola-gen pozyskiwany z dwumiesięcznych płodów bydłych, napyłony po hodowli tkan-kowej na powierzchnię, może zmniejszyć trombogenność sztucznego przedsionka lub naczyń.

Fibrynogen (białko osocza krwi wytwarzane w wątrobie) jest wykorzystywany do produkcji klejów fibrynowych, do hamowania krwawienia z protez naczyniowych i zespołów naczyniowych.

Do produkcji nici, do zespawania tkanek oraz membran do urządzeń działających z krwią używa się celulozy (blonnik). **Celuloza** jest materiałem hemostatycznym, a więc nałożona na miejsce krwawiące działa przeciwkrwotocznie, stając się sztucz-nym skrzepem. **Chityna** (chitozan) jest stosowana do gojenia ran i uszczelniania syn-tetycznych protez naczyniowych.

Polimery naturalne mogą być wykorzystywane do produkcji kapsuł, membran, ka-pilar, w których zamyka się komórki lub też leki, które w sposób mniej lub bardziej kontrolowany mogą być uwalniane we właściwym środowisku.

Specjalne wymagania – zwłaszcza w zakresie czystości i odporności na degradację w środowisku tkanek – ograniczyły znacznie liczbę polimerów syntetycznych, stoso-wanych jako implantaty. Ich zestawienie wraz z głównymi zastosowaniami podano w tabeli 5.1. [84, 165, 188].

Poliuretany powstają w wyniku reakcji diizocyjanianów z poliestrami lub poliete-rami o łańcuchach zakończonych grupami wodorotlenowymi. Pochodne eterowe ela-stomerów (o strukturze mikrofazowej) mają lepsze właściwości w kontakcie z krwią. Częsteczka składa się z naprzemiennie ułożonych polarnych, twardych segmentów uretanowych (hydrofobowe) i niepolarnych miękkich segmentów polieterowych (hy-drofilowe). Wykorzystywane są do protezowania ubytków tkanek (pianki), produkcji cewników i balonów wewnątrzaoortalnych, komór sztucznego serca oraz protez naczyń krwionośnych.

Polietylen jest odporny na biodegradację i jest stosowany w produkcji sprzętu jed-norazowego użytku.

Politereftalan etylenu to odporny chemicznie i biologicznie polimer termopla-styczny, który służy do produkcji protez naczyniowych i nici chirurgicznych.

Poliamidy i **polipropylen** wykorzystywane są głównie do produkcji nici chirur-gicznych.

Natomiast **polimetakrylanu metylu**, przezroczystego, odpornego na biodegrada-cję polimeru termoplastycznego używa się do wytwarzania elementów obudowy urzą-dzeń, pomp i testerów protez serca.

Silikony, trwałe i odporne chemicznie polimery (główny łańcuch jest zbudowany z naprzemiennie ułożonych atomów krzemu i tlenu, z przyłączonymi do atomów krzemu grupami organicznym) są stosowane do produkcji drenów (np. do perfuzji). Żywiec silikonowe służą do pokrywania powierzchni nici chirurgicznych i protez na-czyniowych.

Tabela 5.1. Polimery syntetyczne stosowane jako wszcepy

Polimer	Budowa podstawowego meru	Podstawowe kierunki zastosowań
silikony	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{--- Si --- O ---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	chirurgia plastyczna i rekonstrukcyjna
politetrafluoroetylen	$ \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{--- C --- C ---} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} $	protezy naczyniowe, nici chirurgiczne
poliuterany	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{--- R}_1 \text{--- N --- C --- O --- R}_2 \text{--- O} \end{array} $	części sztucznego serca, protezy naczyniowe o małym przekroju
polietylen	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{--- C --- C ---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	chirurgia plastyczna i rekonstrukcyjna, cewniki, protezy stawów
polipropylen	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{--- C --- C ---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	nici chirurgiczne, siatki
politereftalan etylenu	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{--- O --- C}_2\text{H}_4 \text{--- O --- C --- C}_6\text{H}_4 \text{--- C ---} \\ \\ \text{O} \end{array} $	protezy naczyniowe, siatki, nici chirurgiczne
polimetakrylan metylu	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{--- C --- C ---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array} $	ortopedia, soczewki wewnątrzgałkowe
poliamidy	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{--- R --- C --- O --- N --- R ---} \end{array} $	nici, siatki chirurgiczne

Politetrafluoretylen (PTFE, Teflon, Tarflen) jest termoplastem o najmniejszej plastyczności, ma znakomite cechy, takie jak znaczna odporność chemiczna, doskonałe właściwości elektryczne i ślizgowe, nie ulega biodegradacji nawet podczas wystąpienia infekcji. Jest niestety trudny w obróbce i płynie pod obciążeniem. Wykorzystany jest do produkcji nici chirurgicznych i protez naczyniowych.

Mimo wieloletnich wysiłków, medycyna nadal nie dysponuje w pełni biozgodnymi materiałami. Nadal poszukuje się nowych materiałów i doskonali procesy technologiczne w celu zwiększenia tolerancji tkanek wobec wszczepu, jak również zmniejszenia aktywności wszczepu wobec tkanek. Oczekuje się na materiał, z którego można będzie zrobić naczynia stosowane do pomostów aortalno-wieńcowych (bypasów) oraz graftów do zabiegów paliatywnych (czyli niewykrzepiające rurki o średnicy rzędu 3 mm). Bioinżynierowie mają nadzieję, że już wkrótce otrzymają materiały konstrukcyjne o wymaganych właściwościach fizycznych, nie tylko biozgodnych, ale i bioaktywnych, czyli w sposób zaplanowany ingerujące w naturalne środowisko (np. pokonując stan zapalny).

Najważniejszym problemem w opracowywaniu materiałów na wszczepy wprowadzane do układu krwionośnego jest poznanie przyczyn powstawania zakrzepów krwi na powierzchni biomateriałów oraz sposobów zapobiegania im. Ponieważ badania prezentowane w tej części pracy dotyczyć będą zjawisk zachodzących na granicy polimer–krew i roli ładunku elektrycznego w procesie krzepnięcia, stąd w kolejnych rozdziałach przedstawiono w skrócie czynniki inicjujące i regulujące proces zakrzepowy oraz reakcje zachodzące na powierzchni biomateriału, prowadzące do powikłań zakrzepowo-zatorowych. Znajomość tych procesów jest niezbędna podczas projektowania materiałów przeznaczonych do kontaktu z krwią, np. protez naczyniowych.

5.2. AKTYWACJA PROCESU KRZEPNIĘCIA

Trombogenność powierzchni naturalnej lub sztucznej polega na jej zdolności do aktywowania płytkowych i osoczowych czynników krzepnięcia. Interakcja tej powierzchni ze składnikami komórkowymi i osoczymi prowadzi do odkładania się składników hemostatycznych z przepływającej krwi i powstania zakrzepu różnej wielkości i kształtu. Materiał stanowiący zakrzep składa się głównie z płytek i z włókna, obok których występują także leukocyty i erytrocyty.

W powstawaniu zakrzepów w układzie krążenia najistotniejszą rolę odgrywają trzy czynniki: zaburzenia przepływu krwi, zmiany w składzie krwi i zmiany w ścianie naczyniowej [56].

Wyróżnia się dwa rodzaje zakrzepów – czerwony i biały – w zależności od miejsca i sposobu powstania oraz ich struktury.

Zakrzep czerwony składa się głównie z masy erytrocytów i włókniaka, w który mogą być przypadkowo przechwytywane nieliczne płytki krwi. Morfologicznie jest on podobny do skrzepu utworzonego *in vitro*. Tego rodzaju zakrzep tworzy się w okolicach zwolnionego przepływu krwi, najczęściej w układzie żylnym, przy czym ściana naczynia krwionośnego może być całkowicie prawidłowa. Może występować także w układzie tętniczym, m.in. w odcinkach protezowanych, przy braku dobrego dopływu krwi. Główną jego przyczyną jest miejscowa aktywacja wewnątrzpochodnego mechanizmu krzepnięcia krwi. Istotne znaczenie mają też: mała zawartość aktywatorów fibrynolitycznych w ścianach naczyń, zaburzenia ich uwalniania do krwi lub obniżenie poziomu inhibitorów krzepnięcia.

Zakrzep biały składa się głównie z masy płytek krwi i włókniaka. Jego powstanie jest związane z uszkodzeniem ściany naczynia. Czynnikiem zapoczątkowującym może być interakcja płytek krwi z uszkodzoną ścianą naczynia, wskutek przerwania nietrombogenicznej bariery śródbłonka w rozmaitych stanach patologicznych, albo interakcja płytek z wewnętrzną powierzchnią wszczepionej protezy naczyniowej. Początkowo występuje narastanie masy płytkowo-włóknikowej i tworzenie się zakrzepu przyściennego. Biały zakrzep przyścienny jest miejscem aktywacji krzepnięcia krwi, ogniskiem bardzo trombogenicznym, mającym niezwykłą skłonność do nawarstwiania się. Może to spowodować zwężenie światła naczynia i doprowadzić do jego niedrożności, czemu przeciwdziałają głównie szybki przepływ krwi. Sauvage nazywa prędkość przepływu krwi, dla której dochodzi do nagłego zatkania wszczepionej protezy przez zakrzep, „krytyczną zakrzepową prędkością progową” [49, 57, 199].

Wynika z tego, że implantaty przeznaczone do bezpośredniego kontaktu z krążącą krwią, np. protezy naczyniowe, są główną przyczyną powikłań zakrzepowo-zatorowych, ponieważ w każdym przypadku protezowania naczyń krwionośnych występuje przerwanie nietrombogenicznej bariery śródbłonka oraz interakcja płytek krwi z wewnętrzną powierzchnią wszczepionej protezy naczyniowej.

Wynikiem tego działania jest tworzenie się zakrzepu przyściennego o różnej grubości, który tworzy trombogeniczne ognisko i może w niekorzystnych warunkach doprowadzić do całkowitego zatkania protezy lub być źródłem powikłań zakrzepowo-zatorowych.

Dynamika narastania zakrzepów, ich wielkość i zdolność rozpuszczania się oraz modelowania grubości warstwy wewnętrznej zależy od wielu złożonych mechanizmów, których współdziałanie decyduje o losie wszczepionej protezy i zachowaniu jej drożności. Szczególnie istotne są pierwsze godziny, a nawet minuty po wszczepieniu. Składniki układu hemostatycznego, stanowiące główną część materiału pokrywającego wewnętrzną powierzchnię protezy we wczesnym okresie, odgrywają ważną rolę w tworzeniu się przysklej warstwy wewnętrznej.

Powstanie zakrzepu poprzedza seria złożonych reakcji. Po zetknięciu się przepływającej krwi z obcą powierzchnią następuje szybko adsorpcja białek osocza. O stopniu adsorpcji decydują zarówno właściwości powierzchni biomateriału, jak też specy-

fika białek i dokonująca się równolegle zmiana ich struktury przestrzennej. W dużym uproszczeniu można powiedzieć, że wszystkie czynniki inicjujące proces koagulacji prowadzą do przekształcenia jednego z enzymów – nieaktywnej protrombiny – w trombinę, która jest katalizatorem przemiany fibrynogenu w fibrynę. Fibrynogen jest niskocząsteczkowym białkiem, znajdującym się w dużej ilości w osoczu krwi; fibryna zaś stanowi jego postać polimeryczną. Dalsze katalityczne usieciowanie fibryny prowadzi do powstania jej nierozpuszczalnej postaci – włókna. Włókno tworzy sieć przestrzenną, która – wraz z przylegającą do niego warstwą płytek krwi w postaci agregatów – stanowi pierwsze stadium powstawania zakrzepu.

Jak wspomniano, proces krzepnięcia zaczyna się zawsze od adsorpcji białka. Następuje ona od razu w pierwszych minutach kontaktu krwi z obcą powierzchnią. Adhezja płytek stanowi następny etap procesu.

Szybkość i wartość adhezji płytek krwi zależy od rodzaju proteiny zaadsorbowanej na powierzchni biomateriału; γ -globulina i fibrynogen aktywują adsorpcję płytek, natomiast molekularna warstwa albuminy jej przeciwdziała. Wybiórcza adsorpcja albuminy może w dużym stopniu świadczyć o właściwościach atrombogenicznych biomateriału [133].

Równocześnie występuje adhezja leukocytów i erytrocytów do obcej powierzchni. Powierzchnia uczynnionych płytek staje się miejscem adsorpcji i aktywacji protrombiny i innych osoczowych czynników krzepnięcia. Konsekwencją tych procesów jest powstawanie aktywnej trombiny i tworzenie się włókien fibryny na powierzchni protezy. Powstająca trombina ulega adsorpcji na powierzchni płytek krwi, na włóknach fibrynowych i na powierzchni protezy naczyniowej. W rezultacie powstaje zakrzep przyścienny, zamykający pory protezy. Procesy aktywacji płytek i czynników krzepnięcia, powodujące powstanie zakrzepów w porach protezy naczyniowej po jej włączeniu do układu krążenia, są zjawiskiem korzystnym ze względu na uszczelnianie i przyspieszanie wgajania się protezy.

Przepływ krwi przez protezę, bezpośrednio po jej wszczepieniu, wywołuje lokalną aktywację krzepnięcia: następuje zmiana liczby i funkcji płytek krwi, aktywacja osoczowych czynników krzepnięcia, zahamowanie aktywności układu fibrynolitycznego i wzrost poziomu antyplazmin [78, 79, 80].

W miarę wgajania się protezy następuje stopniowe zastępowanie elementów morfotycznych krwi, które uległy adhezji oraz składników osoczowych, zaadsorbowanych na włóknach protezy i zakrzepie, przez powstającą własną, nową warstwę wewnętrzną, którą stopniowo pokrywa śródbłonek [264].

Aktywność hemostatyczna warstwy wewnętrznej protezy, kontaktującej się bezpośrednio z przepływającą krwią, ma duży wpływ na długotrwałe utrzymywanie jej drożności lub powstanie zakrzepicy. Właściwości hemostatyczne protezy, zmieniające się w miarę upływu czasu po wszczepieniu, zależą od składników aktywnych hemostatycznie, zawartych w jej warstwie wewnętrznej. We wczesnym okresie pooperacyjnym występuje duży potencjał trombogeniczny warstwy wewnętrznej. W miarę upływu

czasu aktywność składników działających trombogenicznie znacznie się zmniejsza. Jednocześnie ściany protezy zyskują znaczną aktywność fibrynolityczną, co również może powodować uruchomienie procesu fibrynolizy i rozpuszczanie zakrzepów wewnątrz naczyń [56]. Równolegle do wzrostu aktywności fibrynolitycznej zwiększa się też wytwarzanie prostacykliny w nowo utworzonej tkance, na wewnętrznej powierzchni protezy naczyniowej [57, 58]. Prostacyklina, PGI_2 – hormon tkankowy z grupy prostaglandyn, wytwarzany przez ściany naczyń krwionośnych, głównie w śródbłonkach płuc z kwasu arachidonowego, hamuje agregację płytek krwi, działa rozkurczowo na naczynia krwionośne i obniża ciśnienie krwi.

Najlepszym wzorcem porównawczym dla protezy naczyń krwionośnych są naturalne, prawidłowe naczynia krwionośne. Budowa morfologiczna i skład enzymatyczny zapewniają im odpowiednią wytrzymałość na ciśnienie, elastyczność, ustępliwość pod wpływem fali tętna, a przede wszystkim niepowtarzalne właściwości atrombogeniczne. Obnażenie wewnętrznej powierzchni naczynia ze śródbłoka powoduje adhezję płytek krwi i aktywację czynników krzepnięcia. Pomimo licznych badań, dotyczących śródbłoka, nie zostało dotychczas jednoznacznie wyjaśnione, co warunkuje jego nietrombogeniczne właściwości, chociaż wiadomo, że uczestniczy on czynnie w procesach hemostazy poprzez syntezę i uwalnianie różnych biologicznie ważnych składników [49, 58]. Komórki śródbłoka zawierają czynnik VIII, antytrombinę III, tromboplastynę, a przede wszystkim aktywator plazminogenu i inhibitory fibrynolizy. W komórkach śródbłoka zachodzi synteza i metabolizm prostaglandyn, a w szczególności prostacykliny (PGI_2), która bardzo skutecznie hamuje agregację płytek, co wpływa na atrombogeniczne właściwości warstwy wewnętrznej naczynia. Stwierdzono, że komórki śródbłoka produkują kolagen typu IV i V, który nie ma zdolności wywoływania agregacji płytek. Typ V kolagenu jest równomiernie rozmieszczony na powierzchni komórek śródbłoka i może odgrywać ważną rolę w zachowaniu jej atrombogeniczności. Powierzchnię śródbłoka pokrywa tzw. glikokaliks – warstwa glikoprotein i glikozoaminoglikanów, których 80% stanowi siarczan heparyny. Obecność heparyny na powierzchni komórek śródbłoka i jej wiązanie przez te komórki wskazuje, że może ona brać udział w interakcji ściany naczynia i czynników krzepnięcia. Ponadto są to nośniki ujemnych ładunków, które nadają wewnętrznej powierzchni naczyń ujemny potencjał elektryczny. Cząsteczki białka i elementy upostaciowione krwi są również nosicielami ujemnego ładunku elektrostatycznego. Być może, że ten biofizyczny mechanizm ma istotne znaczenie dla przeciwdziałania adhezji płytek krwi do komórek śródbłoka i inicjowanie procesu krzepnięcia.

Obecnie głównym kierunkiem prowadzonych na świecie prac są badania mające na celu wszechstronne poznanie przyczyn tworzenia się zakrzepów na powierzchniach stykających się z przepływającą krwią i opracowanie sposobów zapobiegania im. Razem z medyczno-technicznymi problemami związanymi z konstrukcją implantatów, przed badaczami postawione zostało zadanie otrzymania takiego biomateriału, którego powierzchnia swoimi właściwościami fizykochemicznymi i elektrycznymi imitowałaby naturalne naczynie krwionośne i miałaby optymalną tromboobojętność.

Jakkolwiek dysponujemy już tworzywami sztucznymi, które są zadowalająco tolerowane przez stałe tkanki ustroju, nie udało się do tej pory wyprodukować materiału całkowicie obojętnego wobec podstawowej tkanki płynnej, jaką jest krew. Wciąż oczekuje się na wielki postęp w tej dziedzinie. Zagadnieniem najtrudniejszym i dotychczas nie rozwiązany jest proces wykrzepiania krwi na powierzchni materiałów obcych.

Biologiczna zgodność polimerów syntetycznych z krwią uzależniona jest od różnych właściwości tworzywa, spośród których większość związana jest z charakterystyką jego powierzchni [9, 259].

Implantaty przeznaczone do dłuższego kontaktu z krążącą krwią nie powinny zatem powodować zakrzepów, chemicznego lub mechanicznego uszkodzenia elementów komórkowych krążącej krwi, uszkodzeń enzymów, niekorzystnych zmian w tkankach otaczających ani zmian toksycznych, alergicznych czy nowotworowych.

5.3. MATERIAŁY ATROMBOGENNE

W literaturze spotyka się różne określenia dla biogodnych materiałów o właściwościach umożliwiających ich stosowanie w kontakcie z krwią. Niekiedy mówi się o materiałach nietrombogenicznych (atrombogenicznych), gdzie indziej zaś określa się je jako materiały antytrombogeniczne. Ze względu na wagę zagadnienia tematem tym interesuje się wielu badaczy.

Józefowicz [90] rozróżnia dwa rodzaje materiałów:

- materiały atrombogeniczne, które nie indukują procesu krzepnięcia krwi,
- materiały antytrombogeniczne, które zapobiegają tworzeniu się zakrzepów, wytwarzając inhibitory kaskadowego procesu krzepnięcia krwi.

Można w dużym skrócie przedstawić następujące podstawowe czynniki wpływające na przebieg procesu krzepnięcia krwi [15, 183]:

- warunki hemodynamiczne, panujące w krwioobiegu,
- fizykochemiczna charakterystyka powierzchni biomateriału,
- czynniki biologiczne, zaistniałe podczas operacji,
- fraktografia powierzchni materiału.

Warunki hemodynamiczne obejmują wszelkiego rodzaju nieprawidłowości (zawrowania) laminarnego przepływu krwi. Te z kolei mogą być wywołane przez szorstkie, nierówne, chropowate powierzchnie naczyń krwionośnych lub wszczepu, gwałtowne zmiany przekroju lub załamania protez naczyniowych.

Fizykochemiczne właściwości powierzchni, istotne dla procesu krzepnięcia, określone są przez strukturę cząsteczkową polimeru. Należą do nich [259]:

- wartość swobodnej energii powierzchniowej, określona kątem zwilżania, decydująca o hydrofilowości lub hydrofobowości powierzchni,

- wartość, biegunowość i rozmieszczenie ładunków elektrycznych, wynikające ze zjawiska polaryzacji polimeru, bądź z adhezji wolnych grup anionowych na powierzchni,
- wartość rezystywności skrośnej i powierzchniowej materiału,
- wartość spadku potencjału elektrycznego na powierzchni styku biomateriał – przepływający elektrolit (krew).

Wpływ większości z wymienionych właściwości materiału na proces krzepnięcia nie został do tej pory jednoznacznie określony. Dotyczy to m.in. zjawiska hydrofobowości i hydrofilowości powierzchni, wpływu ładunku elektrycznego oraz zjawisk elektrochemicznych w płaszczyźnie kontaktu polimer–krew.

Jak wspomniano w rozdziale 5.1, dobre właściwości, jako wszczepy, wykazują protezy naczyniowe z politetrafluoroetyleny, którego chłonność wody w warunkach panujących w ustroju jest zerowa. Jednocześnie bardzo liczne badania wykazały szczególnie dobrą biotolerancję tkankową polimerów wysoce hydrofilowych, szczególnie hydrożeli, adsorbujących w stanie równowagi kilkadziesiąt procent wody. Według Yoshito [259], hydrożele w kontakcie z krwią tworzą tzw. powierzchnię dyfuzji (ang. *diffuse surface*), co ułatwia metaboliczną wymianę elektrolitów, podobnie jak to się dzieje w żywym ustroju pomiędzy błonami komórkowymi i płynami ustrojowymi. Próby pogodzenia tej pozornej sprzeczności pierwszy dokonał Hoffmann [76], zwracając uwagę na korzystne cechy powierzchni polimerów, stanowiących układ niejednofazowy. Obecnie wielu eksperymentatorów podkreśla atrombogenne właściwości powierzchni materiałów polimerowych, stanowiących dyspersję dwu różnych, nie mieszających się ze sobą mikrofazowych komponentów, z których jedne wykazują skrajnie hydrofilowe, drugie zaś skrajnie hydrofobowe właściwości [185]. Zachowanie właściwej równowagi pomiędzy tymi komponentami oraz odpowiednie ich rozmieszczenie na powierzchni umożliwia uzyskanie szczególnie dobrej biozgodności z krwią. Wiele prac związanych z tym zagadnieniem wykonali Japończycy [186, 259], a także Cooper i Lelah [126, 127] oraz Stupp i Kaufman [229].

Biomateriały, które same jako takie, w całej swojej masie, zyskałyby opinię atrombogenicznych, są stosunkowo nieliczne. Spośród polimerów konstrukcyjnych, to jest takich, których właściwości fizykochemiczne, zwłaszcza wytrzymałość mechaniczna, umożliwiają wytwarzanie z nich wszczepów, należy wymienić [165]:

- poliuretany (PU),
- politetrafluoroetylen (PTFE),
- politereftalan etylenu (PET),
- silikon (SS).

Znacznie więcej opracowano polimerów niekonstrukcyjnych o dobrej i bardzo dobrej biozgodności z krwią (hydrożele, polielektrolity). Ze względu na małą wytrzymałość mechaniczną tych polimerów, ich stosowanie wymaga wzmacniającego podłoża z innego materiału.

Pierwszą pozycję wśród biopolimerów konstrukcyjnych zajmują z pewnością poliuretany [126]. Należy tu dodać, że nazwa poliuretany dotyczy całej, wielkiej rodziny polimerów, różniących się od siebie składem ilościowym i jakościowym surowców podstawowych, a łączącą je cechą jest obecność w łańcuchu polimeru grupy uretanowej.

Ponad trzydzieści lat doświadczeń doprowadziło do wyboru wąskiej grupy polimerów uretanowych do zastosowań biomedycznych. Są to blokowe polieterouretery, liniowe lub usieciowane elastomery, w których strukturze wyróżnić można segmenty tzw. „twarde” o właściwościach hydrofobowych oraz segmenty „miękkie” o właściwościach hydrofilowych [127]. Dziś już wiadomo, że właśnie struktura mikrofazowa poliuretanów decyduje o ich przydatności jako biomateriałów [126, 133, 185, 186, 229]. Pierwsze badania zachowania się wszczepów PU w organizmie wykazały bardzo dużą rozbieżność wyników uzyskanych przez różnych eksperymentatorów (od niskiej do wysokiej trombogenności), mimo porównywania poliuretanów o identycznym – wydawałoby się – składzie podstawowym. Okazało się, że związana jest ona z jakością stosowanych surowców, warunkami syntezy, jakością powierzchni wyrobów i metod wytwarzania [132]. Obecnie polimery uretanowe stanowią materiał do wytwarzania komór sztucznego serca.

Politetrafluoroetylen (PTFE) stosowany jest w medycynie w postaci litego materiału, protez naczyniowych dzianych lub tkanych z włókien PTFE, a przede wszystkim – protez naczyniowych z PTFE ekspandowanego (o wielokierunkowej, uporządkowanej strukturze włókien) o konsystencji mikroporowatej. Protezy te, o nazwie handlowej Gore-Tex, są – jak dotychczas – jedynymi protezami, które podczas protezowania mniejszych tętnic (o średnicy wewnętrznej mniejszej od 8 mm) zachowują drożność.

Politereftalan glikolu etylowego (PET) jest obecnie powszechnie stosowany w postaci włókien na dziane lub tkane protezy naczyniowe i w tej formie jest bardzo ceniony jako biomateriał.

Silikony, w latach sześćdziesiątych XX w., uznane zostały za uniwersalne tworzywo dla celów medycznych. Podobnie jak w przypadku poliuretanów, nazwa polimeru użyta w liczbie mnogiej wskazuje na całą dużą grupę polimerów. Obecnie, zdania na temat biogodności tych materiałów są dalekie od jednoznaczności.

W dziedzinie implantacji sztucznych naczyń krwionośnych oczekuje się wciąż na wielki postęp w rozwoju materiałów atrombogennych. Aktualnie dostępne zastawki serca, sztuczne naczynia krwionośne i cewniki skłonne są do tworzenia zakrzepów. Obecnie brak jest adekwatnej teorii dla wytłumaczenia tego zjawiska.

Z zamieszczonego przeglądu materiałów, nazwanych atrombogennymi, jednoznacznie wynika, że nie ma materiałów atrombogennych w całej masie i temat wymaga dalszego, szczególnego potraktowania.

Skutecznym rozwiązaniem, zdaniem autorki, może okazać się powierzchniowa modyfikacja materiału, która w zasadniczy sposób zmieni fizykochemiczną charakterystykę jego powierzchni, co w konsekwencji decyduje o przebiegu procesu krzepnięcia krwi.

6. METODY OTRZYMYWANIA ATROMBOGENNYCH POWIERZCHNI

6.1. WPROWADZENIE

Okano [185, 186] dzieli powierzchnie atrombogene w zależności od funkcji, jakie spełniają one podczas zwalniania procesów krzepnięcia, na:

- nieaktywujące proces krzepnięcia krwi lub mające same, jako takie, zdolność przeciwdziałania tworzeniu się zakrzepów,
- ułatwiające pokrywanie się wewnętrznej (stykającej się z krwią) ściany protezy pseudośródłonkiem, stanowiącym naturalną warstwę atrombogeniczną.

Józefowicz [90] natomiast wyróżnia następujące rodzaje powierzchni atrombogenicznych, aktywnie uczestniczących w procesach zwalniania powstawania zakrzepów:

- powierzchnie uwalniające powoli leki przeciwzakrzepowe do krwi,
- powierzchnie, z którymi środki przeciwzakrzepowe związane są wiązaniami kowalencyjnymi,
- polimery heparynopodobne.

Atrombogeniczna modyfikacja powierzchni biomateriałów może odbywać się metodami chemicznymi, biologicznymi lub elektrycznymi [15]. Umożliwia ona w zasadniczy sposób zmienić fizykochemiczną charakterystykę powierzchni materiału, a powierzchnia odgrywa przecież istotną rolę w złożonym mechanizmie prowadzącym do poprawy zgodności materiału z krwią. Poza tym powierzchniowa modyfikacja może być dokonywana po uformowaniu wszczepu, co jest kolejną ważną zaletą tej metody.

6.2. CHEMICZNA MODYFIKACJA POWIERZCHNI

Chemiczna modyfikacja powierzchni materiału polega na dokonaniu zmiany jego fizykochemicznej charakterystyki. Obejmuje ona [98]:

- szczepienie związków alkilowych o dużym powinowactwie do albuminy,
- szczepienie związków zwiększających hydrofilowość powierzchni, zwłaszcza hydrożeli,
- szczepienie związków jonoujemnych, zwłaszcza sulfonowych i karboksylowych,
- pokrywanie materiałami o wysokiej przewodności elektrycznej właściwej, zwłaszcza pirolitycznym węglem,
- pokrywanie jonową warstwą wysoce hydrofobowego PTFE w fazie gazowej, w warunkach wyładowań plazmowych.

Spośród wymienionych metod, najczęściej stosowaną jest metoda szczepienia hydrożeli na hydrofobowej powierzchni biomateriału konstrukcyjnego. Porównawcze badania adsorpcji protein krwi na różnych biomateriałach wykazały, że w miarę wzrostu hydrofilowości powierzchni zwiększa się stosunek ilości zaadsorbowanej albuminy do ilości zaadsorbowanego fibrynogenu lub γ -globuliny, co w konsekwencji zwiększa atrombogenność powierzchni. Powłoki hydrożelowe otrzymywane przez szczepienie wykazują w organizmie żywym największą trwałość.

Zwiększenie powierzchniowej przewodności elektrycznej biomateriału próbowano osiągnąć, z dobrym skutkiem, przez wprowadzenie do polimeru przewodzącego węgla pirolitycznego. Jeden z tak napełnionych poliuretanów doczekał się nawet praktycznego zastosowania do wytwarzania cewników kardiologicznych [218].

6.3. BIOLOGICZNA MODYFIKACJA POWIERZCHNI

Biologiczna modyfikacja powierzchni jest działaniem prowadzącym do zbliżenia właściwości powierzchni wszczepianego materiału do właściwości powierzchni naturalnego śródbłónka, w celu ułatwienia procesów regeneracyjnych w protezowanych częściach układu krwionośnego oraz stworzenia warunków do samoregulacji procesu krzepnięcia krwi w podobny sposób, jak to się dzieje w naturalnym żywym, nieuszkodzonym naczyniu krwionośnym. Metody biologicznej modyfikacji obejmują:

- pokrywanie (przez szczepienie lub prostą adsorpcję) naturalnymi biopolimerami, takimi jak kolagen i żelatyna,
- pokrywanie warstwą proteinową białek, nieaktywujących adsorpcji płytek krwi, głównie albuminą,
- powierzchniowe wiązanie związków biologicznie czynnych, stanowiących inhibitory krzepnięcia krwi, zwłaszcza heparyny i heparynoidów (np. chitozanu),
- powierzchniowe wiązanie związków biologicznie czynnych typu enzymów fibrynolitycznych lub dezaktywujących czynniki krzepnięcia (np. prostacyklina, urokinaza, streptokinaza),

- powierzchniowe wiązanie niektórych związków organicznych o charakterze kwasowym, występujących w komórkach naturalnego śródbłona.

Powierzchniowe powlekanie naturalnymi biopolimerami [221] dotyczy głównie protez naczyniowych z włókien poliestrowych. Spełniają one wówczas podwójną rolę: uszczelniają wstępnie protezę, co umożliwia eliminację przedoperacyjnego „preclottingu” i tworzą wstępną warstwę ochronną o zwiększonej aktywności antykoagulacyjnej w porównaniu z aktywnością czystego włókna poliestrowego. Kolagen i żelatyna są naturalnymi biopolimerami, które znalazły już nawet zastosowanie przemysłowe do wytwarzania tzw. biolizowanych protez naczyniowych. Naturalne biopolimery ulegają powolnej resorpcji w organizmie i po pewnym czasie, w którym wewnętrzna strona protezy zdąży pokryć się naturalną błoną pseudośródbłona, są wchłaniane.

Pozostają wówczas otwarte pory protezy ułatwiające proliferację tkanki łącznej z jej zewnętrznej strony. Równocześnie, dzięki zdolności pęcznienia w wodzie, kolagen i żelatyna tworzą powłoki zdolne do przenoszenia biologicznie czynnych substancji, typu środków przeciwzakrzepowych i enzymów fibrynolitycznych.

Heparyna jest naturalnym produktem organicznym, mającym liczne grupy anionowe wzdłuż łańcucha polimerycznego – karboksylowe, sulfonowe, sulfamidowe i acetylosulfonowe – o ujemnym ładunku elektrostatycznym. Polepszają one ponadto zwilżalność powierzchni biomateriału pokrytego heparyną [91].

Proces trwałego wiązania heparyny na powierzchniach obcych materiałów jest dość trudny technologicznie. Prawdopodobnie dlatego za prowadzonymi udanymi próbami nie podążają podobne działania na skalę przemysłową. Tylko niektóre firmy światowe produkujące sprzęt medyczny, na życzenie odbiorcy, wytwarzają dosercowe i donaczyniowe cewniki z powierzchniowo zaimplantowaną heparyną. Jednak heparynowanie biomateriałów daje w skali laboratoryjnej niezwykle zachęcające wyniki, a stosowanie trwale heparynizowanych protez naczyniowych o małym przekroju – mniejszym niż 8 mm – umożliwia wyeliminowanie podawania leków przeciwzakrzepowych operowanym chorym w okresie pooperacyjnym.

Proces trwałego wiązania heparyny wymaga wstępnego wprowadzenia dodatniego ładunku elektrostatycznego. Najlepsze wyniki uzyskuje się przez przyłączenie do powierzchni polimeru czwartorzędowych grup aminowych. Znane jest również aktywowanie powierzchni silanowymi środkami wiążącymi. Dobre wyniki uzyskano także metodą wstępnego szczepienia włókien poliestrowych i celulozy – poliaminoamidami. Trudności polegają na uzyskaniu trwałego wiązania heparyny z podłożem, z jednoczesnym zachowaniem możliwie największej jej aktywności antykoagulacyjnej (duża zawartość niezwiązanych elektroujemnych grup aktywnych w łańcuchu heparynowym, odpowiedzialnych za właściwości przeciwzakrzepowe).

6.4. ELEKTRYCZNA MODYFIKACJA POWIERZCHNI

Wieloletnie badania nad genezą powstawania zakrzepów wykazały, że zjawisko to ma charakter elektrochemiczny i jest zależne od ładunku elektrycznego komórek krwi oraz ściany naczynia krwionośnego [161, 170, 188, 227]. Stwierdzono zwłaszcza, że powierzchnia śródbłónka zbudowana jest w dużej części z mukopolisacharydów, które charakteryzują się ujemnym ładunkiem elektrostatycznym. Upostaciowane elementy krwi są również nosicielami ujemnego ładunku elektrostatycznego.

Wynika stąd, że powierzchnia protetycznego materiału, przeznaczonego do kontaktu z krwią, również powinna być nosicielem ujemnego ładunku elektrostatycznego.

Millington, Davis i Edmark w swoich badaniach założyli [170], że głównym czynnikiem wywołującym powstawanie zakrzepu na implantowanych materiałach jest transport ładunku elektrycznego na granicy krew–ściana naczynia krwionośnego. Ich badania zmierzały do znalezienia związku między charakterystyką ładunku elektrycznego a tworzeniem się zakrzepów. W wyniku badań stwierdzili, że materiały wykazujące ładunek dodatni wywoływały gwałtowne powstawanie zakrzepu. Nie znaleźli jednak żadnej prostej korelacji między trombogennością a wartością powierzchniowego ładunku elektrycznego. Wskazali również na konieczność rozdzielania efektów powierzchniowych od objętościowych w rozważaniach nad rolą, jaką odgrywa transport ładunku elektrycznego w tworzeniu zakrzepu. Wykazali, że w badaniach nie można pominąć efektów turbulencji przepływu krwi. Nie stwierdzili jednak, czy zakrzep powstaje na skutek dodatkowego dostarczania do krwi energii, czy z powodu zawirowań przepływu krwi. Autorzy stwierdzili, że wątpliwym jest, aby powierzchniowy ładunek elektryczny implantantu stanowił wystarczający czynnik wywołujący powstanie zakrzepu.

Srinivasan i Sawyer, po 18 latach badań, otrzymali poważne dowody wykazujące, że powstanie zakrzepów zależy od ładunku powierzchniowego ściany naczynia krwionośnego, komórek krwi i materiału protetycznego. W swojej pracy [227] udowodnili, że poznanie struktury warstwy podwójnej na granicy ciecz–ciało stałe jest szczególnie ważne, ponieważ na takiego typu powierzchniach granicznych występują różne typy reakcji [44]. Powstawanie zakrzepów na ścianach naczyń krwionośnych lub na materiale protez jest dobrym przykładem takiej reakcji. Ich badania są szczególnie interesujące.

Wykazały bowiem, że:

- ściana naczynia krwionośnego jest w warunkach normalnych naładowana ujemnie,
- potencjał zeta na przekroju ściana naczynia krwionośnego–krew zawiera się w granicach 8–12 mV,
- uszkodzenie ściany naczynia krwionośnego powoduje redukcję wartości gęstości ładunku ujemnego, a bardzo często nawet odwrócenie znaku ładunku,

- ze spadkiem pH potencjał zeta na powierzchni międzyfazowej ściana naczyń krwionośnych – ciecz zmniejsza się, aż przy pH około 4,5 potencjał zeta przyjmuje wartość zero (punkt izoelektryczny). Powyżej pH = 4,5 potencjał zeta jest dodatni, to znaczy, że ściana naczyń krwionośnych jest naładowana dodatnio,
- leki antytrombogeniczne (np. heparyna) wywołują wzrost gęstości powierzchniowej ładunku ujemnego, co jest związane z posiadaniem przez nie ujemnie naładowanych grup i ich specyficzną adsorpcją na ściankach naczyń. Leki trombogeniczne (protaminy) mają działanie przeciwnie.

Zaprezentowane w pracy [227] wyniki badań są wyraźnym dowodem na elektrochemiczny charakter zjawisk zachodzących na granicy faz. Z tego zakresu znane są również prace Szumakowa i współpracowników [231]. Stwierdzili oni, że:

- powierzchnie obdarzone ujemnym ładunkiem powierzchniowym obniżają adhezję trombocytów,
- materiały mające na swojej powierzchni ładunek dodatni zwiększają adhezję trombocytów, sprzyjają ich agregacji oraz powstawaniu form nitkowatych.

W swojej pracy opisali interesujące eksperymenty *in vitro* na foliach polimerowych. Badali korelację między koagulacją krwi, chropowatością powierzchni a wielkością i znakiem ładunku powierzchniowego. Ustalili, że ujemny ładunek powierzchniowy i gładka powierzchnia zapobiegają adhezji trombocytów.

Murphy, Lacroix, Merckant i Bernhard [181] badali możliwość zastosowania efektu elektretowego do udoskonalania polimerów przeznaczonych do kontaktu z krwią. Równolegle usiłowali charakteryzować stabilność stanu elektretowego w materiałach protetycznych w warunkach przepływu krwi oraz w badaniach obojętności na krew w warunkach *in vivo* i *in vitro*.

Autorzy nie znaleźli związków ilościowych między gęstością powierzchniową ładunku a trombogennością. Wykazali jednak, że powierzchnie ujemne adsorbują mniej płytek krwi. Stwierdzili również, że na powstawanie zakrzepów ma także wpływ morfologia powierzchni i jej natura chemiczna. Swoją pracę wykonali na zlecenie National Heart Institute w ramach tematu *Opracowanie materiałów zgodnych z krwią*.

Srinivasan i Sawyer [227] badali zachowanie się protezy naczyniowej implantowanej do żyły częściej dolnej w odcinku piersiowym u psów. Protezę naczyniową wykonano z rurki teflonowej o długości 3 cm i średnicy wewnętrznej 1 cm. Przed implantacją z protezy formowano elektret metodą termoelektryczną [75]. Autorzy stwierdzili, że wewnętrzne powierzchnie protez są wolne od zakrzepów pod warunkiem, że charakteryzują się one jednorodnym rozkładem ujemnego ładunku powierzchniowego.

Eksperymenty z ujemnie naładowanym kolagenem (metodą termoelektryczną) wykonali również Sawyer, Stanczewski i Kirschenbaum [200].

Obecny stan wiedzy nie pozwala w zadowalający sposób wyjaśnić zjawisk zachodzących na granicy polimer – krew. Mimo kontrowersyjności znaczenia potencjału zeta dla biokompatybilności, badania większości uczonych potwierdzają istotny

wpływ ładunku ujemnego na inhibicję adhezji trombocytów [161, 170, 181, 188, 200, 227, 231]. Przedmiotem doświadczeń były bowiem różne materiały stosowane w medycynie, zarówno polimery (polietylen, politetrafluoroetylen, poliuretan, polichlorek winylu), jak również metale, szkło i guma silikonowana. Większość z nich po uzyskaniu ujemnego ładunku elektrycznego (powierzchniowego) stawała się bardziej atrombogenne. Jedynie szkło oraz korodujące metale nie spełniły oczekiwań.

Autorka niniejszej monografii, kierując się licznymi danymi z literatury przedmiotu oraz bogatym doświadczeniem własnym w zakresie wytwarzania elektretów, badania ich właściwości oraz oddziaływań z elektrolitem założyła [140, 144, 160], że szczególnie istotną rolę w procesie krzepnięcia krwi odgrywa ładunek elektryczny. Tak jak przedstawiono w rozdziale 5.2, dotychczas nie wyjaśniono jednoznacznie, co warunkuje nietrombogenne właściwości naturalnego, prawidłowego naczynia krwionośnego; stwierdzono jednak, że powierzchnia śródbłonna jest zbudowana w dużej części z mukopolisacharydów, które charakteryzują się ujemnym ładunkiem elektrostatycznym, a napięcie zastępcze mieści się w przedziale (1–5) mV. Upostaciowione elementy krwi (erytrocyty, leukocyty i płytki krwi) są również nosicielami ujemnego ładunku elektrostatycznego, co w dużym stopniu wpływa na brak ich adhezji do powierzchni wewnętrznej naczynia krwionośnego.

Przyjmując, że najlepszym wzorcem jest prawidłowe naczynie krwionośne, przyjęto, że powierzchnia materiału przeznaczonego do kontaktu z krwią powinna być nosicielem ujemnego ładunku elektrostatycznego. Uznając znaczenie ładunku elektrycznego w procesie tworzenia zakrzepów, autorka założyła, że do wytwarzania powierzchni atrombogennych może być wykorzystany efekt elektretowy [75, 139].

Dążąc do udowodnienia postawionej tezy, zarysowała się potrzeba rozwinięcia prac badawczych w trzech kierunkach:

- opracowania metod wytwarzania elektretów dla medycyny,
- badania ich elektrycznych oddziaływań z elektrolitem,
- badania oddziaływań biologicznych.

Badania dotyczące roli elektrycznych właściwości materiałów stosowanych na wszcepy w żywych organizmach, podjęte zostały w Politechnice Wrocławskiej dość wcześnie, bo pod koniec lat siedemdziesiątych XX w. pod kierunkiem prof. L. Badiana.

W porozumieniu z zainteresowanymi przedstawicielami nauk medycznych do badań wytypowano: folię z politereftalanu etylenu, folię polietylenową, folię z polichlorku winylu, przyrządy do przetaczania krwi z polichlorku winylu oraz dziane poliestrowe protezy naczyń krwionośnych „Dallon”.

Dotyczyły one wpływu ładunku elektrycznego na adhezję elementów morfotycznych krwi. Płynem modelowym była świeża cytrynianowa krew ludzka grupy ORh⁺.

Profesor Henryk Kuś, w recenzji pionierskiej pracy badawczej na temat *Elektrety protez biomedycznych*, wykonanej w IPEiE Politechniki Wrocławskiej, napisał między innymi: „Instytut Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki

Wrocławskiej podjął – pod kierunkiem prof. Ludwika Badiana – pierwsze w Polsce i w krajach Europy Środkowej prace podstawowe nad wytwarzaniem i znaczeniem elektretów w nauce o biomateriałach i implantologii. Badania te mają duże znaczenie dla medycyny i chirurgii”. A w dalszej części recenzji: „Dotychczasowe wspólne badania i projekty dalszych badań zyskały duże uznanie Polskiej Akademii Nauk jako twórcze dla medycyny i inicjujące nowe dziedziny nauki oraz wiedzy. Szczególnie wysokie uznanie badania te uzyskały w recenzjach Instytutu Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej Wydziału IV PAN i w osobistej ocenie prof. Macieja Nałęcza”.

7. ELEKTRETY JAKO MATERIAŁY ATROMBOGENNE

7.1. WPROWADZENIE

Z właściwości elektretów i ich oddziaływań z otoczeniem wynika, że elektret po zetknięciu się z elektrolitem, na przykład z krwią, musi natychmiast ulec kompensacji i pozornie utracić swoje wszystkie właściwości elektrostatyczne. Wydawałoby się wobec tego, że dalszy rozwój zjawisk na granicy elektret–tkanka płynna nie będzie mieć charakteru elektrofizycznego. Tak jednak nie jest. Wewnątrz skompensowanego elektretu rozwijają się procesy elektryczne, wskutek czego zmienia się charakter otaczającego go ładunku kompensującego i te zmiany mogą powodować dalszy rozwój oddziaływań z otoczeniem. Wskazują na to, przedstawione w pracach autora [140, 144] wyniki badań wpływu biologicznych płynów modelowych (osocze, płyn Ringera) na elektrostatyczne właściwości termoelektretów z politereftalanu etylenu i działających poliestrowych protez powięzi mięśni „Dallop”. Prowadzą one do następujących wniosków:

- pomiary parametrów elektrostatycznych w temperaturze otoczenia nie wystarczają do opisu zjawisk zachodzących w elektrecie skompensowanym w cieczy modelowej,
- rodzaj cieczy, w jakiej zanurzano elektret, ma wpływ na wyniki pomiarów TSD (termostymulowana depolaryzacja); wydaje się zatem celowe rozwijanie metod TSD w zastosowaniu do badania elektretów kompensowanych w płynach biologicznych,
- ciecz modelowa tylko ekranuje elektret, ale nie likwiduje ładunku z jego objętości,
- rozkład ładunku przestrzennego w dielektryku, przed zanurzeniem go w biologicznej cieczy modelowej, ma wpływ na parametry elektrostatyczne próbki po jego skompensowaniu,
- elektret kondensuje na swojej powierzchni pewne substancje z płynów biologicznych, które mogą ulegać starzeniu, co jest nowym ważnym problemem,
- na powierzchni próbek, po zanurzeniu ich w płynie modelowym, wytwarza się warstwa elektrycznie przewodząca.

Na tym tle zarysowała się potrzeba rozwijania prac w kierunku badania oddziaływań elektretu z elektrolitem, a w dalszym etapie – z organizmem.

Do elektryzacji statycznej dielektryków – w tym materiałów biomedycznych, obok preferowanej przez autorkę metody napromieniowania wiązką monoenergetycznych elektronów w próżni – wykorzystano również metodę cieczową [25, 26, 27, 148] i termoelektryczną [139]. W pracy [135] autorka przedstawiła metodę cieczową i elektronowiązkową. Za stosowaniem metody cieczowej przemawiały następujące fakty:

- kontakt próbki z elektrolitem już w procesie formowania elektretu,
- duża stabilność i czas życia ładunku elektretu.

Ze względu na podane przesłanki:

- opanowano cieczową metodę formowania elektretów,
- zbadano wpływ różnych cieczy formujących na właściwości elektretowe dielektryku,
- zbadano wpływ cieczy deelektryzującej na właściwości elektretów, a zatem zamodelowano badania *in vitro*.

Do formowania elektretów metodą cieczową wykorzystano alkohol etylowy, wodę destylowaną oraz fizjologiczny płyn Ringera.

W wyniku elektryzacji folii PET, autorka otrzymała elektrety o trwałym homoladunku. Ich czasy życia, oszacowane na podstawie charakterystyk termostymulowanego rozładowania TSD [147], kształtowały się na poziomie kilkudziesięciu lat i praktycznie nie zależały od zastosowanej cieczy formującej [150]. Stwierdzono również, że deelektryzacja elektretu w cieczy, którą uprzednio użyto do formowania, nie „wymazuje” efektu elektretowego.

Badania te, będące zamodelowaniem eksperymentu *in vitro*, wskazały na duże znaczenie metody cieczowej. Uznano ją za perspektywiczną w badaniach materiałów biomedycznych.

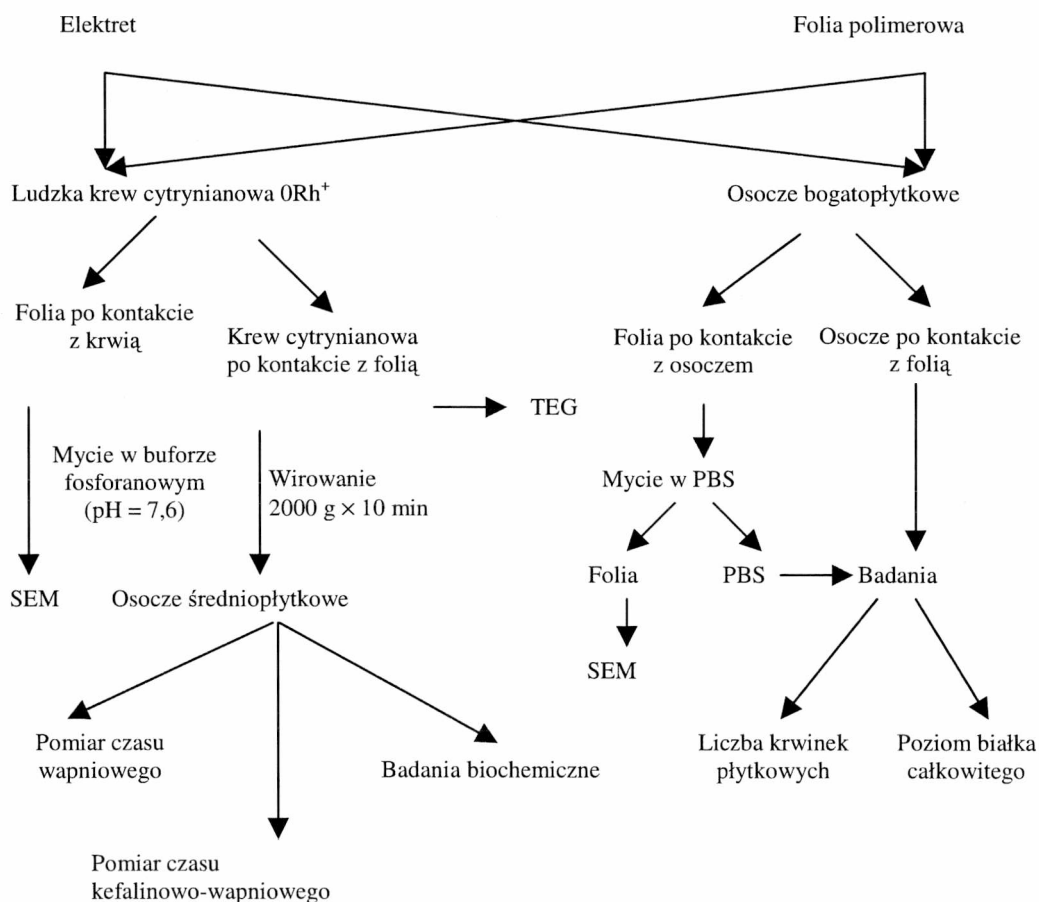
7.2. DOBÓR METOD LABORATORYJNYCH DO OCENY *IN VITRO* MATERIAŁÓW

W pracach zmierzających do uzyskania atrombogennych materiałów niezwykle cenna jest, przede wszystkim ze względów ekonomicznych, możliwość szybkiego przetestowania opracowanych materiałów i eliminacja tych, które nie spełniają podstawowych wymogów.

Na podstawie doświadczeń wynikających z badań własnych [157, 158] oraz literatury dotyczącej przedmiotu [188], dokonano doboru praktycznych metod laborato-

ryjnych, umożliwiających ocenę *in vitro* materiałów. Wytypowane metody badań [232] ułatwiają, zdaniem autorki, obiektywną, wstępną ocenę materiału pod względem jego właściwości atrombogennych i mogą znaleźć zastosowanie w produkcji wszczepów oraz aparatury medycznej. Zaproponowany przez autorkę schemat badań polimer–krew (rys. 7.1) obejmuje:

- mikroskopię analizującą (SEM),
- tromboelastografię (TEG),
- badania układu krzepnięcia, przez oznaczenie czasu wapniowego, kefalinowo-wapniowego oraz liczby krwinek płytkowych,
- badania biochemiczne.



Rys. 7.1. Schemat badań polimer–krew; PBS – zbuforowany roztwór soli fizjologicznej bez wapnia i magnezu do użytku laboratoryjnego

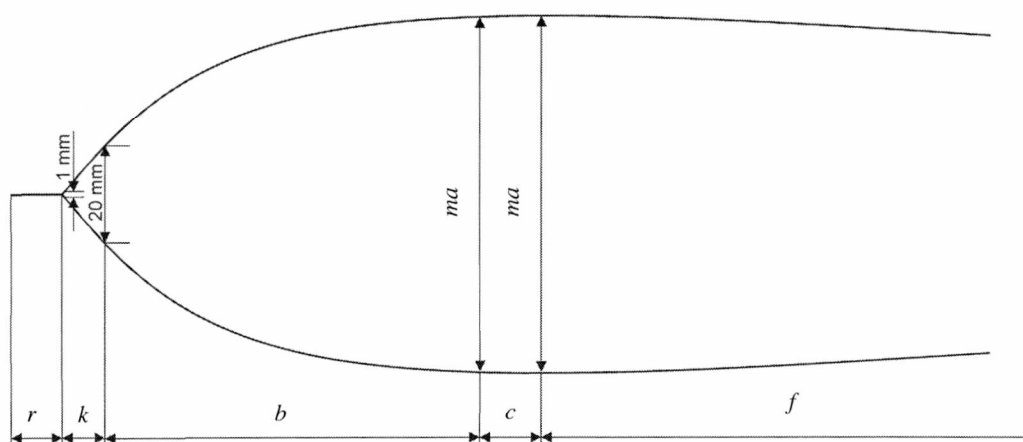
Czas kontaktu próbka – krew ustalono równy 180 sekund. Wytypowane metody badań wykorzystano do oceny folii z politereftalanu etylenu oraz polichlorku winylu.

7.3. ZACHOWANIE SIĘ ELEKTRETÓW W KONTAKCIE Z KRWIĄ

Zaproponowany przez autorkę schemat badań polimer–krew (rys. 7.1) wykorzystano w pracach nad próbą otrzymania hemozgodnej powierzchni folii z politereftalanu etylenu „Hostaphan” produkcji niemieckiej. Elektrety uformowano metodą termoelektryczną [139]. Płynem modelowym była świeża, cytrynianowa krew ludzka grupy ORh⁺. Czas kontaktu próbka–krew ustalono równy 180 sekund. Badania tromboelastograficzne wykonano na aparacie typu Mellige w Pracowni Krzepnięcia Instytutu Fizjologiczno-Farmakologicznego Akademii Medycznej we Wrocławiu.

Tromboelastografia rejestruje zmiany sprężystości skrzepu jako funkcję czasu. Umożliwia to monitorowanie całego przebiegu procesu krzepnięcia przez wszystkie jego okresy. Prawidłowy trombelastogram, wraz ze wszystkimi odcinkami i odległościami pokazano na rysunku 7.2, gdzie r – tromboelastograficzny czas krzepnięcia (czas reakcji), k – czas formowania się skrzepu do standardowej sprężystości, b – czas organizowania się skrzepu, c – trwałość skrzepu, f – fibrynoliza skrzepu, ma – największa amplituda ramion krzywej, odpowiadająca największej sprężystości skrzepu. Sprężystość skrzepu mE określa zależność $mE = (100ma)/(100 - ma)$.

Wartości parametrów TEG dla próbek krwi po kontakcie z folią nieelektryzowaną i folią – elektretem zebrano w tabeli 7.1. Przytoczone w tabeli dane są średnią arytmetyczną wyników uzyskanych w każdej grupie badanych próbek.



Rys. 7.2. Tromboelastogram prawidłowy ze wszystkimi odcinkami i odległościami

Tabela 7.1. Średnie wartości parametrów TEG uzyskane dla badanych próbek krwi

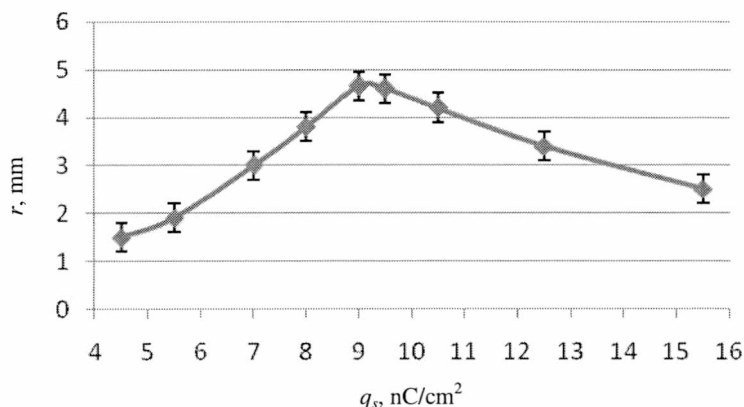
Próbka krwi	Wyniki TEG			
	r , min	k , min	ma , mm	mE
Krew – kontrola	3,13	3,44	50,25	102,5
Folia nieelektryzowana	2,875	2,75	50,25	101,6
Elektret z ładunkiem ujemnym	3,4	7,25	41,6	72,4
Elektret z ładunkiem dodatnim	3,025	2,75	56,5	135,9

Po przeanalizowaniu wyników zamieszczonych w tabeli 7.1 można założyć, że istnieje ścisły związek między wynikami badań tromboelastograficznych a znakiem ładunku elektretu. W wyniku tych prac stwierdzono:

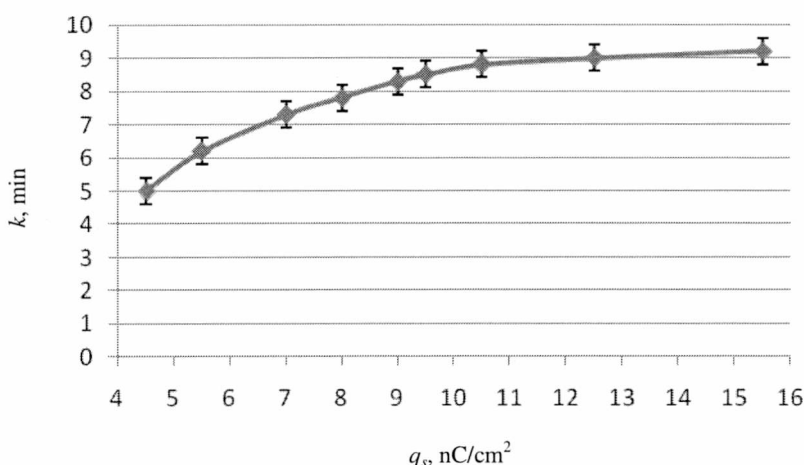
- znaczne wydłużenie tromboelastograficznego czasu krzepnięcia (odcinek r – czas reakcji) dla krwi po kontakcie z ujemnie naładowaną powierzchnią elektretu,
- znaczne wydłużenie czasu formowania skrzepu do standardowej sprężystości (odcinek k) dla krwi po kontakcie z ujemnie naładowaną powierzchnią elektretu,
- największą amplitudę ramion krzywej (ma) odpowiadającą największej sprężystości skrzepu (mE) dla krwi po kontakcie z dodatnio naładowaną powierzchnią elektretu.

Wyniki te oznaczają, że proces krzepnięcia krwi na ujemnie naładowanej powierzchni jest wydłużony i powstaje mniejsza liczba zakrzepów.

Na podstawie podanych badań stwierdzono, że do analizy procesu krzepnięcia krwi uwzględnienie tylko i wyłącznie znaku ładunku na próbce jest niewystarczające. Opierając się na tym, że ujemnie naładowana powierzchnia elektretu sprzyja atrombogenności, w dalszym etapie pracy szukano korelacji między wartością gęstości ładunku powierzchniowego a parametrami krzywej TEG, będącej dobrym odzwierciedleniem zjawisk zachodzących w trakcie krzepnięcia krwi. Badanie wpływu wartości ładunku powierzchniowego na charakterystyczne parametry tromboelastogramu zilustrowano na rysunkach 7.3–7.5. Ustalono, że tromboelastograficzny czas krzepnięcia r zależy od wartości gęstości ujemnego ładunku powierzchniowego (rys. 7.3). Ze wzrostem gęstości ładunku obserwuje się wydłużanie czasu reakcji, a więc wydłużanie odcinka czasowego, którego koniec może być uważany za początek krzepnięcia z wytworzeniem pierwszych nitek włókna. Taka prawidłowość zachodzi tylko do pewnej wartości ładunku, po której przekroczeniu następuje skracanie czasu reakcji z tendencją do ustalania się. Wzrost ładunku powierzchniowego powoduje znaczne wydłużenie czasu dojrzewania skrzepu do standardowej sprężystości k (rys. 7.4). Zdaniem autorki jest to istotny wynik pomiarowy, który w warunkach dynamicznych może być czynnikiem „atrombogenicznym”, powodującym zrywanie niedojrzałego skrzepu przez strumień krwi. Największa amplituda ramion krzywej ma praktycznie nie zależy od wartości gęstości ładunku powierzchniowego (rys. 7.5).



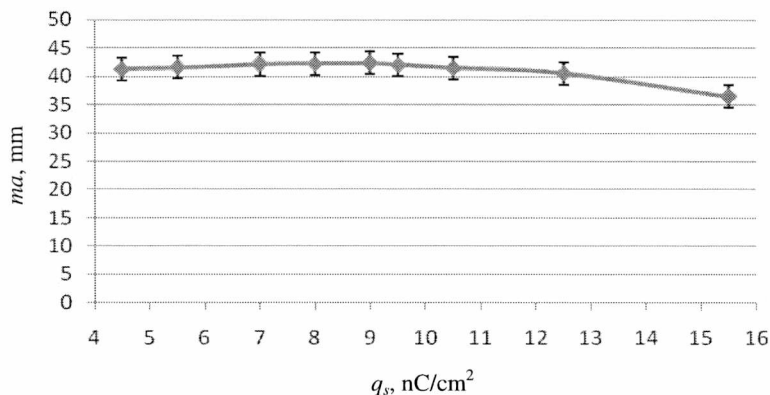
Rys. 7.3. Zależność tromboelastograficznego czasu krzepnięcia r od wartości gęstości ładunku powierzchniowego



Rys. 7.4. Zależność czasu dojrzewania skrzepu do standardowej sprężystości k od wartości gęstości ładunku powierzchniowego

Wyniki badań tromboelastograficznych krwi ludzkiej po kontakcie z termoelek-tretem wskazały na zależność parametrów tromboelastogramu nie tylko od znaku ładunku na próbce, ale i od jego wartości. Badania te pozwoliły również ustalić optymalny przedział gęstości ujemnego ładunku powierzchniowego, dla którego można spodziewać się wydłużonego czasu krzepnięcia krwi i mniejszej liczby zakrzepów.

Materiałem wyjściowym do badań biochemicznych oraz czasu krzepnięcia krwi było osocze ubogopłytkowe. Badania biochemiczne wykonano w Centrum Diagnostycznym „Dolmed” we Wrocławiu z użyciem aparatu SMA 12/60.



Rys. 7.5. Zależność amplitudy ramion krzywej ma od wartości gęstości ładunku powierzchniowego

Szczegółowa analiza biochemiczna kontrolnego osocza ubogopłytkowego i próbek osocza po kontakcie z folią nieelektryzowaną oraz elektretami (różny znak ładunku powierzchniowego) wykazała, że skład osocza po kontakcie z próbką zależy od znaku ładunku elektrycznego (rys. 7.6). Zależność tę można zatem wykorzystać do regulacji przebiegu procesu zakrzepowego.

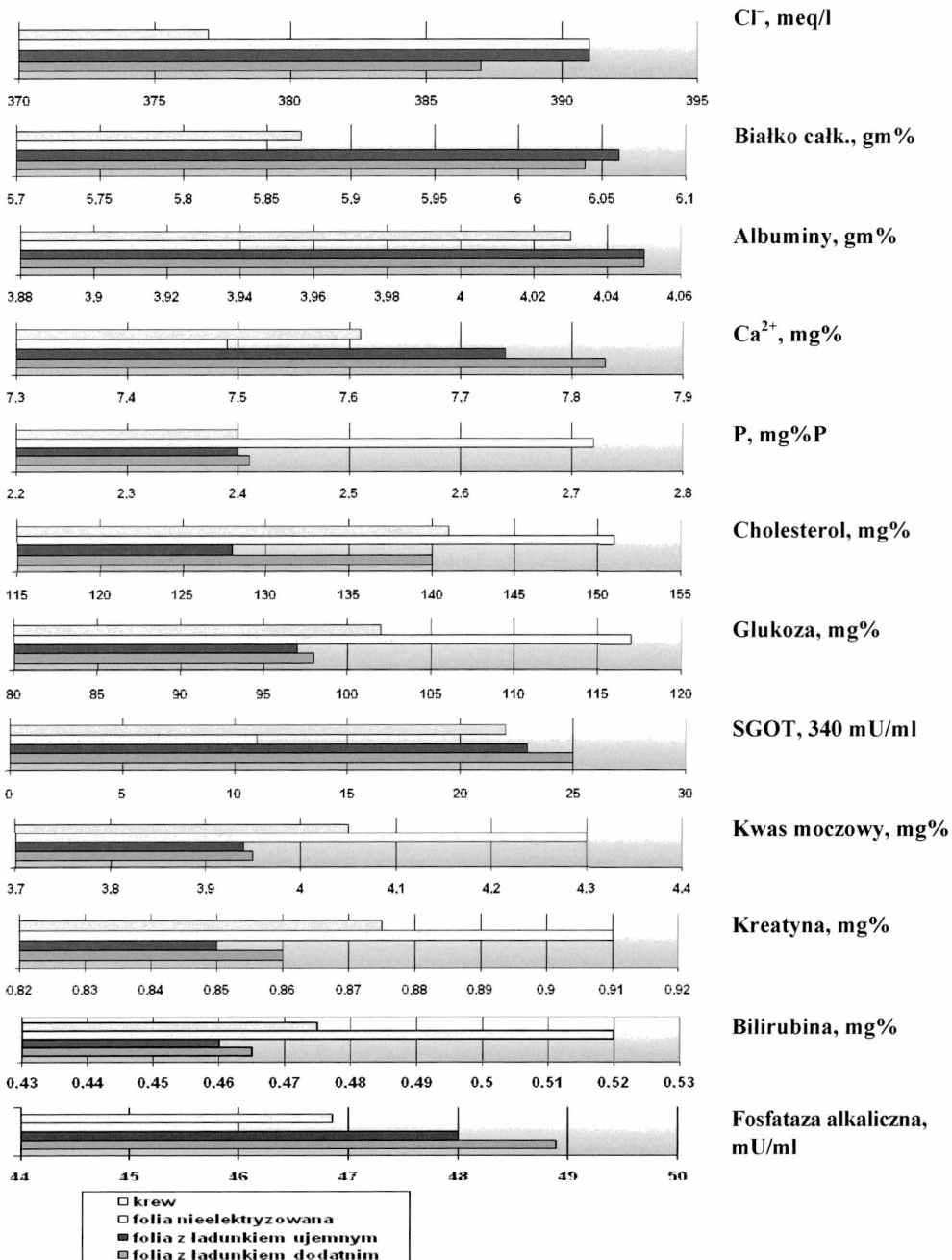
Czas wapniowy i kefalinowo-wapniowy, wyznaczony dla osocza ubogopłytkowego po kontakcie z folią nieelektryzowaną i folią – elektretem, zależy od znaku i wartości ładunku powierzchniowego. Dla powierzchni obdarzonych ujemnym ładunkiem powierzchniowym jest on porównywalny z wartością prawidłową.

Badania mikroskopowe wykonano mikroskopem analizującym Stereoscan 180 firmy Cambridge w Środowiskowym Laboratorium Mikroskopii Elektronowej w Politechnice Wrocławskiej. Analizie poddano nieelektryzowaną folię po kontakcie z krwią oraz oddzielnie, powierzchnię folii naładowaną dodatnio i ujemnie po kontakcie z krwią. Ilustracją wpływu ładunku elektretu na adhezję trombocytów są obrazy przedstawione na rysunku 7.7. Najmniejsza liczba krwinek płytkowych widoczna jest na powierzchniach charakteryzujących się ujemnym ładunkiem powierzchniowym.

Reasumując, wykonane badania na folii z politereftalanu etylenu wskazują, że proces krzepnięcia krwi i właściwości funkcjonalne płytek krwi zdecydowanie zależą od znaku i wartości ładunku powierzchniowego. Ustalono również, że istnieje pewna optymalna wartość gęstości ujemnego ładunku powierzchniowego, dla której liczba zaadherowanych krwinek płytkowych jest minimalna.

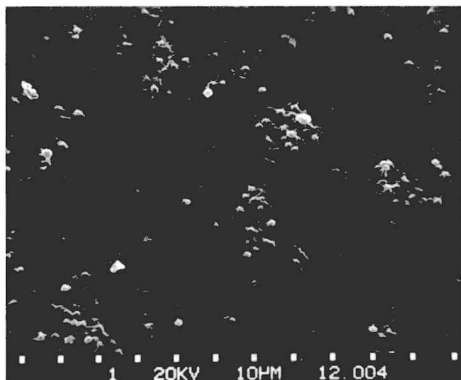
Z analizy literatury przedmiotu wynika, że badania wpływu znaku i gęstości ładunku powierzchniowego na parametry tromboelastogramu, parametry biochemiczne oraz czasy krzepnięcia nie były dotychczas wykonywane. Uzyskane wyniki badań w tym zakresie, wskazują na nowe, istotne czynniki warunkujące proces zakrzepowy.

Wydaje się, że zaproponowane w pracy [232] metody badań są wystarczające do wstępnej oceny właściwości modyfikowanej elektrycznie folii z politereftalanu etylenu,

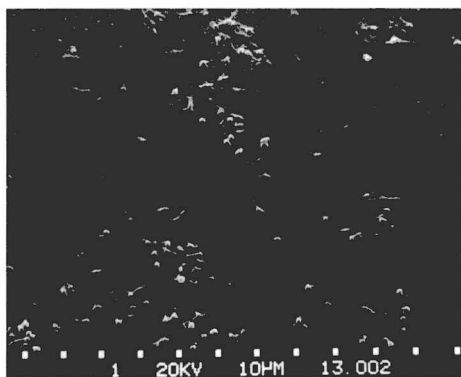


Rys. 7.6. Wyniki badań biochemicznych osocza ubogopłytkowego po kontakcie z elektretem

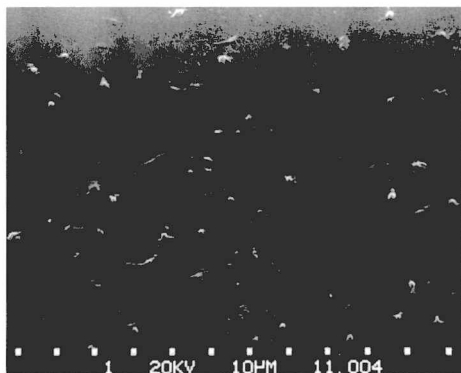
a)



b)



c)



Rys. 7.7. Powierzchnia folii z politereftalanu etylenu po kontakcie z krwią, powiększenie 1000 razy:
a) folia nieelektryzowana, b) elektret o dodatnim ładunku powierzchniowym,
c) elektret o ujemnym ładunku powierzchniowym

pod kątem jej hemozgodności. Metody tych badań można więc uznać za skuteczne narzędzie do wstępnej oceny materiałów przewidzianych do kontaktu z krwią.

Opisane doświadczenia wykorzystano także do oceny aktualnie stosowanych w medycynie przyrządów do jednorazowego użytku do przetaczania krwi, przygotowanych z polichlorku winylu.

Posiadane w IPEiE Politechniki Wrocławskiej urządzenie elektronowiązkowe (rys. 2.1) umożliwia wytwarzanie elektretów metodą napromieniowania wiązką monoenergetycznych elektronów w próżni [141, 142, 143, 152]. Metodę tę, dobrze zdefiniowaną, można uznać za szczególnie przydatną, zarówno w ujęciu poznawczym, jak i praktycznym. Do badań przeznaczono:

- próbki nieelektryzowane oraz monoelektrety z polichlorku winylu, przygotowane z elementów „przyrządu do jednorazowego użytku do przetaczania krwi, plazmy, płynów infuzyjnych i krwiozastępczych” produkcji polskiej,
 - próbki nieelektryzowane z polichlorku winylu przygotowane z elementów „przyrządu do przetaczania krwi, plazmy i płynów infuzyjnych” produkcji jugosławiańskiej.
- Zakres prac badawczych obejmował:
- badanie wpływu wiązki elektronów na strukturę materiału metodą spektrofotometrii w podczerwieni,
 - badania tromboelastograficzne świeżej cytrynianowej krwi ludzkiej po kontakcie z PCW produkcji polskiej oraz jugosławiańskiej,
 - badania tromboelastograficzne świeżej cytrynianowej krwi ludzkiej po kontakcie z monoelektretem,
 - badania mikroskopowe próbek PCW produkcji polskiej oraz jugosławiańskiej przed i po kontakcie z krwią.

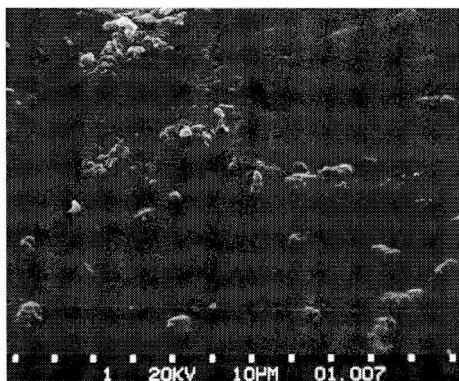
W wyniku badań spektrofotometrycznych w podczerwieni stwierdzono, że elektryzacja wiązką elektronów nie zmienia struktury polichlorku winylu.

Analiza uzyskanych tromboelastogramów potwierdziła istotny wpływ efektu elektretowego na parametry krzepnięcia krwi. Stwierdzono bowiem:

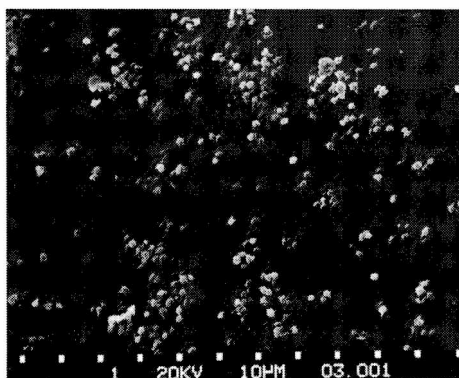
- znaczne wydłużenie tromboelastograficznego czasu krzepnięcia oraz czasu formowania skrzepu do standardowej sprężystości dla monoelektretu, mającego na obu swoich powierzchniach ładunek ujemny,
- największą amplitudę ramion krzywej, odpowiadającą największej sprężystości skrzepu dla próbki krwi po kontakcie z folią PCW produkcji polskiej.

Wyniki badań mikroskopowych przedstawiono na rysunku 7.8. Na powierzchni PCW produkcji jugosławiańskiej, po kontakcie z krwią, widoczne są małe agregaty płytek krwi pokryte fibrynogenem. Włóknik całkowicie otacza płytki krwi, sprawiając, że tylko niewielką swoją powierzchnią przylegają do folii (rys. 7.8a). Obrazy przedstawiające powierzchnię próbek PCW produkcji polskiej sugerują, że powierzchnia ta jest trombogenna – znajduje się na niej bardzo duża liczba trombocytów, często w postaci agregatów. Płytki w agregatach są luźno ze sobą związane, dużą powierzchnią przylegają do folii, jakby się na niej „rozlewają” i tylko częściowo pokryte są włóknikiem (rys. 7.8b).

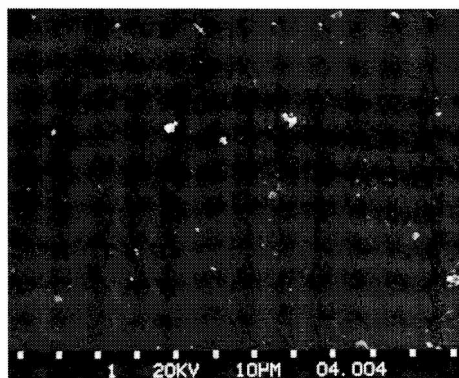
a)



b)



c)



Rys. 7.8. Powierzchnia próbek PCW po kontakcie z krwią, powiększenie 1000 razy:
a) PCW produkcji jugosławiańskiej, b) PCW produkcji polskiej,
c) monoelektret z PCW produkcji polskiej

Całkowicie odmienny jest stan powierzchni monoelektretów po kontakcie z krwią (rys. 7.8c). Widoczna jest tu bardzo mała liczba płytek krwi, rzadko w postaci agregatów. Pokryte są one włóknikiem.

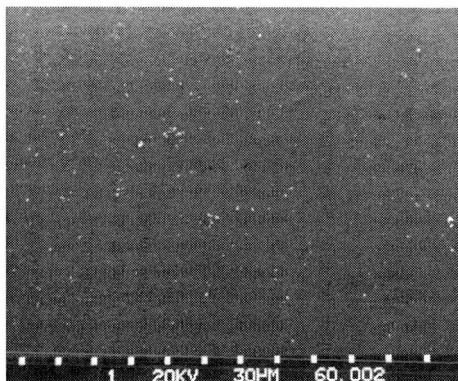
Kolejnym materiałem, który przeznaczono do badań *in vitro*, był polietylen. Polietylen jest tworzywem o dużej czystości i odporności na biodegradację. Właściwości te zadecydowały, że znalazł on szerokie zastosowanie w medycynie, zarówno jako implantat, jak i surowiec do produkcji sprzętu do bezpośredniego i pośredniego kontaktu z organizmem.

Czystość chemiczna polietylenu ma szczególne znaczenie w przypadku jego zastosowania w bezpośrednim kontakcie z krwią, zwłaszcza w przypadkach kontaktu długotrwałego. W prowadzonych w tym kierunku badaniach Brynda i współpracownicy [19] stwierdzili jednak znaczną i nieodwracalną adsorpcję fibrynogenu oraz białek osocza krwi na jego powierzchni, co jest zjawiskiem niekorzystnym, ograniczającym jego zastosowanie i wymagającym prowadzenia prac w kierunku modyfikacji jego powierzchni.

Badania wykonano na próbkach folii polietylenowej wysokociśnieniowej o grubości 150 μm produkcji polskiej. Do formowania elektretów zastosowano metodę cieczową. W metodzie cieczowej wykorzystano dwie ciecz formujące: alkohol etylowy i fizjologiczny płyn Ringera. Czasy życia elektretów oszacowano według równania Arrheniusa [147, 242], uzależniającego wypadkowy czas życia elektretu od temperatury. Stwierdzono, że największą trwałością charakteryzują się elektrety uformowane płynem Ringera i poddane wstępnemu sezonowaniu w temperaturze 313 K przez 3 doby w stanie zwarcia.

Analizę wpływu efektu elektretowego (uzyskanego metodą cieczową) na właściwości adhezyjne folii polietylenowej w warunkach *in vitro*, wykonano na podstawie badań mikroskopowych. Płynem modelowym była świeża cytrynianowa krew ludzka grupy ORh^+ . Stwierdzono, że powierzchnie obdarzone ładunkiem ujemnym znacznie obniżają liczbę zaadsorbowanych składników krwi. Szczególnie elektryzacja alkoholem etylowym, połączona ze wstępnym trzydobowym sezonowaniem w temperaturze 313 K, umożliwiła uzyskanie praktycznie atrombogenicznej powierzchni folii polietylenowej (rys. 7.9). Oznacza to, że wstępne sezonowanie, czyli wprowadzenie ładunku w głąb próbki, z równoczesnym zmniejszeniem gęstości ładunku powierzchniowego, znacznie poprawia właściwości atrombogeniczne materiału [153, 233].

Reasumując, badania dotyczące wpływu efektu elektretowego (uzyskanego metodą cieczową, termoelektryczną i elektronowiązkową) na hemozgodność wybranych folii polimerowych (PET, PE, PCW) wskazały na istotne znaczenie ładunku elektrycznego w procesie adhezji elementów morfotycznych krwi. Szczególnie istotny jest wpływ ładunku elektrycznego na fizyczne właściwości skrzepu. W pracy wyróżniono dwie niezależne metody wytwarzania elektretów dla celów medycznych, cieczową i elektronowiązkową (ze względu na zdefiniowane warunki implantacji ładunku elektrycznego) oraz dobrano metody wstępnej oceny materiału pod względem jego przydatności do kontaktu z krwią.



Rys. 7.9. Powierzchnia monoelektretów PE, uformowanych alkoholem etylowym i wstępnie sezonowanych w temperaturze 313 K przez 3 doby, po kontakcie z krwią, powiększenie 300 razy

Przedstawione wyniki badań, potwierdzające rolę ładunku elektrycznego w procesie adhezji elementów morfotycznych krwi, wymagają, zdaniem autora, szczegółowej analizy wpływu rozkładu ładunku przestrzennego na adhezję elementów morfotycznych krwi.

8. WPŁYW ROZKŁADU ŁADUNKU ELEKTRYCZNEGO W OBJĘTOŚCI PRÓBKII NA ADHEZJĘ ELEMENTÓW MORFOTYCZNYCH KRWI

Wykazano już wcześniej [188, 227, 231, 233], że w procesach powstawania skrzepów istotną rolę odgrywa ładunek elektryczny materiału, na którym on powstaje. Ogólnie ładunek dodatni przyspiesza powstawanie skrzepu, a ujemny – utrudnia. Nie jest to jednak prosta relacja typu, im większy ładunek dodatni, tym skrzep powstaje łatwiej i jest bardziej wykształcony.

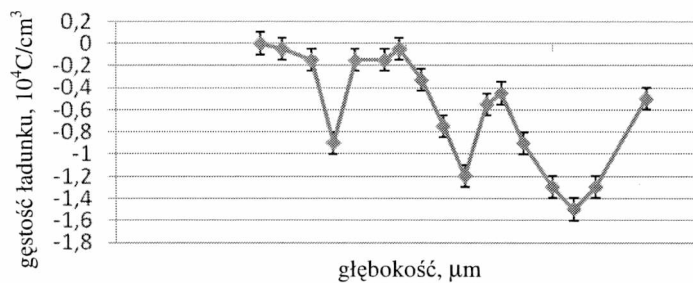
Jak podkreślono w poprzednim rozdziale, niewyjaśniona jest też rola ładunku przestrzennego. Zrozumienie zjawisk związanych z akumulacją ładunku w dielektrykach i jego wpływem na adhezję elementów morfotycznych krwi jest wciąż sprawą otwartą i wymaga zarówno prac teoretycznych, jak i eksperymentalnych.

W rozdziale tym przedstawiono wyniki badań własnych elektretów z ładunkiem przestrzennym, formowanych wiązką monoenergetycznych elektronów w próżni.

Elektrety wytworzono w urządzeniu elektronowiązkowym (rys. 2.1). Metoda ta umożliwia zgromadzić w dielektryku kontrolowane gęstości ładunku jednego znaku na głębokości ściśle określonej zasięgiem wiązki elektronów. Wykorzystując posiadane urządzenie elektronowiązkowe, wyznaczono rozkład ładunku przestrzennego w przygotowanych elektretach metodą wirtualnej elektrody [214].

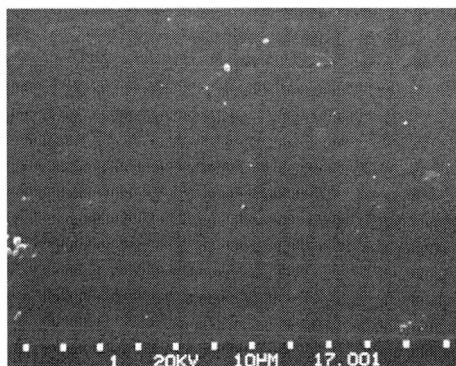
Elektrety uformowano z folii polietylenowej PP, wysokociśnieniowej o grubości 150 μm , produkcji MZRIp w Płocku. Wpływ wiązki niskoenergetycznych elektronów na strukturę folii PE oceniono metodą spektrofotometrii w podczerwieni. Wykazano, że folia polietylenowa jest chemicznie i strukturalnie jednorodna. Pod wpływem elektryzacji wiązką monoenergetycznych elektronów następuje w niej częściowy rozpad nienasyconych wiązań C=O i C=C oraz przyłączanie grup –OH zawartych w wilgoci powietrza. Ostatecznie stwierdzono, że elektryzacja wiązką niskoenergetycznych elektronów nie zmienia struktury folii PE.

Wpływ rozkładu ładunku przestrzennego na atrombogenność folii polietylenowej zbadano w warunkach *in vitro*. Płynem modelowym była świeża cytrynianowa krew ludzka grupy 0Rh⁺. Analizy problemu dokonano na podstawie badań mikroskopowych.

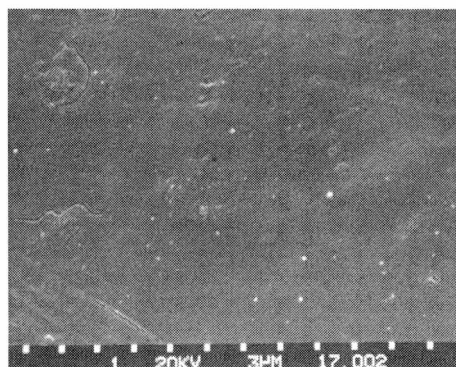


Rys. 8.1. Rozkład gęstości ładunku przestrzennego w folii polietylenowej o grubości $150 \mu\text{m}$, ładowanej wiązką elektronów kolejno o energii 30 keV, 20 keV i 10 keV w obwodzie otwartym

a)



b)



Rys. 8.2. Powierzchnia elektretu z folii polietylenowej po kontakcie z krwią:

a) powiększenie 1040 razy, b) powiększenie 3300 razy (warunki elektryzacji:

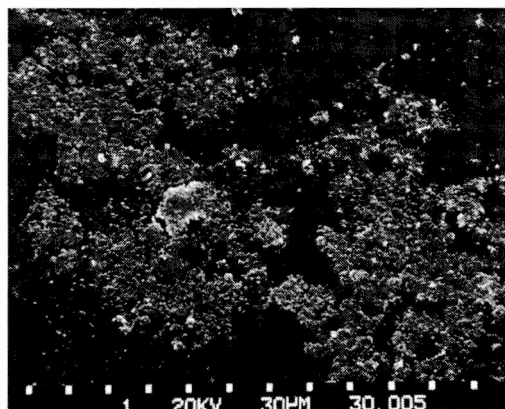
I napromieniowanie: 30 keV, 5×10^{-9} A, 60 s,

II napromieniowanie: 20 keV, 5×10^{-9} A, 60 s,

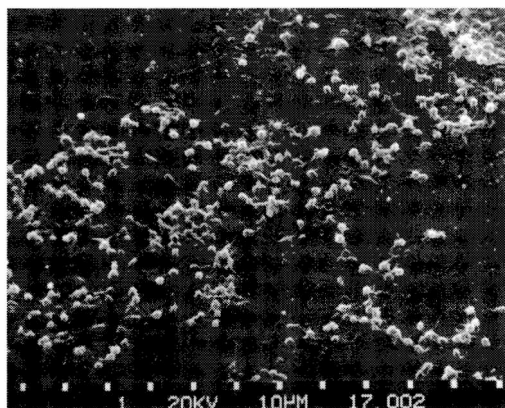
III napromieniowanie: 10 keV, 5×10^{-9} A, 60 s)

Stwierdzono, że próbki charakteryzujące się trwałym efektem elektretowym znacznie obniżają adhezję krwinek płytkowych. Na szczególną uwagę w tych badaniach zasługują elektrety z rozkładem ładunku przestrzennego pokazanym na rysunku 8.1, których powierzchnia praktycznie pozbawiona jest krwinek płytkowych (rys. 8.2). Jest to ważny wynik w ujęciu dalszych badań materiałów biomedycznych o właściwościach atrombogennych. Dla porównania, powierzchnię nieelektryzowanej folii polietylenowej po kontakcie z krwią pokazano na rysunku 8.3.

a)



b)



Rys. 8.3. Powierzchnia nieelektryzowanej folii polietylenowej po kontakcie z krwią:
a) powiększenie 330 razy, b) powiększenie 1040 razy

W badaniach tych wykazano wpływ ładunku przestrzennego na adhezję płytek krwi. Stwierdzono, że próbki charakteryzujące się trwałym efektem elektretowym

znacznie obniżają adhezję trombocytów, ale tylko pewien szczególny rozkład ładunku przestrzennego ułatwia uzyskanie w pełni atrombogenicnej powierzchni. Podobne wnioski wyciągnięto na podstawie badań wykonanych na tej samej folii, elektryzowanej metodą cieczową.

Urządzenie elektronowiązkowe dało zatem możliwość zamodelowania w folii rozkładu ładunku przestrzennego i zbadanie tego rozkładu [134]. Metoda wirtualnej elektrody spełniła w tej pracy funkcję narzędzia do penetrowania wnętrza dielektryka, dostarczając cennych informacji o strukturze materiału.

Z wykonanych badań wynika, że poza znakiem, wartością i jednorodnością powierzchniowej gęstości ładunku elektrycznego [156], wyraźną rolę w opisywanych procesach odgrywa rozkład ładunku w objętości próbki.

W projektowaniu biomateriałów, które są jednym z głównych czynników kształtujących postęp w rozwoju sztucznych narządów wewnętrznych i urządzeń diagnostycznych, celowe jest uwzględnienie elektrostatycznych parametrów materiału przeznaczonego do kontaktu z krwią. Do szczególnie istotnych należy zaliczyć: znak ładunku elektrostatycznego, wartość gęstości powierzchniowej ładunku, rozkład gęstości ładunku na powierzchni, rozkład ładunku przestrzennego oraz stabilność elektretów.

Nasuwa się pytanie, który z wymienionych parametrów elektrostatycznych odgrywa decydującą rolę w procesie adhezji elementów morfotycznych krwi? A może są istotne w tym samym stopniu? Odpowiedź na te pytania powinna spowodować istotny postęp w rozwoju biogodnych materiałów.

W porozumieniu z przedstawicielami nauk medycznych do badań wytypowano folię z politereftalanu etylenu o grubości 50 μm produkcji polskiej. Oceniono rolę ładunku przestrzennego w procesie adhezji oraz znaleziono korelację między gęstością powierzchniową ładunku a liczbą zaadsorbowanych składników krwi.

Do badań tych przygotowano dwie grupy próbek. Pierwszej grupie próbek zaimplantowano ładunek, który został spulapkowany w objętości próbki z maksimum gęstości na głębokości około 7 μm (I grupa), natomiast dla drugiej zaprogramowano takie warunki elektryzacji, które umożliwiły uzyskanie elektretów z ładunkiem przypowierzchniowym z maksimum na głębokości około 2 μm (II grupa). Szczegółowe warunki elektryzacji podano w tabelach 8.1 i 8.2. Dla wszystkich elektretów wyznaczono rozkład ładunku przestrzennego metodą wirtualnej elektrody [214, 216]. Wykonano też badania adhezji elementów morfotycznych krwi do powierzchni próbek nieelektryzowanych (III grupa).

Wyniki badań mikroskopowych potwierdziły wielokrotnie już wysuwany wniosek, że efekt elektretowy ma zasadniczy wpływ na adhezję elementów morfotycznych krwi (rys. 8.4–8.6). Stwierdzono ponadto, że decydującą rolę w atrombogenicności materiału odgrywa głęboko spulapkowany ładunek przestrzenny pochodzący od elektronów o energii 30 keV i dający projekcję na powierzchnię próbki poniżej 1 nC/cm² [142].

Liczbę krwinek płytkowych zaadherowanych do powierzchni elektretów w funkcji średniego położenia ładunku w objętości materiału i efektywnej gęstości powierzchniowej ładunku wyznaczono metodą liczenia krwinek płytkowych w mikroskopie fazowym [16], natomiast poziom białka całkowitego – metodą kolorymetryczną oznaczania białek osocza odczynnikiem Folina i Ciocalteu [168] (tab. 8.1 i 8.2).

Tabela 8.1. Zależność między gęstością powierzchniową ładunku elektretów a liczbą zaadherowanych krwinek płytkowych

Grupa próbek	Warunki elektryzacji			Powierzchniowa gęstość ładunku, nC/cm^2	Liczba krwinek płytkowych, $1/\text{cm}^3$
	Napięcie formowania elektretów, kV	Prąd wiązki elektronów, A/cm^2	Czas elektryzacji, s		
I	30	$1,6 \times 10^{-8}$	30	-6,13	28000
	30	$8,0 \times 10^{-9}$	30	-3,1	23000
	30	$3,2 \times 10^{-9}$	30	-0,88	21000
	30	$3,2 \times 10^{-9}$	10	-0,77	12000
II	10	$1,6 \times 10^{-8}$	30	-6,11	28000
	10	$8,0 \times 10^{-9}$	30	-3,46	25000
	10	$3,2 \times 10^{-9}$	10	-1,55	25000
III	Folia nieelektryzowana				40000

Tabela 8.2. Zależność między gęstością powierzchniową ładunku elektretów a poziomem białka całkowitego

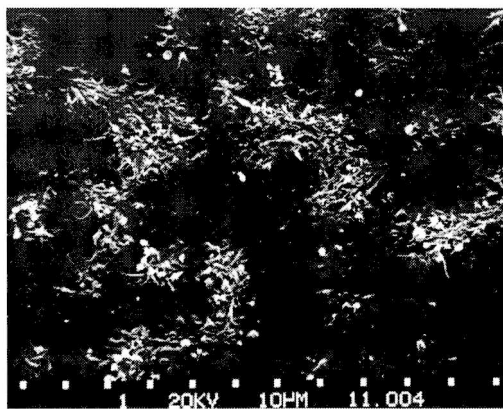
Grupa próbek	Warunki elektryzacji			Powierzchniowa gęstość ładunku, nC/cm^2	Białko całkowite γ/cm^3
	Napięcie formowania elektretów, kV	Prąd wiązki elektronów, A/cm^2	Czas elektryzacji, s		
I	30	$1,6 \times 10^{-8}$	30	-6,13	850
	30	$8,0 \times 10^{-9}$	30	-3,1	780
	30	$3,2 \times 10^{-9}$	30	-0,88	700
	30	$3,2 \times 10^{-9}$	10	-0,77	680
II	10	$1,6 \times 10^{-8}$	30	-6,11	760
	10	$8,0 \times 10^{-9}$	30	-3,46	730
	10	$3,2 \times 10^{-9}$	10	-1,55	720
III	Folia nieelektryzowana				1000

W wyniku badań stwierdzono:

- efekt elektretowy znacznie obniża liczbę zaadherowanych krwinek płytkowych oraz poziom białka całkowitego,
- zależność między liczbą krwinek płytkowych a gęstością powierzchniową ładunku nie jest prostą relacją typu, im większy ładunek ujemny, tym materiał jest

bardziej atrombogeny; przeciwnie, wzrost gęstości powierzchniowej ładunku pociąga za sobą wzrost zaadsorbowanych krwinek płytkowych,

- decydującą rolę w zapobieganiu adhezji krwinek płytkowych spełnia ładunek przestrzenny, głęboko spulapkowany; istnieje bowiem taki rozkład ładunku przestrzennego, dla którego adhezja tych elementów jest minimalna,
- ładunek przypowierzchniowy poprawia właściwości atrombogenne materiału, przy czym jego skuteczność jest zdecydowanie mniejsza. W zakresie $(-3,5 \text{ nC/cm}^2) - (-1,5 \text{ nC/cm}^2)$ liczba zaadherowanych krwinek płytkowych i poziom białka całkowitego praktycznie nie zależą od gęstości powierzchniowej ładunku,
- efekt elektretowy obniża poziom białka całkowitego. Nie stwierdzono zależności między gęstością powierzchniową ładunku a poziomem białka całkowitego.



Rys. 8.4. Powierzchnia nieelektryzowanej folii z politereftalanu etylenu po kontakcie z krwią, powiększenie 1040 razy

Słuszność zaprezentowanych wniosków potwierdzono również w badaniach folii z politereftalanu etylenu o grubości $36 \mu\text{m}$ produkcji niemieckiej [154, 155]. Badania te obejmowały:

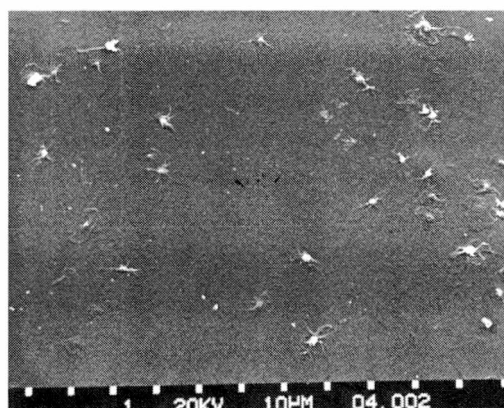
- ocenę wpływu ładunku elektrycznego na atrombogenność folii,
- analizę procesu adhezji krwinek płytkowych do powierzchni folii o różnych czasach kontaktu próbek z krwią.

Badanie wykonano dwuetapowo. Pierwszy etap obejmował jakościową ocenę przedstawionych zagadnień na podstawie obserwacji powierzchni próbek w mikroskopie elektronowym. W drugim etapie wykonano analizę ilościową liczenia płytek krwi metodą komorową [16].

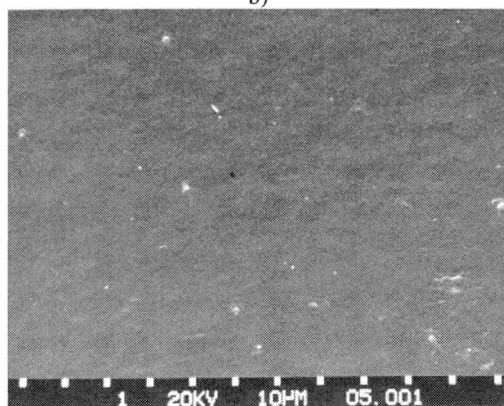
Obie analizy, tak jakościowa jak i ilościowa, potwierdziły decydujący wpływ ujemnego ładunku elektrycznego na atrombogenność folii [137, 154]. Analiza ilościowa wykazała, że wyraźną przewagę w skuteczności hamowania adhezji mają

materiały charakteryzujące się efektywną gęstością ładunku powierzchniowego poniżej -1 nC/cm^2 . Brak proporcjonalności między wzrostem gęstości ujemnego ładunku powierzchniowego a poprawą atrombogenności świadczy o tym, że interakcja między ścianą komórkową a składnikami krwi nie polega wyłącznie na elektrostatycznym odpychaniu. Istotą sprawy jest tu niewątpliwie mechanizm oddziaływania strumienia przepływającej krwi ze ścianką naczynia. Brak znajomości występujących zjawisk umożliwia jedynie przybliżoną interpretację zaobserwowanych procesów opartą na analogii z zachowaniem się fizjologicznej ściany naczynia krwionośnego.

a)



b)

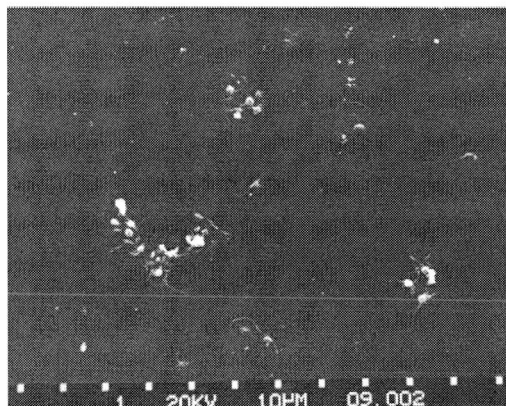


Rys. 8.5. Powierzchnia elektretów z politereftalanu etylenu po kontakcie z krwią, powiększenie 1040 razy:

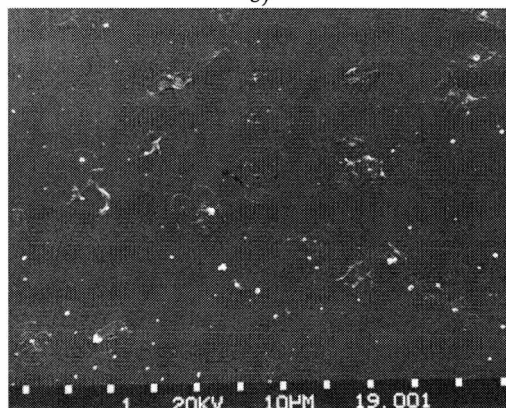
a) ładunek przypowierzchniowy (10 keV , $1,6 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$, 10 s),

b) ładunek objętościowy (30 keV , $1,6 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$, 10 s)

a)



b)



Rys. 8.6. Powierzchnia elektretów z politereftalanu etylenu po kontakcie z krwią, powiększenie 1040 razy:

a) ładunek przypowierzchniowy (10 keV , $1,6 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, 10 s),

b) ładunek objętościowy (30 keV , $1,6 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, 10 s)

Kolagen (podstawowe białko ściany naczynia), podobnie jak inne białka, wykazuje różne typy przewodnictwa elektrycznego w zależności od ilości zaadsorbowanych cząsteczek wody. W warunkach fizjologicznych, przy nieuszkodzonym śródbłonku naczynia, ilość zaadsorbowanej wody jest niewielka i białko charakteryzuje się przewodnictwem elektronowym. Wzrost zawartości wody zmienia charakter przewodnictwa na dziurowy, a nawet jonowy. Wszelkie uszkodzenia śródbłonka prowadzą zatem do zmian w jego strukturze. Konsekwencją tego zjawiska jest między innymi adsorpcja płytek krwi. Prawdopodobnie podobne zjawisko zachodzi w przypadku dielektryków ze zbyt dużym zaimplantowanym ładunkiem lub ładunkiem o nieprawidłowym znaku. Wzrost powierzchniowej gęstości ładunku lub jego niewłaściwy znak

w porównaniu z warunkami fizjologicznymi powoduje zachwianie równowagi elektrochemicznej na granicy proteza–krew. Prowadzi to do zmian w adsorpcji jonów i białek oraz wpływa stymulująco na płytki. Oprócz tego należy pamiętać, że ładunek w elektretach, charakteryzujących się dużym natężeniem wewnętrznego pola elektrycznego, zmienia się w ciągu pierwszych kilkunastu dni w sposób dynamiczny. Zjawisko to wywiera również istotny wpływ na interakcję z elementami krwi.

Ostatecznie z czterech przebadanych grup elektretów, różniących się gęstością powierzchniową ładunku oraz rozkładem ładunku w objętości, najbardziej biokompatybilną okazała się grupa elektretów z niewielkim zaimplantowanym ładunkiem ($-0,75 \text{ nC/cm}^2$), głęboko spulapkowanym.

Warstwowa budowa ściany naczynia krwionośnego potwierdza słuszność otrzymanego wyniku. Kolagen, białko o dużym przewodnictwie elektrycznym, oddzielone jest od krwi warstwą tkanki nabłonkowej i w przypadku tętnic – dodatkową elastyczną błoną. W warunkach fizjologicznych mamy zatem do czynienia z oddziaływaniem ładunku o charakterze przestrzennym na strumień przepływającej krwi.

Analiza, zarówno ilościowa jak i jakościowa, wpływu czasu na proces adhezji krwinek płytkowych jeszcze raz potwierdziła dużą rolę zjawiska elektretowego, rys. 8.7–8.10 oraz rys. 8.11 [155]. Liczba zaadherowanych do elektretów płytek krwi, bez względu na czas kontaktu, jest zdecydowanie mniejsza niż do folii nieelektryzowanej. Na powierzchni elektretów nie utworzyły się rozległe agregaty.

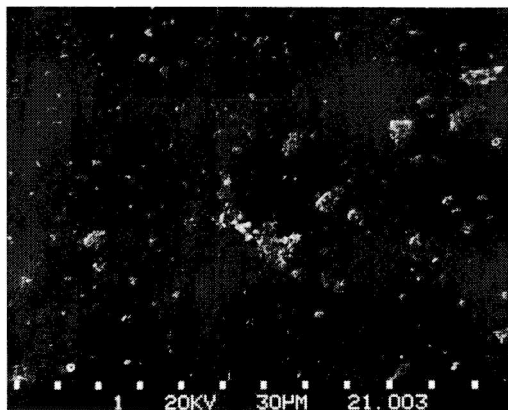
Adhezja płytek krwi do folii nieelektryzowanej zmienia się w czasie w sposób dynamiczny (rys. 8.11). W ciągu pierwszych 30 minut kontaktu z krwią wzrasta zarówno liczba płytek krwi, jak i wielkość oraz rozległość agregatów. Po osiągnięciu wartości maksymalnej liczba płytek na powierzchni zaczyna maleć, najpierw szybko, uzyskując po 60-minutowym kontakcie taki stan jak przy 10-minutowym, potem znacznie wolniej, dążąc do stabilizacji.

Podobne przebiegi, dla różnych typów folii, otrzymali badacze amerykańscy, stosując technikę *ex-vivo* bocznikowanego przepływu A-V w tętnicy udowej psa [128]. W ich badaniach, prowadzonych w warunkach fizjologicznych, proces adhezji dochodził do stabilizacji już po 60 minutach kontaktu. Liczba zaadherowanych płytek krwi do powierzchni elektretów praktycznie nie ulega zmianie w czasie kontaktu (rys. 8.11). Ten stacjonarny przebieg procesu adhezji, a także znikoma trombogenność elektretów świadczą o tym, że implantowanie ujemnego ładunku elektrycznego nadaje materiałowi protetycznemu właściwości zbliżone do właściwości ściany naczynia krwionośnego.

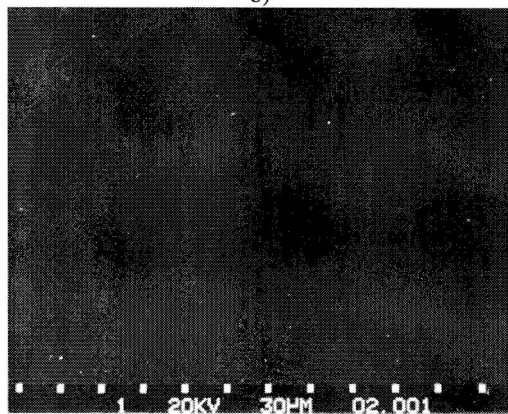
Zaprezentowany przebieg procesu adhezji należy traktować jako pewien model tego procesu. Nie jest bowiem pewne, czy adhezja krwinek płytkowych do niefizjologicznych powierzchni w obecności cytrynianu odpowiada w pełni reakcjom zachodzącym w ustroju, po uszkodzeniu naczynia krwionośnego. Działanie cytrynianu, podobnie jak innych antykoagulantów, polega na wiązaniu jonów Ca^{+2} , niezbędnych kofaktorów enzymatycznego procesu krzepnięcia. Zarówno wykresy, jak i zdjęcia mi-

kroscopowe prezentują przebieg adhezji i tzw. agregacji pierwotnej (bezpośredniej), wywołanej czynnikami znajdującymi się we krwi (np. ADP z uszkodzonych erytrocytów, adrenalina, serotonina). Nie występuje tutaj tzw. agregacja wtórna, wywołana zawartością ziarnistości płytek krwi, gdyż ich sekwencja jest zablokowana nieobecnością jonów Ca^{+2} .

a)



b)

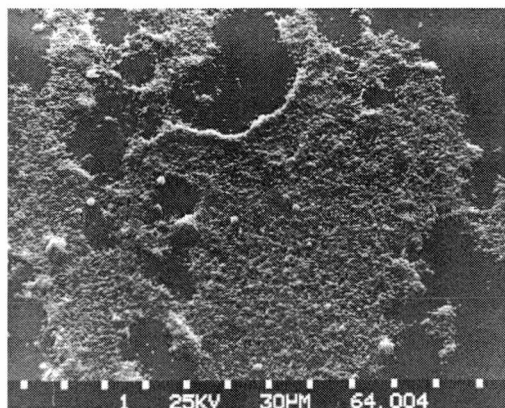


Rys. 8.7. Powierzchnia folii z politereftalanu etylenu po 10-minutowym kontakcie z krwią, powiększenie 300 razy: a) folia nieelektryzowana, b) elektret ($q_s = -0,75 \text{ nC/cm}^2$)

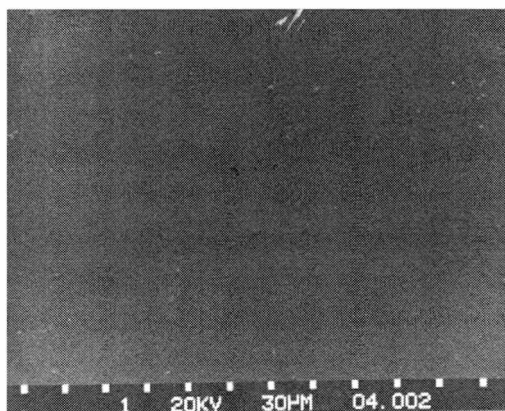
Szybki wzrost liczby zaadherowanych płytek krwi do powierzchni folii nieelektryzowanej jest spowodowany silną adhezją i związaną z nią agregacją pierwotną. Po 30-minutowym kontakcie prawdopodobnie pula czynników agregacji pierwotnej

we krwi zostaje wyczerpana. Pociąga to za sobą zmniejszenie intensywności zachodzących procesów. Dzięki działaniu enzymów obecnych we krwi, część już powstałych agregatów zostaje rozpuszczona i liczba obserwowanych na powierzchni płytek zmniejsza się. Ponieważ jednak adhezja trwa nieprzerwanie, cały proces dąży do równowagi. Natomiast w przypadku elektretów, liczba zaadherowanych płytek jest prawdopodobnie zbyt mała, aby stymulować proces agregacji. To wyjaśniałoby stacjonarny charakter obserwowanego przebiegu.

a)



b)

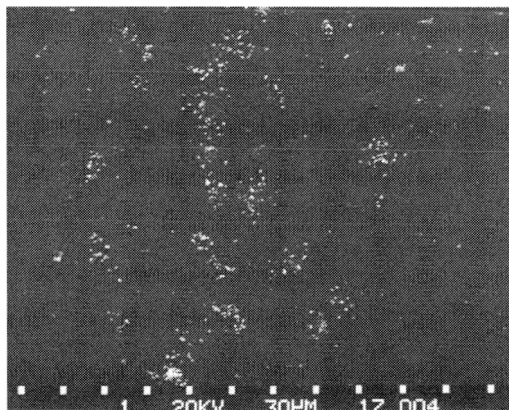


Rys. 8.8. Powierzchnia folii z politereftalanu etylenu po 30-minutowym kontakcie z krwią, powiększenie 300 razy: a) folia nieelektryzowana, b) elektret ($q_s = -0,75 \text{ nC/cm}^2$)

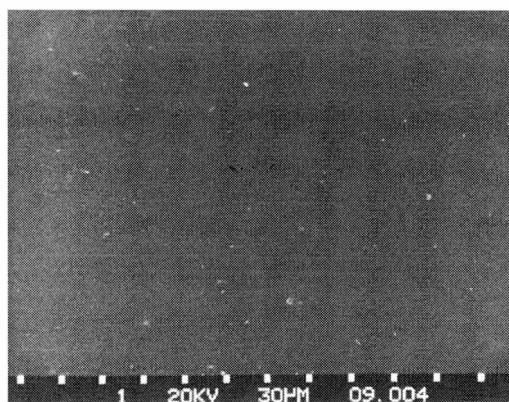
Wykonano również badania w warunkach *in vivo*. Do doświadczeń przeznaczono 12 szczurów białych, szczepu Wistar, płci żeńskiej, w wieku około 6 miesięcy,

o wadze 180–200 g. Elektrety wykonano z politereftalanu etylenu w postaci krążków o średnicy równej 20 mm [6]. Elektrety umieszczano pod skórą zwierzęcia w kieszonce nad powięzią mięśniową. W zależności od gęstości ładunku powierzchniowego folii, zwierzęta doświadczalne podzielono na cztery grupy obejmujące po trzy szczury w każdej. Sekcję zwierząt wykonano po 3 dobach od zabiegu operacyjnego. Tkanki pozostające w bezpośrednim kontakcie z folią pobrano do badań drobnowidowych, a elektrety poddano powtórным badaniom elektrostatycznym. U zwierząt nie stwierdzono powikłań w czasie gojenia się ran operacyjnych, a nieswoiste

a)



b)



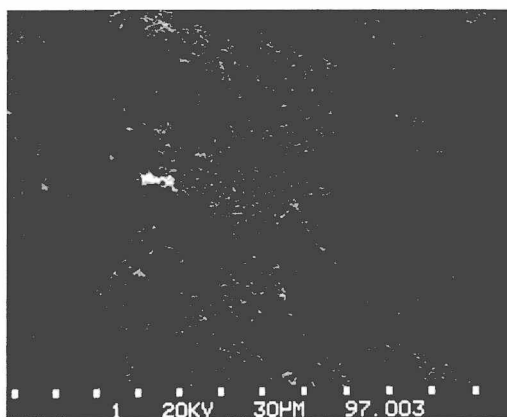
Rys. 8.9. Powierzchnia folii z politereftalanu etylenu po 60-minutowym kontakcie z krwią, powiększenie 300 razy:

- a) folia nieelektryzowana,
- b) elektret ($q_s = -0,75 \text{ nC/cm}^2$)

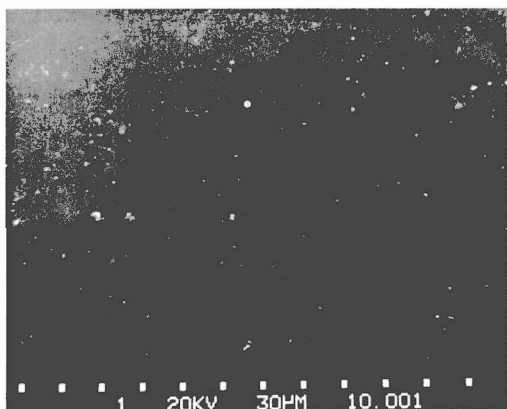
odczyny zapalne w postaci wysięku włóknikowo-komórkowego w tkance podskórnej wystąpiły w minimalnym stopniu. Badania sekcyjne i drobnowidowe wyróżniły grupę elektretów, charakteryzującą się gęstością powierzchniową ładunku około $0,5 \text{ nC/cm}^2$.

Przedstawione wyniki badań stały się istotnym elementem potwierdzającym zasadność wykorzystania efektu elektretowego w pracach nad atrombogennym materiałem. Badania te wskazują na duże znaczenie efektu elektretowego w badaniach biomateriałów i potwierdzają celowość podjętych prac. Mają też ważne znaczenie ze względu na wykorzystanie efektu elektretowego w projektowaniu materiałów biomedycznych.

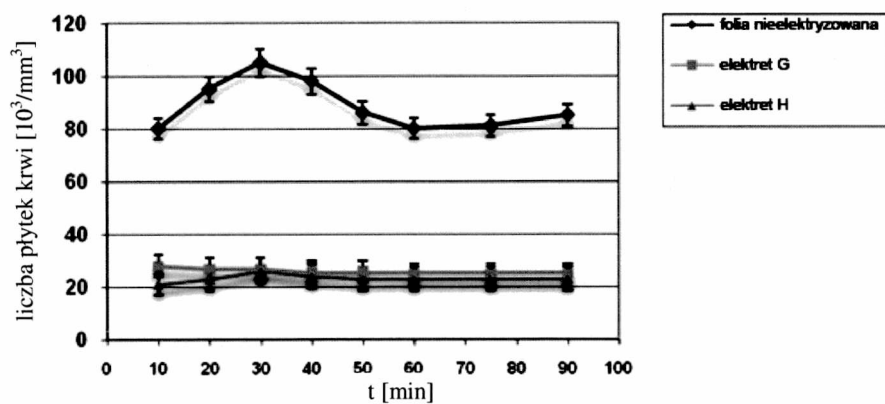
a)



b)



Rys. 8.10. Powierzchnia folii z politereftalanu etylenu po 90-minutowym kontakcie z krwią, powiększenie 300 razy: a) folia nieelektryzowana, b) elektret ($q_s = -0,75 \text{ nC/cm}^2$)



Rys. 8.11. Wpływ czasu na proces adhezji krwinek płytkowych, próbki: folia nieelektryzowana, elektret G z ładunkiem przypowierzchniowym, elektret H z ładunkiem objętościowym

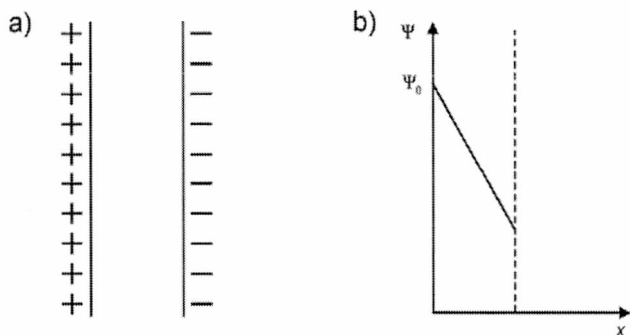
9. ZJAWISKA ELEKTROKINETYCZNE NA GRANICY FAZ

9.1. BUDOWA ELEKTRYCZNEJ WARSTWY PODWÓJNEJ

Wieloletnie badania nad genezą powstawania zakrzepów wykazały, że zjawisko to ma charakter elektrochemiczny i jest zależne od ładunku elektrycznego komórek krwi oraz ściany naczynia krwionośnego [160, 227]. Warstwa graniczna pomiędzy fazą stałą (proteza) a ciekłą (krew) ma złożoną strukturę fizykochemiczną. Struktura ta determinuje zjawiska elektrokinetyczne zachodzące w obrębie cieczy. Szczególnie dotyczy to sytuacji, w której krew przemieszcza się względem protezy. Interpretacja fizykochemiczna zjawisk elektrokinetycznych oparta jest na koncepcji budowy podwójnej warstwy elektrycznej (PWE) na granicy faz. Po raz pierwszy pojęcie podwójnej warstwy elektrycznej wprowadził Quincke (1861), a następnie Helmholtz (1879), który jako pierwszy opracował teorię struktury PWE na granicy zetknięcia się ciała stałego i cieczy [224, 266]. Helmholtz założył, że jony dodatnie układają się w postaci warstwy równoległej do powierzchni metalu naładowanej ujemnie, gdyż przyciągane są siłami elektrostatycznymi.

Za proces tworzenia się warstwy PWE odpowiedzialne są zjawiska dysocjacji, iniekcji oraz adsorpcji. Zjawisko dysocjacji jest odpowiedzialne za wytworzenie w cieczy wolnych nośników ładunku, w tym przypadku jonów. Dużą rolę odgrywa tu wartość przenikalności elektrycznej roztworu. Przykładem niech będzie woda ($\epsilon_r = 81$), w której procesy dysocjacji zachodzą bardzo szybko. Przestrzenny rozkład jonów powstały w wyniku dysocjacji byłby równomierny, gdyby na granicy faz nie pojawiło się zjawisko adsorpcji. Polega ono na tym, że składniki danej fazy występują w innym stężeniu na granicy faz, a w innym w głębi fazy. Ilość zaadsorbowanego składnika zależy od rodzaju sił działających pomiędzy ciałem stałym a cieczą. Zjawisko adsorpcji odpowiedzialne jest również za budowę warstwy podwójnej ładunku elektrycznego. Według koncepcji Helmholtza tworzą ją jony adsorbowane na powierzchni fazy stałej. Grubość warstwy jest mała, porównywalna ze średnicą jonów. Ładunek powierzchni i ładunek roztworu tworzą więc tzw. podwójną warstwę elektryczną, którą można potraktować jako kondensator płaski

(rys. 9.1). Potencjał warstwy Ψ_0 zmienia się liniowo. Jedna z okładek takiego kondensatora znajduje się na powierzchni fazy stałej, a druga w roztworze. Odległość między okładkami odpowiada w przybliżeniu sumie promieni jonów. Jeżeli położenie jednej okładki tego kondensatora jest oczywiste (powierzchnia ciała stałego), to położenie drugiej okładki nie jest jednoznacznie określone i mieści się w pewnej odległości od powierzchni ciała stałego w głębi roztworu. Położenie to zmienia się w zależności od rodzaju roztworu, jego stężenia i temperatury.

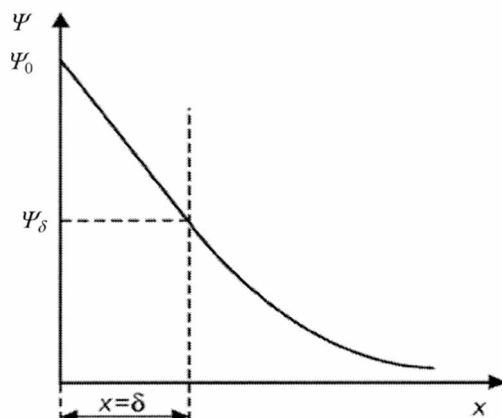


Rys. 9.1. Schemat budowy podwójnej warstwy elektrycznej według Helmholtza:
a) rozkład ładunków, b) rozkład potencjału w funkcji odległości

W przypadku cieczy o małej przewodności i o złożonej budowie chemicznej, takich jak krew, obraz może być bardziej złożony. Wyjaśnia go częściowo model Gouya–Chapmana [102, 226, 266], będący rozszerzeniem teorii Helmholtza.

Gouy (1910) zasugerował, że oprócz jonów jednego znaku przylegających do warstwy granicznej wytwarza się rozmyta warstwa ładunku o przeciwnym znaku. Po stronie roztworu jony nie mogą być „sztywno” związane z powierzchnią, gdyż powodowałoby to gwałtowną zmianę stężenia w warstwie przypowierzchniowej w porównaniu z fazą objętościową. Jony w tej warstwie dyfundują w chaotyczny sposób, przy czym ich gęstość zwiększa się wraz ze zbliżaniem się do sztywnej warstwy Helmholtza. Energia kinetyczna jonów w obszarze dyfuzyjnym wpływa na grubość warstwy dyfuzyjnej. Wypadkowa koncentracja jonów na powierzchni ciała stałego jest więc zaburzona. Jednym z głównych czynników zmieniającym obraz idealnej warstwy podwójnej Helmholtza jest energia cieplna. Powoduje ona rozmycie ładunków w objętości cieczy, podwójna warstwa ma charakter rozmyty (rys. 9.2). Podobną strukturę warstwy podwójnej zaproponował niezależnie Chapman (1913).

Gouy i Chapman wprowadzili pewne uproszczenia, tzn. założyli, że jony są punktowe, umieszczone w ośrodku o jednakowej przenikalności elektrycznej. Obie te teorie prowadziły jednak do wniosków nie w pełni zgodnych z doświadczeniem.



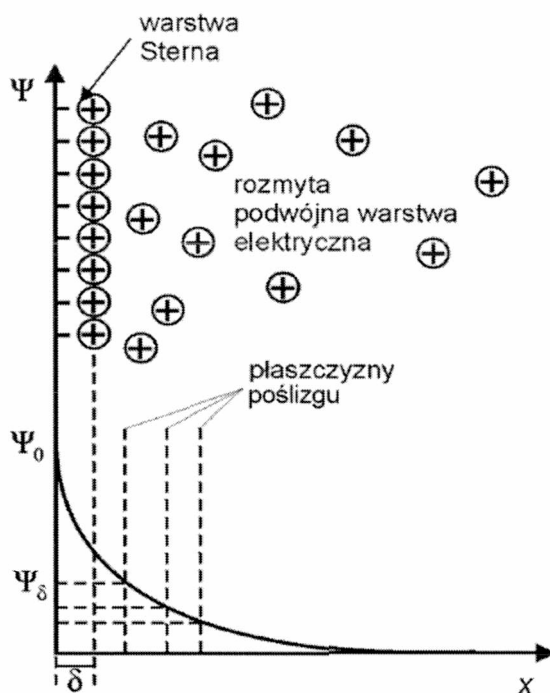
Rys. 9.2. Zmiana potencjału w warstwie podwójnej według modelu Gouya–Chapmana.
Podwójna warstwa ma charakter rozmyty

Dopiero w 1924 r. Stern opracował teorię budowy podwójnej warstwy elektrycznej, zgodną z wynikami eksperymentalnymi, będącą połączeniem poprzednich modeli. Według tej teorii jony mają skończony rozmiar i nie mogą znajdować się nieskończenie blisko warstwy granicznej. Pierwsze jony w warstwie dyfuzyjnej znajdują się zatem w pewnej odległości od powierzchni. Jako odległość tę Stern przyjął średnicę jonu tworzącego warstwę graniczną. W rezultacie potencjał w warstwie przygranicznej jest mniejszy niż w modelu Gouya i Chapmana. Innym założeniem jest możliwość preferencyjnej adsorpcji jonów określonego znaku w obszarze granicznym między warstwą Helmholtza a warstwą dyfuzyjną. Warstwa ta została nazwana warstwą Sterna.

Obecnie stosuje się właśnie model warstwy podwójnej Sterna (rys. 9.3), który zawiera podstawowe elementy teorii Helmholtza, Gouya i Chapmana oraz uwzględnia zaobserwowany wpływ stężenia elektrolitów na wartość potencjału. W modelu tym widoczne jest podzielenie warstwy podwójnej na dwie części: adsorpcyjną, przylegającą bezpośrednio do ciała stałego (w której spadek potencjału jest taki, jak w kondensatorze płaskim), zbudowaną z warstwy zaadsorbowanych jonów o grubości rzędu rozmiarów jonów; i drugą, dyfuzyjną, w dalszej odległości od ciała stałego (warstwa rozmyta), w której spadek potencjału zachodzi zgodnie z teorią Gouya–Chapmana.

Jeżeli roztwór stykający się z ciałem stałym będzie się przesuwał względem jego powierzchni, to nastąpi ruch warstwy podwójnej. Ta część warstwy podwójnej, która przylega bezpośrednio do powierzchni, a nazwana jest warstwą adsorpcyjną, nie będzie brała udziału w ruchu. Wytworzy się więc wewnątrz podwójnej warstwy elektrycznej płaszczyzna poślizgu rozdzielająca tę warstwę na dwie części: nieruchomą warstwę adsorpcyjną i ruchomą warstwę dyfuzyjną. Różnica potencjału pomiędzy

płaszczyzną poślizgu a końcem warstwy dyfuzyjnej (głębią roztworu) tworzy potencjał elektrokinetyczny ζ .



Rys. 9.3. Budowa podwójnej warstwy elektrycznej według Sterna oraz spadek potencjału jako funkcja odległości od granicy faz

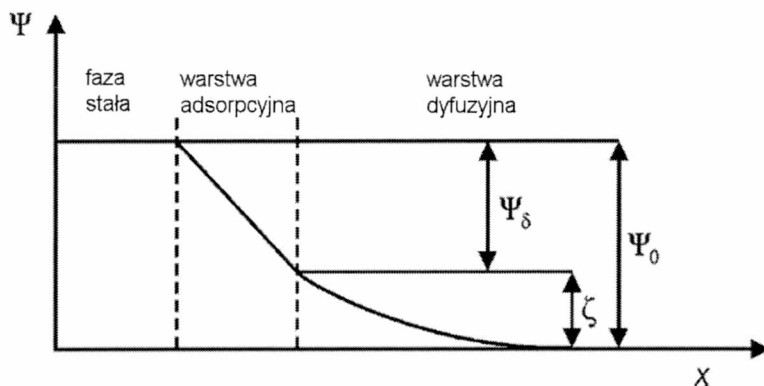
Do charakteryzowania właściwości elektrycznych cząstek układu dyspersyjnego nie wykorzystuje się na ogół potencjału rozmytej podwójnej warstwy elektrycznej ze względu na trudność jego bezpośredniego pomiaru. W praktyce korzysta się z potencjału elektrokinetycznego, który można zmierzyć w stosunkowo łatwy sposób. Potencjał elektryczny w płaszczyźnie poślizgu (teoretyczna powierzchnia leżąca blisko ciała stałego; ciecz, która ją oddziela od tego ciała jest nieruchoma), tj. w płaszczyźnie, gdzie zachodzi względny ruch faz (cieczy względem ciała stałego) nazywamy potencjałem elektrokinetycznym lub potencjałem zeta – ζ . Tak więc potencjał ζ oznacza wielkość potencjału w takiej odległości od powierzchni, gdzie zaczyna się ruch cieczy względem ciała stałego, czyli jest skokiem potencjału na płaszczyźnie poślizgu między ruchomą i nieruchomą częścią rozmytej podwójnej warstwy elektrycznej. Potencjał ten charakteryzuje wielkość ładunku elektrycznego w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni ciała stałego.

Ogólnie rozkład potencjału w podwójnej warstwie elektrycznej będzie sumą przynajmniej dwu wartości, spadku potencjału w warstwie związanej z ciałem stałym i spadku potencjału w warstwie dyfuzyjnej

$$\Psi_0 = \Psi_\delta + \zeta \quad (9.1)$$

gdzie: Ψ_0 – całkowita różnica potencjałów w podwójnej warstwie elektrycznej, Ψ_δ – potencjał Sterna, spadek potencjału w warstwie adsorpcyjnej, ζ – różnica potencjałów powierzchni poślizgu i wnętrza cieczy.

W rozmytej podwójnej warstwie elektrycznej potencjał maleje wykładniczo wraz ze wzrostem odległości od granicy faz. W odległości $x = 1/\kappa$ potencjał maleje e -krotnie. Wielkość $1/\kappa$ nazywa się grubością rozmytej podwójnej warstwy elektrycznej lub parametrem Debye'a–Hückla. Rozkład potencjałów w podwójnej warstwie elektrycznej pokazano na rysunku 9.4.



Rys. 9.4. Rozkład potencjałów w podwójnej warstwie elektrycznej.

Model Sterna umożliwia zatem uwzględnienie potencjału elektrokinetycznego w rzeczywistej płaszczyźnie poślizgu między sztywną warstwą jonów na powierzchni a granicą warstwy dyfuzyjnej [130, 262]. W opisie podwójnej warstwy elektrycznej ważne są dwa parametry:

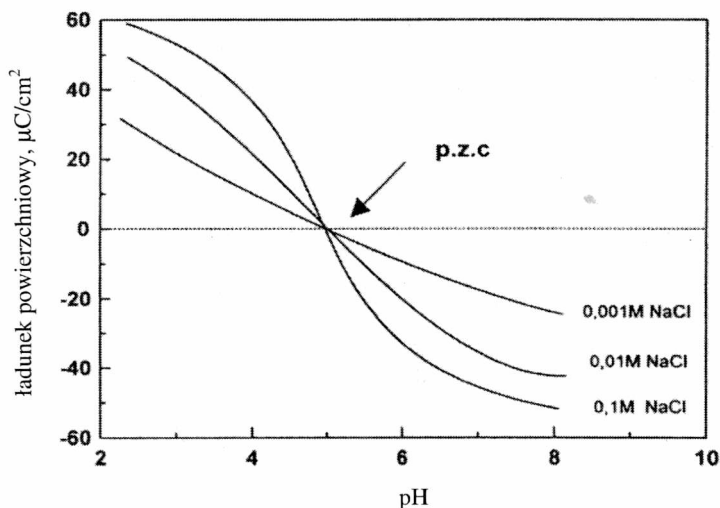
- punkt ładunku zerowego p.z.c. (*point zero of charge*),
- punkt izoelektryczny i.e.p. (*isoelectric point*)

p.z.c. można określić jako stężenie jonów potencjałotwórczych, przy których ładunek powierzchni jest równy zero ($\Psi_0 = 0$),

i.e.p. to takie stężenie jonów potencjałotwórczych, przy którym potencjał elektrokinetyczny jest równy zero ($\zeta = 0$).

Jony znajdujące się w roztworze regulują ładunek powierzchniowy fazy stałej. Jonami tymi najczęściej są jony wodorowe i wodorotlenowe. Znaczy to, że wielkość ła-

dunku na powierzchni zależy od kwasowości środowiska, a więc od jego pH. Ładunek ten może być dodatni, ujemny, a także w pewnych warunkach równy zeru. Na rysunku 9.5 pokazano zmiany ładunku powierzchniowego w funkcji pH roztworu i stężenia elektrolitu. Jak widać dla określonego pH istnieje taki punkt zwany punktem ładunku zerowego – p.z.c. (*point zero of charge*), w którym ładunek powierzchniowy jest równy zeru. W przypadku bardzo silnej adsorpcji jonów do powierzchni ciała stałego może się zdarzyć, że ładunek warstwy adsorpcyjnej zmieni swój znak. Oznacza to, że powierzchnia ciała stałego, z którą warstwa adsorpcyjna jest ściśle związana, również zmieniła znak. W tym przypadku nastąpiło przeładowanie ładunku powierzchniowego. Pociąga to za sobą również przebudowę warstwy dyfuzyjnej.

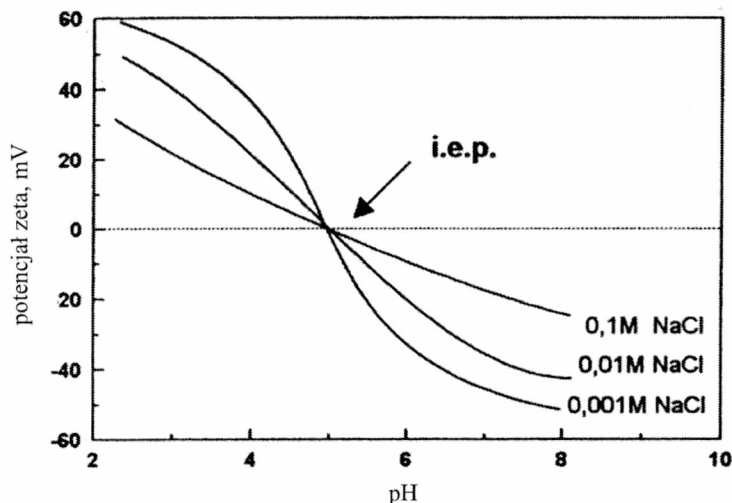


Rys. 9.5. Zależność ładunku elektrycznego od pH roztworu i stężenia elektrolitu

Wielkość potencjału ζ zależy również od stężenia jonów potencjałotwórczych i pH roztworu (rys. 9.6). W tym przypadku istnieje również taki punkt zwany punktem izoelektrycznym i.e.p. (*isoelectric point*), w którym potencjał zeta wykazuje wartość zero. Nie musi oznaczać to wcale, że ładunek powierzchniowy jest również równy zeru. Wskazuje to jedynie, że cały ładunek zgromadzony jest w warstwie adsorpcyjnej.

Występowanie elektrycznej warstwy podwójnej na granicy roztwór – ciało stałe jest przyczyną występowania wielu zjawisk elektrokinetycznych, których cechą wspólną jest ruch względny fazy roztworowej i powierzchni naładowanej. Wyróżnia się cztery takie zjawiska:

- 1) elektroforeza,
- 2) elektroosmoza,
- 3) potencjał przepływu,
- 4) potencjał sedymentacji.



Rys. 9.6. Zależność potencjału zeta od pH roztworu i stężenia elektrolitu

Zjawiska elektrokinetyczne wykorzystuje się do wyznaczania potencjału ζ . Jedną z metod wyznaczania potencjału elektrokinetycznego jest metoda elektroforezy. Elektroforeza jest to technika polegająca na rozdziale cząstek substancji w polu elektrycznym. Wykorzystuje różnice w szybkości ruchu naładowanych substancji (fazy rozproszonej) względem nieruchomego ośrodka.

Potencjał zeta oblicza się na podstawie prędkości poruszania się cząstki koloidalnej obdarzonej ładunkiem w polu elektrycznym. Ruchliwość elektroforetyczną jonów wyznacza się z zależności

$$\mu = \frac{u}{E} \quad (9.2)$$

gdzie u jest prędkością naładowanych cząstek w polu elektrycznym E .

Potencjał ζ można określić z równania

$$\zeta = \frac{\eta\mu}{\varepsilon_0\varepsilon} \quad (9.3)$$

w którym: η – lepkość cieczy, μ – ruchliwość elektroforetyczna jonów, ε – względna przenikalność elektryczna cieczy, ε_0 – przenikalność elektryczna próżni.

Jak wynika z podanych rozważań, potencjał zeta decyduje o zjawiskach powierzchniowych zachodzących na granicy faz, co jest szczególnie ważne dla układu wszczep–krew. Przepływ krwi względem fazy stałej, jaką jest na przykład proteza,

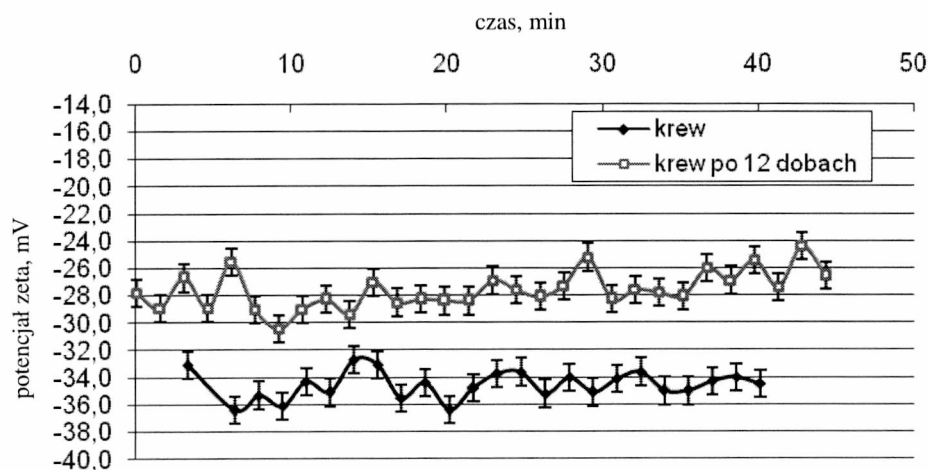
powoduje wyrywanie nośników ładunku z warstwy podwójnej oraz ich przemieszczanie wraz ze strumieniem cieczy. Następuje przemieszczanie ładunku jednego rodzaju względem ładunku o przeciwnym znaku. W obszarze warstwy podwójnej występuje adsorpcja jonów jednego znaku. Jaki rodzaj jonów będzie adsorbowany, zależy od materiału, z którego zbudowana jest faza stała. Jak podano w podrozdziale 5.2, szybkość i wartość adhezji płytek krwi zależy od rodzaju proteiny zaadsorbowanej na powierzchni biomateriału: γ -globulina i fibrynogen aktywują adsorpcję płytek, natomiast molekularna warstwa albuminy jej przeciwdziała. Wybiórcza adsorpcja albuminy może w dużym stopniu świadczyć o właściwościach atrombogenicznych biomateriału [133].

9.2. WPŁYW CZASU POMIARU NA POTENCJAŁ ZETA NA GRANICY FAZ: KREW LUDZKA–ELEKTROLIT

Krew jest tkanką płynną. W skład krwi wchodzi składniki komórkowe (ok. 44%) i osocze (ok. 55%). Osocze jest wodnym roztworem (90% wody) białek, soli i związków chemicznych o niewielkiej masie cząsteczkowej. Składnikami krwi są również hormony, rozpuszczone gazy oraz substancje odżywcze (cukier, tłuszcze i witaminy), transportowane do komórek, a także produkty przemiany materii. W ujęciu fizykochemicznym krew jest zawiesiną. Zachowuje się jak płyn nienewtonowski. To tłumaczy jej szczególne właściwości reologiczne. Znajdujące się we krwi erythrocyty powodują, że krew ma większą lepkość niż osocze. Lepkość rośnie przy niskiej prędkości przepływu. Dzięki zdolności erythrocytów do zmiany swojego kształtu, przy wyższych prędkościach krew bardziej przypomina emulsję niż zawiesinę komórek. pH krwi w prawidłowych warunkach waha się między 7,35 a 7,45.

Wyniki badań potencjału elektrokinetycznego na granicy faz: krew ludzka–roztwór pH ~ 7 w funkcji czasu pomiaru podano na rysunku 9.7. Do badań tych przeznaczono świeżą cytrynianową krew ludzką grupy 0Rh⁺ oraz krew po 12 dobach przechowywania w warunkach standardowych [160]. Potencjał zeta mierzono za pomocą urządzenia Zetasizer 2000 – firmy Malvern Instruments (UK). Dane aparatu: zakres wielkości cząsteczek od 5 nm do 30 μm , przewodność ośrodka od 0 do 30 mS/cm, pH 2–12, kąt krzyżowania się promieni 12°, temperatura pomiaru 10–70 °C. Temperatura pomiaru wynosiła 25 °C. Badanie wykonano przy pH ~ 7 . Pomiar trwał około 40 minut.

Stwierdzono, że potencjał zeta świeżej krwi ludzkiej przyjmuje wartość ujemną, około -35 mV i charakteryzuje się znaczną stabilnością w funkcji czasu. Przechowywanie krwi sprawia, że potencjał zeta maleje. Jest to efekt wywołany tendencją krwi



Rys. 9.7. Potencjał zeta krwi ludzkiej w funkcji czasu pomiaru, pH = 7,00; T = 25 °C

do aglomeracji i sedymentacji. Potencjał zeta zależy także od obrazu morfologicznego krwi. Badania te wskazują, że potencjał ζ może być skutecznym parametrem diagnostycznym.

10. KIERUNKI BADAŃ I ROZWOJU PROTEZ NACZYNIOWYCH Z TWORZYW SZTUCZNYCH

Miażdżyca stanowi jeden z głównych problemów zdrowotnych. Ciągłe duża grupa chorych wymaga operacji z użyciem pomostów naczyniowych. Z powodu choroby wieńcowej co roku w Polsce wykonywanych jest około 14 500 zabiegów pomostowania naczyń wieńcowych. Zmiany miażdżycowe tętnic obwodowych kończyn dolnych stanowią także częste wskazanie do wszczepiania pomostów omijających. W znacznym odsetku operacje te przeprowadzane są z wykorzystaniem naczyń własnych chorego. W wielu przypadkach klinicznych wykorzystanie naczynia pochodzącego od chorego nie jest jednak możliwe. W tej sytuacji chirurg sięga po syntetyczną protezę naczyniową.

Nowy etap rozwoju chirurgii naczyniowej zapoczątkowało zastosowanie porowatych protez naczyniowych sporządzanych w różnorodny sposób z rozmaitych materiałów syntetycznych. Obserwacje, które wykazały, że tkanina z winylonu-N może funkcjonować jako materiał zastępujący ścianę aorty [243] sprowokowały badaczy do wykorzystania tkanin z takich materiałów, jak: polialkohol winylowy, poliamidy, poliakrylonitryl, politereftalan etylenu, politetrafluoroetylen [38, 225].

Po długotrwałych badaniach doświadczalnych i klinicznych ustalono, że spośród wymienionych tworzyw sztucznych najbliższe modelowi „idealnej” protezy naczyniowej wydają się protezy z politereftalanu etylenu oraz z politetrafluoroetylen. Wprowadzone w latach 60. ubiegłego stulecia syntetyczne pomosty naczyniowe (poliestrowe i politetrafluoroetylenowe – PTFE) zrewolucjonizowały chirurgię naczyniową [74].

Niestety zastosowanie kliniczne protez syntetycznych o średnicy poniżej 6 mm przynosi zdecydowanie gorsze wyniki niż rekonstrukcja z użyciem naczyń własnych chorego. W protezach o średnicy 6 mm przepływ krwi jest stosunkowo wolny. Powoduje to zaburzenie przepływu laminarnego krwi w naczyniu i przedłuża kontakt płytek krwi ze ścianą protezy, co powoduje ich aktywację i adhezję do powierzchni protezy, a w konsekwencji narastanie przyściennej skrzepliny i ostatecznie zamknięcie światła przeszczepu. Występująca w warunkach prawidłowych warstwa ujemnie naładowane-

go śródbłónka pokrywającego wewnętrzną powierzchnię naczynia nie pokrywa powierzchni protezy naczyniowej, co dodatkowo nasila procesy zakrzepowe.

Proces wgajania się porowatych protez przedstawiono obszernie w wielu publikacjach [89, 264, 265]. Badania mikroskopowe wgojonych wszczepów ujawniły, że składają się one z trzech warstw – analogicznie do trzech głównych warstw tętnic – i rzuciły światło na procesy odpowiedzialne za funkcjonowanie protezy.

Wykonane z użyciem analizującego i transmisyjnego mikroskopu elektronowego badania nad wgajaniem się protezy Dallon [89], wszczepionej w odcinek brzuszny aorty psa, umożliwiły wyróżnienie w procesie tworzenia się nowej błony wewnętrznej dwóch faz: I, polegającej na odkładaniu się na powierzchni protezy elementów krwi i II, w której proteza pokrywana jest przez komórki mięśniowe, kolagen i niewielkie ilości elastyny. Podobne obserwacje dotyczące faz rozwoju nowej błony wewnętrznej oraz jej składu poczynili inni autorzy w badaniach nad wszczepami dakronowymi.

Faza I tworzenia nowej błony wewnętrznej uwarunkowana jest właściwościami włókien poliestrowych, z których wykonana jest proteza. Włókna mają zdolność adhezji płytek krwi [60], erytrocytów i leukocytów [49], zdolność aktywacji czynnika Hagemana, rozpoczynającego proces krzepnięcia krwi w układzie wewnątrzpochodnym [59], a także adsorbują trombinę.

Dzięki stosowaniu odpowiedniej techniki włókienniczej można prawie w dowolny sposób wpływać na takie właściwości protezy, jak: porowatość i zależna od niej przepuszczalność chirurgiczna i biologiczna, grubość, sfalowanie, elastyczność, giętkość i strzępliwość ścian oraz puszystość. Wszystkie protezy tkane i dziane reagują jednak z krwią, tworząc nieprzepuszczalny tkaninowo-zakrzepowy kompleks. Ich powierzchnia wewnętrzna pokryta zakrzepem staje się wysoce trombogenna [57, 61], co jest niewątpliwie wadą tych protez.

W poszukiwaniu idealnego rozwiązania wiele badań poświęcono tzw. złożonym protezom naczyniowym, składającym się z części stałej (nie resorbujące się włókno syntetyczne) i części ulegającej resorpcji po kontakcie z tkanką. W efekcie po wszczepieniu powstaje nieprzepuszczalna dla krwi proteza z bardzo dużą biologiczną porowatością po zagojeniu. Sposób ten nie przyniósł jednak zamierzonych efektów, ponieważ albo powstawały krwiaki wokół protezy, albo rdzeń nie ulegał resorpcji w czasie dłuższym niż tworzenie się warstwy wewnętrznej.

Jaworski [86] w swojej pracy habilitacyjnej porównał właściwości fizykochemiczne 10. odmian protez naczyniowych stosowanych klinicznie, określił wpływ właściwości protez w ujęciu techniki operacyjnej oraz dokonał próby odniesienia dynamiki procesu wgajania się protez naczyniowych w organizmie zwierząt doświadczalnych do cech struktury ścian protezy. W drugim etapie swojej pracy prowadził badania mające na celu udoskonalanie krajowych protez naczyniowych i opracowanie nowych protez złożonych.

Protezy naczyń krwionośnych należą do implantatów, których wewnętrzna powierzchnia styka się z krążącą krwią, a zewnętrzna z łożem tkankowym. Po wielu latach badań doświadczalnych i klinicznych ustalono, że porowate protezy naczyniowe są nieodzowne w operacyjnym leczeniu chorób aorty piersiowej i brzusznej oraz ich głównych odgałęzień. Proteza włączona w obieg krwi jest dla niej przez krótki czas, zależny od porowatości i innych parametrów, przepuszczalna.

W badaniach przedstawionych w pracy [63] zaobserwowano, że protezy wszczepione w operacyjny ubytek aorty uszczelniają się przez odłożenie na ich wewnętrznej powierzchni warstwy włóknikowej, zawierającej elementy morfotyczne krwi. Protezy w czasie wgajania się są otaczane i przerastane przez tkankę łączną, a na ich wewnętrznej powierzchni wytwarza się tzw. namiastka błony wewnętrznej. Proces ten jest bardziej złożony niż to pierwotnie przypuszczano. W badaniach doświadczalnych stwierdzono, że istnieją dla poszczególnych materiałów protetycznych różnice w czasie uszczelniania się protezy, grubości warstwy włókniaka odkładającego się na jej wewnętrznej ścianie, grubości błony wewnętrznej i odczynie tkanek. Po kilku miesiącach uwydatniały się różnice w utracie elastyczności ściany, w stopniu zwapnienia protezy i w powstawaniu różnych zmian zwyrodnieniowych.

Różnice w zachowaniu i wgajaniu się porowatych protez naczyniowych są wypadkową wielu czynników, na które składa się najprawdopodobniej rodzaj i jakość surowca, grubość przędzy i ścian naczynia, konstrukcja, porowatość, elastyczność ścian, parametry elektrostatyczne materiału. Brak znajomości wpływu tych parametrów na właściwości biologiczne skłaniają do podjęcia porównawczych badań fizykochemicznych i chemicznych porowatych protez naczyniowych w celu wyjaśnienia stwierdzonych przedklinicznie zjawisk biologicznych, a także opracowania wskazówek dla producentów protez naczyniowych, w ramach badań nad ich doskonaleniem.

Utrzymanie drożności wszczepionej protezy zależy od wielu procesów: krzepnięcia krwi, czynników hemodynamicznych oraz zmian morfologicznych w ścianie protezy [193].

Od wielu lat stosuje się w kraju protezy naczyniowe Dallon. Sądząc z publikacji i kontaktów osobistych, poglądy chirurgów dotyczące właściwości tych protez nie są jednoznaczne [161]. Stąd w wielu publikacjach pojawia się zagadnienie przydatności protez Dallon do rekonstrukcji tętnic. Odległe wyniki po rekonstrukcji obwodowych naczyń tętniczych i żylnych z użyciem standardowych poliestrowych lub politetrafluoroetylenowych protez naczyniowych są niezadowolające. Trzyletnie obserwacje wskazują na powodzenie zaledwie w 30%. Zmusiło to do poszukiwania nowych rodzajów protez naczyniowych, które lepiej spełniłyby stawiane im wymagania.

Praca Soyera i współpracowników z 1972 r. [225] była pierwszym doniesieniem na temat nowego rodzaju protez produkowanych z czystego, rozszerzalnego i wzmacnianego politetrafluoroetyleny (protezy Gore-Tex) przez firmę W.L. Gore and Associates (USA).

Prace czysto eksperymentalne, dotyczące protez z ekspandowanego PTFE, opublikowali w 1973 r. Matsumoto i współpracownicy [166], w 1974 r. Fujiwara i współpracownicy [50], a w 1975 r. Smith i współpracownicy [222]. Autorzy zwrócili uwagę na dużą przydatność protez Gore-Tex w układzie żylnym, podkreślając jednocześnie zależność między strukturą nowego typu protez a wytwarzaniem się zakrzepów. Campbell i współpracownicy [22] wykonali badania mające wykazać zależność między wielkością porów w protezie a procesem jej wgajania się. Autorzy stwierdzili że, używając protez o małych porach, uzyskuje się 90% drożności w badaniach.

W 1976 r. ukazał się artykuł Floriana i współpracowników [48]. Autorzy ci uzyskali wręcz odwrotne wyniki niż Campbell i sugerowali konieczność prowadzenia dalszych prac doświadczalnych nad protezami Gore-Tex o różnej porowatości, w celu otrzymania bardziej jednolitych wyników.

Przegląd literatury z zakresu badań doświadczalnych protez Gore-Tex zamieszczono w *Polymers in Medicine* [223]. Omówiono te publikacje dotyczące badań klinicznych protez naczyniowych Gore-Tex, które zawierają odpowiedni materiał statystyczny i przedstawiają możliwości stwarzane chirurgii naczyniowej.

Reasumując, opinie na temat tych protez nie są jednoznaczne. Obok, wprost entuzjastycznych doniesień, pojawiły się także opinie bardziej krytyczne, a nawet zniechęcające.

Przedstawione publikacje wskazują, że ciągle brak jest idealnej protezy naczyniowej, stąd kolejna praca [100], w której wykazano, że nowe tekstylne protezy naczyniowe wykonane z kompozytu polimerowego mają dobre właściwości czynnościowe i pod względem swej elastyczności są najbardziej zbliżone do naturalnych naczyń krwionośnych.

Wyraźnym postęпом w porównaniu z polskimi protezami Dallon i protezami o welurowej powierzchni wewnętrznej jest dwustronnie welurowa proteza naczyniowa. Taka budowa zapewnia o wiele szybsze i mocniejsze związanie protezy z przylegającymi tkankami. Szybsza jest też penetracja tkanki poprzez pory. Wewnętrzna powierzchnia welurowa ułatwia organizację zakrzepu, wiąże nową błonę wewnętrzną ze ścianą protezy, a także przyspiesza gojenie się tej warstwy [253].

Przedstawiono też skuteczną metodę wytwarzania protez naczyniowych dwustronnie welurowych o właściwościach przeciwbakteryjnych. W celu bardziej trwałego związania antybiotyków z protezą zastosowano modyfikację jej powierzchni, polegającą na wytworzeniu grup funkcyjnych, zdolnych do reakcji z odpowiednimi grupami chemicznymi substancji przeciwbakteryjnych.

W ciągu minionych lat wiele badań, zmierzających do wytworzenia doskonałej protezy, polegało również na poszukiwaniu nietrombogenicznej powierzchni [62, 196], która zdolna byłaby wytworzyć nietrombogeniczną nową błonę wewnętrzną pokrytą śródbłonkiem.

Po wszczępieniu obecnie stosowanych welurowych protez przeszczepom grozi niebezpieczeństwo zakrzepicowego zatkania. Proteza welurowa reaguje z krwią, two-

rząc kompleks tkaninowo-zakrzepowy, który zamyka pory i uszczelnia protezę, ale czyni powierzchnię przepływu bardzo trombogenną. Przytoczone wady protezy welurowej mogłyby zostać zredukowane, gdyby jej powierzchnia podczas okresu wgajania się była nietrombogenna. Pory protezy powinny być zamknięte jakimś nietrombogenicnym materiałem, który byłby co najmniej tak przepuszczalny dla wzrostu komórek jak zakrzep [199].

Kliniczne zapotrzebowanie na coraz lepsze przeszczepy naczyniowe jest w zasadzie nieograniczone. Istnieje ogólne przekonanie, że zostanie opracowana doskonała proteza, która zastąpi naturalne przeszczepy naczyniowe [8]. Jakkolwiek idea doskonałej protezy może okazać się w praktyce złudna, na pewno zostaną opracowane takie protezy, które będą lepsze niż aktualnie dostępne [199]. Pomimo znacznych ulepszeń materiałów, służących do produkcji protez, wszystkie obecnie dostępne protezy mają techniczne ograniczenia (sztywność, grubość, słabe dostosowanie się), które czynią je nieodpowiednimi dla małych tętnic, chociaż protezy te funkcjonują skutecznie przez wiele lat jako substytuty dużych tętnic [161].

Aby wytworzyć doskonały model przeszczepu naczyniowego, należy określić przyczyny niepowodzeń obecnie stosowanych przeszczepów, zwłaszcza do małych i średnich tętnic. Jedną z hipotez tłumaczących przyczyny zamykania się protez są badania hemodynamiki tętniącego przepływu. Nie tylko syntetyczne, ale i żyłne przeszczepy zawodzą w małych tętnicach, ponieważ stają się sztywne i nietętniące.

Decydują o tym dwa mechanizmy:

- przerost błony wewnętrznej nie tylko przeszczepu, lecz także tętnicy w pobliżu zespoleń między sztywnym przeszczepem a ustępliwą pod wpływem fali tętna elastyczną tętnicą, której średnica zwiększa się w czasie ciśnienia skurczowego, a zmniejsza w czasie ciśnienia rozkurczowego,
- utrata właściwości samooczyszczania się, kiedy przeszczep jest sztywny, nietętniący i nie może dłużej zapobiegać odkładaniu się włókniaka na wewnętrznej powierzchni, a także powstawaniu zakrzepów.

Nawarstwianie się zakrzepów w przeszczepach żylnych i syntetycznych zostało dobrze udokumentowane. Wykazano nie tylko postępującą utratę elastyczności przeszczepów żylnych syntetycznych, ale także bydlących, które na skutek rozwoju kolagenu stają się niezwykle sztywne [38].

Wielu autorów zwróciło uwagę na niedostosowanie elastyczności obecnie stosowanych protez do tętnic, co powoduje zaburzenia w ciągłości przenoszenia fali tętna między podatną i elastyczną tętnicą a sztywną protezą [8, 103].

Badania te sugerują potrzebę wytworzenia protezy o odkształcalnych dynamicznie ścianach, których tętnienie będzie dokładnie dostosowane do tętnienia ścian tętnicy. Ważne jest również, aby protezy takie nie zostały przerośnięte lub zastąpione tkanką włóknistą.

Następną przyczyną niepowodzeń w stosowaniu protez naczyniowych, chyba najbardziej istotną i najtrudniejszą do pokonania, jest trombogenność ich wewnętrznej

powierzchni. Zdolność interakcji składników krwi z powierzchnią naczynia, definowana jako trombogenność, powoduje odkładanie się składników hemostatycznych z przepływającej krwi na jego powierzchni. Materiał ten składa się głównie z płytek i włókna, obok których występują także leukocyty i erytrocyty zawierające substancje zdolne przyspieszyć krzepnięcie.

Obecnie prowadzone są poszukiwania tworzywa sztucznego, które zapewniłoby nietrombogeniczną powierzchnię wszelkich włączanych w obieg krwi urządzeń.

Poszukiwania nietrombogenicznych materiałów są empiryczne, oparte jedynie na niesprawdzonych teoretycznych rozważaniach, ponieważ dotychczas nie wyjaśniono jednoznacznie, co warunkuje ich nietrombogeniczne właściwości.

Zagadnienie trombogenności powierzchni znajduje się obecnie w centrum zainteresowań biochemików, koagulologów i chirurgów ze względu na to, że aktywacja krzepnięcia przy stosowaniu rozmaitych urządzeń włączonych do krwioobiegu oraz zakrzepy na sztucznych zastawkach serca i protezach naczyniowych są jednym z istotnych hamulców rozwoju współczesnej kardiochirurgii, angiochirurgii i transplantologii.

Jak przedstawiono w podrozdziale 5.2, po zetknięciu się przepływającej krwi ze sztuczną powierzchnią następuje adsorpcja białek osoczowych. O stopniu adsorpcji decydują zarówno właściwości sztucznej powierzchni, jak również specyfika niektórych białek, a także prawdopodobnie dokonująca się zmiana ich struktury przestrzennej [49, 112]. Wykazano, że fibrynogen, albuminy, α -, β -, γ -globuliny, trombina oraz czynniki XII, XI, V i VIII są adsorbowane na sztucznych powierzchniach. Adhezja płytek krwi do sztucznych powierzchni obejmuje zwykle interakcję płytek z warstwą zaadsorbowanego białka osoczowego [7, 49, 196]. Zaadsorbowany fibrynogen i β -globuliny znacznie zwiększają adhezję płytek, natomiast albuminy hamują ją [49, 196, 197]. Istnieje szeroki zakres wpływów trombogenicznych, jakie wywiera wszczepiona proteza poliestrowa na układ hemostatyczny; od lokalnej aktywacji krzepnięcia na powierzchni protezy, aż do powstania zakrzepicy i całkowitego zamknięcia jej światła. Bezpośrednio po włączeniu do krążenia syntetycznych protez naczyniowych następuje zużycie niektórych składników układu hemostatycznego, objawiające się krótkotrwałym obniżeniem liczby płytek krwi i poziomu fibrynogenu. Spadek liczby płytek występuje natychmiast po zetknięciu się krwi z obcą powierzchnią, wskazując, że początkowa reakcja pomiędzy płytkami i protezą ma decydujące znaczenie [196, 197].

Badania wykonane *in vitro* sugerują, że powstająca trombina ulega adsorpcji na powierzchni płytek krwi, na włóknach fibryny oraz na włóknach tworzywa, z którego wykonana jest proteza [49].

Końcowym wynikiem tych reakcji jest powstanie przyściennego zakrzepu, który także zamyka pory protezy, tworząc kompleks tkaninowo-zakrzepowy. Należy więc stwierdzić, że proces aktywacji płytek krwi i czynników krzepnięcia – powodujący powstawanie zakrzepów w porach protezy oraz powstanie cienkiej warstwy na obu

powierzchniach protezy po jej włączeniu do krążenia – są zjawiskami korzystnymi dla mechanizmu uszczelniania i wgajania się protezy.

Jednakże obok wielu aspektów dodatnich niewątpliwie największą wadą jest wysoka trombogenicność wewnętrznej warstwy protezy pokrytej zakrzepem, której przeciwdziałać może między innymi szybkość przepływu krwi. Sauvage nazywa ją „krytyczną zakrzepową szybkością progową” [199]. Dynamika narastania zakrzepów, ich wielkość i usuwanie oraz modelowanie grubości warstwy wewnętrznej zależą od wielu złożonych mechanizmów, których współdziałanie decyduje o losie przeszczepu i zachowaniu jego drożności. Szczególnie istotne dla owych przemian wydają się pierwsze godziny lub nawet minuty po wszczepieniu [49].

We wczesnym okresie występuje wzajemne, jednoczesne oddziaływanie płytek krwi oraz osoczowych czynników krzepnięcia i fibrynolizy na sztuczną powierzchnię protezy naczyniowej i powstawanie pokrywającej ją warstwy wewnętrznej, a z drugiej strony oddziaływanie tworzywa i powstającej warstwy wewnętrznej na osoczowy układ hemostatyczny. Drożność światła przeszczepu we wczesnym okresie po wszczepieniu utrzymywana jest przez bardzo chwiejną równowagę hemostatyczną. Stwierdzono, że zarówno w przeszczepach żylnych, jak i poliestrowych stosunek składników działających trombogenicnie do składników działających fibrynolitycznie zmienia się z upływem czasu od operacji. We wczesnym okresie pooperacyjnym przeszczepy są bardziej trombogenne, przy czym trombogenicność przeszczepów poliestrowych jest znacznie wyższa niż żylnych. Tworzenie się wówczas zakrzepów i powstawanie niedrożności przeszczepów można tłumaczyć ich wysoką trombogenicnością. W późnym okresie pooperacyjnym, właściwości hemostatyczne przeszczepów żylnych i poliestrowych okazują się bardzo do siebie zbliżone.

W ostatnich latach nastąpił wprawdzie znaczny postęp w jakości i właściwościach produkowanych protez, niestety nie skonstruowano jednak oczekiwanych przeszczepów. Aktualnie stosowane materiały syntetyczne charakteryzują się, oprócz dużej wytrzymałości, sztywnością znacznie przekraczającą wartości występujące w naczyniach tętniczych. W miejscu zespolenia sztywnej protezy i sprężystej tętnicy dochodzi do powstawania naprężeń i odczynu rozrostowego ze strony ściany tętnicy (hiperplazja błony wewnętrznej). Prowadzi to najczęściej do zwężenia w miejscu zespolenia i ostatecznie może spowodować zamknięcie, a w niektórych przypadkach rozzerwanie zespolenia i wytworzenie tętniaka rzekomego [198]. Wszystkie dotychczas wyprodukowane syntetyczne protezy naczyniowe są zawsze w jakimś stopniu aktywne hemostatycznie, tj. ulegają interakcji z płytkami krwi oraz oddziałują na składniki układu krzepnięcia i fibrynolizy.

Od wielu lat poszukiwane są sposoby na wytworzenie protezy naczyniowej – której właściwości będą odpowiadać naturalnym naczyniom tętnicznym. Z literatury przedmiotu wynika, że atrombogenicność syntetycznych protez naczyniowych próbuje się osiągnąć różnymi sposobami. Między innymi są to:

- synteza nieaktywnych hemostatycznie tworzyw,
- zmiana właściwości fizykochemicznych powierzchni,
- modyfikacja powierzchni protez przez wprowadzanie do struktury tworzywa biologicznie aktywnych składników, takich jak: inhibitory funkcji hemostatycznych płytek, antykoagulanty lub aktywatory fibrynolizy.

Alternatywę dla powszechnie stosowanych w chirurgii naczyń krwionośnych syntetycznych protez naczyniowych stanowią naczynia krwionośne uzyskane technikami inżynierii tkankowej TEVG (ang. *tissue-engineered vascular graft*). Badania w tym zakresie prowadzone są od ponad 20 lat, a rozpoczęły się od klasycznej pracy Eugene'a Bella [198].

W procesie wytwarzania naczynia tętniczego techniką inżynierii tkankowej najważniejszymi etapami są: stworzenie zrębu substancji zewnątrzkomórkowej, tzw. matrycy, zasiedlenie jej przez komórki i przygotowanie takiego naczynia do wszczepienia.

Naczynie tętnicze charakteryzuje się dwiema podstawowymi cechami: wytrzymałością, czyli odpornością na rozerwanie, i sprężystością, tj. zdolnością powracania do pierwotnego kształtu po odkształceniu. O tych cechach decydują odpowiednio włókna kolagenu (głównie typ III) oraz elastyny. W ich sieci osadzone są komórki mięśni gładkich i tkanki łącznej. Stosowana w inżynierii tkankowej tętnic matryca zewnątrzkomórkowa ma dwojakie zadanie. Przede wszystkim stanowi ona czasowe, odporne na ciśnienie krwi, rusztowanie dla zasiedlających ją komórek. Ponadto umożliwia ich prawidłową orientację przestrzenną i interakcje do czasu wytworzenia przez komórki własnej macierzy zewnątrzkomórkowej. Po uzyskaniu przez wytworzony przez komórki zrąb łącznotkankowy powinna ona ulegać stopniowej biodegradacji, bez wywoływania odczynów immunologicznych. W dotychczasowych próbach wykorzystywano różne materiały, zarówno naturalne, jak i syntetyczne.

Najdłużej stosowanym w badaniach doświadczalnych materiałem jest kolagen. W 1986 r. Bell i Weinberg opisali strukturę naczyniową wykonaną z kolagenu zasiedlonego przez komórki mięśni gładkich aorty wołowej [198]. Jej światło pokryto komórkami śródbłónka. W badaniu mikroskopowym budowa tego naczynia przypominała prawidłową, trójwarstwową budowę naczynia krwionośnego, jednak testy ciśnieniowe wykazały bardzo małą wytrzymałość mechaniczną (ciśnienie rozerwania poniżej 10 mmHg). Przypisano to brakowi elastyny oraz nieprawidłowej, podłużnej orientacji włókien kolagenowych i komórek mięśni gładkich. W następnych doświadczeniach autorzy ci wzmocnili ścianę naczynia siatką poliestrową o rzadkim utkaniu, jednak uzyskana odporność nadal była mała (ciśnienie rozerwania ok. 120 mmHg). Zastosowanie przez Tranquillo i współpracowników silnego pola magnetycznego powodowało okężne ułożenie włókien kolagenowych i znajdujących się w ich sieci komórek mięśni gładkich i poprawę parametrów tak modyfikowanego naczynia [237].

Kolejną skuteczną metodą, zastosowaną przez Buttafoco i współpracowników, jest liofilizacja, a następnie chemiczna modyfikacja mieszaniny kolagenu i elastyny

(w proporcji 1:1). Po obsianiu jej komórkami mięśni gładkich i zastosowaniu bioreaktora, wywołującego pulsujący przepływ medium hodowlanego przez światło konstruowanego naczynia, uzyskano wytrzymałość i sprężystość naczynia pozwalającą na jego wszczepienie [20].

Wnioski te, przy zastosowaniu tej samej metodologii potwierdzili później Engbers-Buijtenhuijs i współpracownicy [43].

Kolagen i elastyna nie są jedynymi cząsteczkami występującymi w organizmie człowieka, które wykorzystywane były w doświadczeniach nad TEVG. Doświadczenia Lepidi'ego i współpracowników, którzy bezkomórkowe matryce z estryfikowanego kwasu hialuronowego wszczepiali jako protezę aorty u szczurów, potwierdziły przydatność tego materiału. W trakcie 90-dniowej obserwacji we wszystkich przypadkach stwierdzono drożność przeszczepu, pełną odbudowę struktury naczyniowej oraz całkowitą resorpcję szkieletu [129]. Możliwość zastosowania konstrukcji wykorzystujących fibryny oceniana była przez liczne zespoły. W doświadczeniu przeprowadzonym przez Yao i współpracowników analizowano wytrzymałość i reaktywność struktur tabularnych opartych na fibrynie [257].

Stwierdzono, że ich właściwości mechaniczne zależą w znacznym stopniu od warunków inkubacji, np. od obecności w mieszaninie odżywczej czynników wzrostu czy odpowiedniego stężenia fibrynogenu. Aper i współpracownicy na bazie fibrynowego szkieletu i komórek progenitorowych śródbłónka uzyskał sztuczne naczynia o wytrzymałości do 90 mmHg [5].

Również Swartz i współpracownicy, stosując fibrynowy TEVG jako protezę żyły szyjnej u owiec, stwierdzili po 15 tygodniach obserwacji prawidłową drożność przeszczepów [230].

Badania doświadczalne na zwierzętach wykazały, że tak przygotowane implantaty mają odpowiednie właściwości mechaniczne i zachowują drożność, jednak w przypadkach klinicznych wyniki nie zawsze są zadowalające. W 2006 roku Darby i współpracownicy opublikowali swoje doświadczenia z zastosowaniem moczowodów wołowych jako przetoki dializacyjnej u chorych ze schyłkową niewydolnością nerek [36].

Pomimo pozytywnych wniosków, które postawili autorzy pracy [36], uzyskane wyniki nie wydają się satysfakcjonujące. W trakcie 2-letniej obserwacji jedynie 29% chorych nie przeżyło incydentu zakrzepu wszczepu. Obecnie w badaniach nad uzyskaniem TEVG najszerzej stosuje się matryce syntetyczne z materiałów wchłanialnych o różnych okresach wchłaniania. Stosowany jest kwas poliglikolowy (PGA). Materiał ten ma kilka istotnych zalet. Cechuje się dużą porowatością, która umożliwia szybkie zasiedlanie komórkami i dobrą dyfuzję składników odżywczych medium hodowlanego, a właściwości mechaniczne pozwalają na uzyskanie pożądanego kształtu. Najistotniejszą wadą jest krótki okres półtrwania. W warunkach hodowli materiał ten jest szybko rozkładany przez enzymy wytwarzane przez komórki. Budowano również

matryce składające się z innych związków chemicznych, na przykład z kaprolaktonu [87, 267].

Utworzone w ten sposób rusztowania mają bardzo dobre właściwości mechaniczne. Okres absorpcji wydłużono nawet do ponad roku, co ułatwia ich zastosowanie w pracach doświadczalnych na zwierzętach i w badaniach klinicznych [220].

W ich trakcie stwierdzono, że syntetyczny szkielet naczynia wywoływać może odpowiedź immunologiczną u biorcy [13].

Do wytwarzania TEVG stosowane są komórki pochodzące z różnych źródeł. Źródłem komórek mogą być naczynia krwionośne. Taka metoda pozyskania materiału jest czasochłonna i kosztowna, a liczba komórek ograniczona. Komórki mają ograniczony potencjał wzrostowy z powodu zróżnicowania. Skłoniło to do poszukiwania innych źródeł materiału komórkowego do wytwarzania TEVG. Przede wszystkim zaczęto poszukiwać komórek o większym potencjale wzrostowym. Dotychczasowy 6–8-tygodniowy okres konstrukcji przeszczepu uległ skróceniu do kilku dni.

Literatura z tego zakresu jest już bardzo obszerna, do cytowanej w tym rozdziale można dodać jeszcze kilkadziesiąt pozycji, które potwierdzają wagę zagadnienia.

Doświadczenia kliniczne z zastosowaniem TEVG u ludzi nie są bogate, pomimo wieloletnich badań *in vitro* i *in vivo* na zwierzętach. W 2003 roku, po serii udanych doświadczeń na zwierzętach, grupa japońskich naukowców po otrzymaniu zgody komisji etycznej po raz pierwszy zastosowała wszczep naczyniowy człowieka. Wszczepienia dokonano u czteroletniej dziewczynki chorującej na niewydolność krążenia spowodowaną złożoną wadą serca, wcześniej dwukrotnie operowanej bez powodzenia, z użyciem sztucznych protez naczyniowych. To skłoniło badaczy do zastosowania wszczepu wykonanego z użyciem technik inżynierii tkankowej. Po ośmiotygodniowym okresie namnażania komórek w medium hodowlanym na matrycę wysiano fibroblasty i komórki śródbłonna i po kolejnym tygodniu wszczep (o średnicy 20 mm) implantowano chorej. Arteriografia wykonana 4 miesiące później wykazała prawidłową drożność przeszczepu [182]. Ta grupa naukowców w kolejnej publikacji opisała 42 chorych z wadami serca i dużych naczyń krwionośnych klatki piersiowej, u których zastosowano struktury naczyniowe wytworzone metodą hodowli tkankowej. Komórki pochodzące z żyły odpiszczelowej zastąpiono komórkami macierzystymi, pobranymi w dużej ilości ze szpiku kostnego, co skróciło procedurę o 4–8 tygodni. W trakcie obserwacji nie stwierdzono zaburzeń w funkcjonowaniu wszczepów [220].

Należy podkreślić, że po wielu latach prac badawczych i doświadczalnych na zwierzętach syntetyczne wszczepy naczyniowe, wykonane z materiałów wchłanialnych zasiedlane komórkami autologicznymi chorych, po raz pierwszy zastosowano w leczeniu klinicznym [182, 220]. Dotychczasowe wyniki skłaniają do dalszych badań nad ulepszeniem technik hodowli komórkowych i wytwarzania organicznych protez naczyniowych, jednak stosowanie ich na szeroką skalę wydaje się, że jest bardzo odległe.

Mimo wieloletnich poszukiwań brak jest nadal idealnej protezy naczyniowej. Powinna ona odpowiadać wszystkim wymogom stawianym bioimplantatom, tj. atoksyczności, maksymalnej czystości, jednorodności masy i powierzchni, trwałości i niezmienności w żywym organizmie. Ponadto powinna mieć kształt i wymiary odpowiadające zastępowanemu odcinkowi naczynia krwionośnego oraz wykazywać szczelność, elastyczność i powierzchnię wewnętrzną, która nie uszkadza elementów krwi i nie powoduje jej nadmiernego wykrzepiania, zaburzającego przepływ lub grożącego zatorom. Powinna także ulegać wgojeniu bez nadmiernego odczynu miejscowego tkanek oraz odczynów ogólnych ustroju biorcy oraz zachowywać długotrwale drożność.

Wieloletnie badania nad genezą powstawania zakrzepów wykazały, że zjawisko to ma charakter elektrochemiczny i jest zależne od ładunku elektrycznego komórek krwi oraz ściany naczynia krwionośnego [160, 227]. Warstwa graniczna pomiędzy fazą stałą (proteza) a ciekłą (krew) ma złożoną strukturę fizykochemiczną. Struktura ta determinuje zjawiska elektrokinetyczne zachodzące w obrębie cieczy. Szczególnie dotyczy to sytuacji, w której krew przemieszcza się względem protezy. Interpretacja fizykochemiczna zjawisk elektrokinetycznych oparta jest na koncepcji budowy podwójnej warstwy elektrycznej (PWE) na granicy faz. W rozdziale 9 przedstawiono modele warstwy podwójnej i zdefiniowano potencjał elektrokinetyczny (potencjał zeta), który decyduje o zjawiskach powierzchniowych zachodzących na granicy faz, co jest szczególnie ważne dla układu proteza – krew. W obszarze warstwy podwójnej występuje adsorpcja jonów jednego znaku. Jaki rodzaj jonów będzie adsorbowany zależy od materiału, z jakiego zbudowana jest faza stała.

11. WYKORZYSTANIE EFEKTU ELEKTRETOWEGO W PROCESIE PRZYGOTOWYWANIA ATROMBOGENNYCH PROTEZ NACZYNIOWYCH

11.1. MATERIAŁY DO BADAŃ

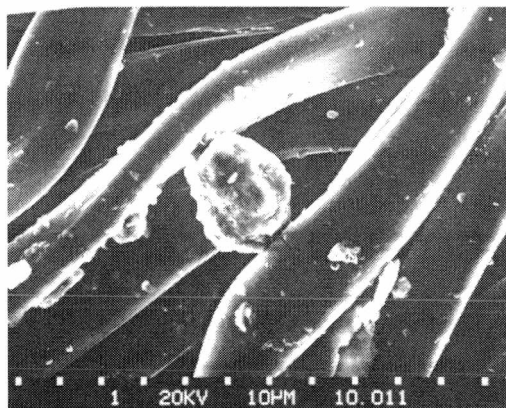
W porozumieniu z zainteresowanymi przedstawicielami nauk medycznych do badań wytypowano dzianą poliestrową protezę naczyń krwionośnych „Dallon” dwustronnie welurowaną.

Przed badaniami, zmierzającymi do wyjaśnienia wpływu ładunku elektrycznego na adhezję elementów morfotycznych krwi, protezy poddano obserwacjom w elektronowym mikroskopie analizującym. Obrazy powierzchni takiej protezy pokazano na rysunku 11.1. Na powierzchni poszczególnych włókien i między nimi widoczna jest duża ilość „zanieczyszczeń” o zróżnicowanych kształtach i wielkościach, często o ostrych krawędziach. Wyniki te skłoniły do wykonania analizy rentgenowskiej. Widma charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego dla „zanieczyszczeń” z rysunku 11.1 pokazano na rysunkach 11.2 i 11.3. Stwierdzono, że na powierzchni protez znajdują się związki chemiczne zawierające następujące pierwiastki chemiczne: Si, Mg, Al, Fe, Na, K, Ca, Cl; przy czym dominuje zawartość Si i Mg. Mapy rozmieszczenia Si i Mg na obszarze ze zdjęcia (rys. 11.1b) pokazano na rysunku 11.4.

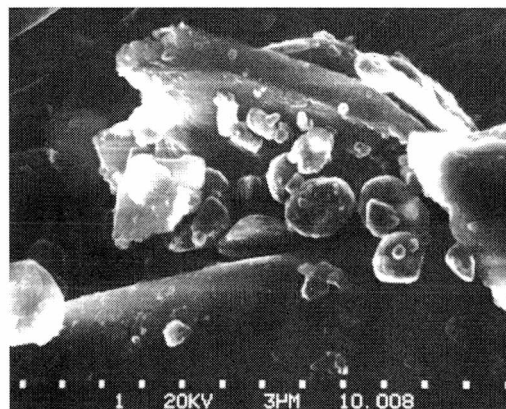
Dlaczego pierwiastki te znalazły się na protezach? Przyczyn może być bardzo wiele. Mogą to być zanieczyszczenia z otoczenia. Włókna w trakcie przedzenia ulegają silnemu naelektryzowaniu i na zasadzie elektrostatycznego przyciągania mogą osiadać na nich pewne związki chemiczne. Może to być również wynik procesu produkcji. Czy i jaki wpływ mają te związki na trombogenność protez naczyniowych? Czy wywołują niekorzystne zmiany w obrazie morfotycznym krążącej krwi?

Do badań przygotowano elektrety z dzianych poliestrowych protez naczyń krwionośnych „Dallon” dwustronnie welurowanych przez napromieniowanie ich wiązką monoenergetycznych elektronów w próżni [75, 151].

a)



b)



Rys. 11.1. Dziana poliestrowa proteza naczyń krwionośnych Dallon
dwustronnie welurowana: a) powiększenie 1000 razy, b) powiększenie 3000 razy

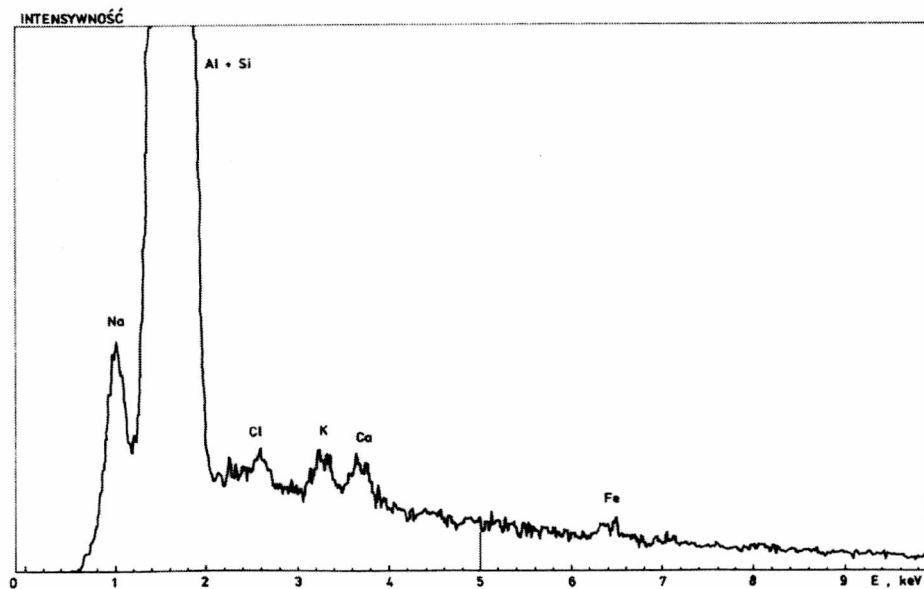
Ze względu na ażurową strukturę obiektu badań, proces elektryzacji wykonano w układzie zmodyfikowanym, to znaczy z przekładką od strony elektrody uziemionej. Układ taki zapewnił eliminację mikrowyładowań w obszarze między elektrodą a próbką. Zastosowano przekładkę z:

- a) folii aluminiowej, umieszczonej między uziemioną elektrodą a próbką,
- b) folii dielektrycznej, umieszczonej między uziemioną elektrodą a próbką.

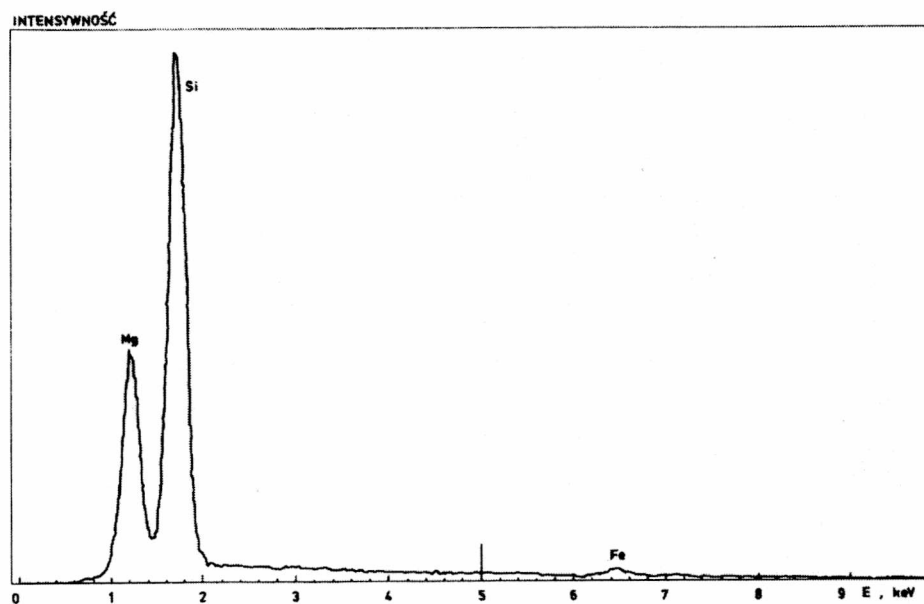
Na podstawie wykonanych badań stwierdzono:

a) zastosowanie cienkiej folii aluminiowej zwiększa poprawność i powtarzalność procesu elektryzacji, i tym samym znacznie wydłuża czas życia uformowanych elektretów,

b) zastosowanie przekładki z cienkiej folii dielektrycznej umożliwia otrzymanie stabilnych monoelektretów o ujemnym ładunku powierzchniowym.

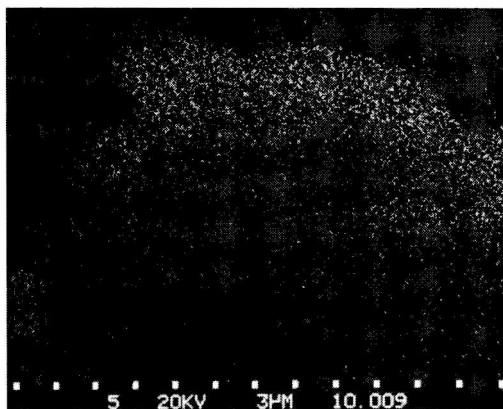


Rys. 11.2. Widmo charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego dla ziarna w strukturze protezy, uwidocznionego na środku zdjęcia przedstawionego na rys. 11.1a

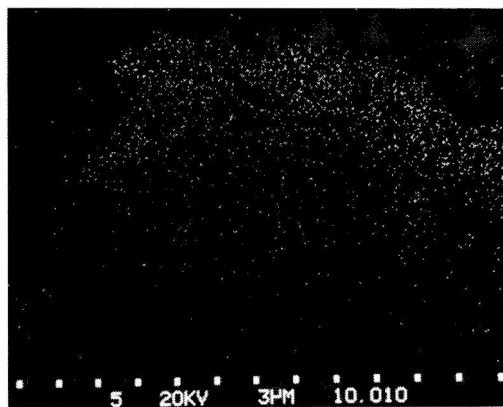


Rys. 11.3. Widmo charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego dla zanieczyszczeń ze zdjęcia przedstawionego na rys. 11.1b

a)



b)



Rys. 11.4. Mapa rozmieszczenia krzemu (a) oraz magnezu (b) na protezie ze zdjęcia przedstawionego na rys. 11.1b, powiększenie 3000 razy

11.2. JAKOŚCIOWA I ILOŚCIOWA OCENA WPŁYWU ŁADUNKU ELEKTRYCZNEGO NA ADHEZJĘ ELEMENTÓW MORFOTYCZNYCH KRWI

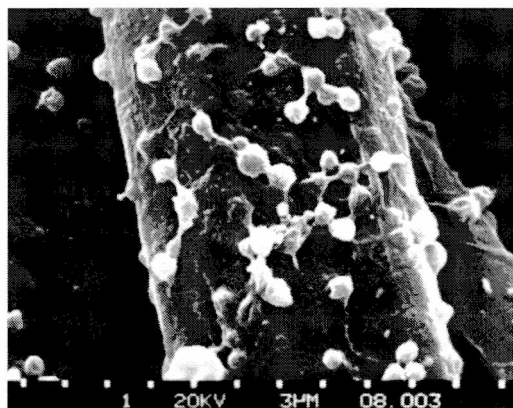
Zakres tej części pracy obejmował:

- a) badanie elektrostatycznych właściwości otrzymanych elektretów,
- b) ocenę wpływu ładunku elektrycznego na adhezję krwinek płytkowych,

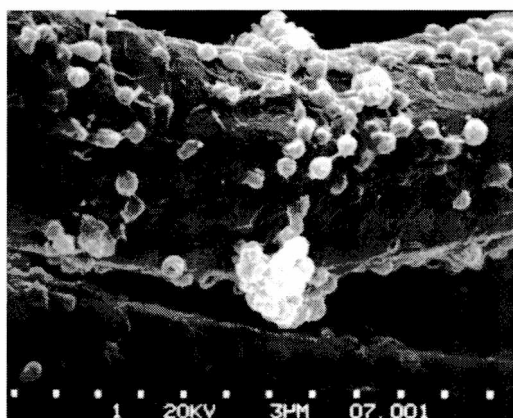
c) ocenę wpływu ładunku elektrycznego na parametry odpowiedzialne za proces krzepnięcia krwi.

Celem analizy jakościowej była ocena wpływu zaimplantowanego ładunku elektrycznego na adhezję krwinek płytkowych. Do badań przeznaczono protezy nieelektryzowane oraz protezy naczyń krwionośnych – elektrety, charakteryzujące się ujemnym efektywnym ładunkiem powierzchniowym [151, 159].

a)



b)

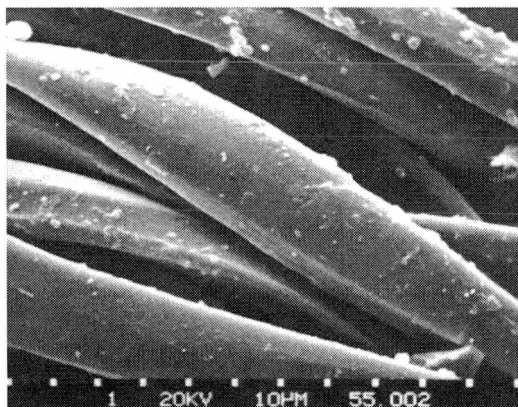


Rys. 11.5. Powierzchnia nieelektryzowanych protez po 10-minutowym kontakcie z krwią, powiększenie 3000 razy

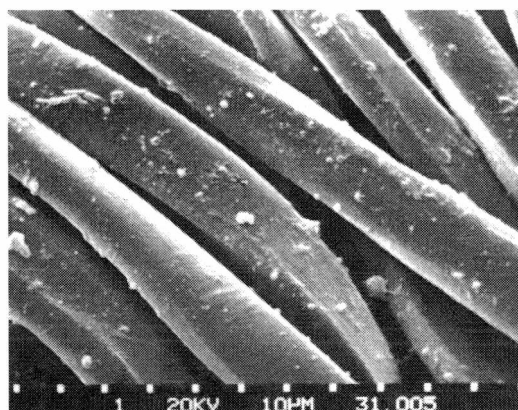
Płynem modelowym była świeża cytrynianowa krew ludzka grupy ORh^+ . Krew otrzymywano w dniu badań z Wojewódzkiej Stacji Krwiodawstwa we Wrocławiu. Czas kontaktu próbka–krew ustalono na 600 s. Po upływie czasu kontaktu protezy na-

czyniowej z krwią przemywano ją buforem fosforanowym o $\text{pH} = 7,6$, a następnie zanurzano w utrwalaczu. Badania mikroskopowe wykonano w ŚLME przy Politechnice Wrocławskiej w mikroskopie analizującym Stereoscan 180 firmy Cambridge. Stroną analizowaną była wewnętrzna powierzchnia protezy naczyniowej. Wyniki badań powierzchni protez nieelektryzowanych oraz elektretów po kontakcie z krwią pokazano na rysunkach 11.5 i 11.6.

a)



b)



Rys. 11.6. Powierzchnia protezy-elektretu po 10-minutowym kontakcie z krwią, powiększenie 1000 razy

Obserwacje mikroskopowe powierzchni protez nieelektryzowanych i protez-elektretów po kontakcie z krwią jednoznacznie potwierdziły istotny wpływ ujemnego, zaimplantowanego ładunku elektrycznego na atrombogenność tego materiału. Liczba

krwinek płytkowych zaadherowanych do elektretu jest zdecydowanie mniejsza niż do powierzchni protezy nienaektryzowanej. Na żadnej z obserwowanych powierzchni elektretu nie utworzyły się agregaty. Można w tym miejscu wysunąć wniosek: efekt elektretowy ma zasadniczy wpływ na atrombogenność dzianych poliestrowych protez naczyń krwionośnych „Dallon”.

Do określenia liczby krwinek płytkowych zaadherowanych do powierzchni protez nieelektryzowanych i protez-elektretów wykorzystano HEMATOLOGY SERIES 810 PLATELET ANALYZER [16]. Badania te wykonano w Pracowni Serologicznej i Układu Krzepnięcia Krwi Klinicznego Szpitala Wojskowego we Wrocławiu. Przygotowane próbki protez nieelektryzowanych i protez-elektretów kontaktowano ze świeżą cytrynianową krwią ludzką grupy ORh⁺. Wyniki badań protez-elektretów, charakteryzujących się gęstością powierzchniową ładunku $-0,5 \text{ nC/cm}^2$ oraz protez nieelektryzowanych, podano w tabeli 11.1.

Tabela 11.1. Wyniki badań ilościowych adhezji krwinek płytkowych do powierzchni protez „Dallon”

Rodzaj powierzchni	Liczba próbek	Liczba krwinek płytkowych w świeżej cytrynianowej krwi ludzkiej, tys./mm ³	Liczba krwinek płytkowych zaadherowanych do powierzchni protezy, tys./mm ³
Proteza – elektret	18	150	13
Proteza nieelektryzowana	18	150	55

Analiza wyników zawartych w tabeli 11.1 w pełni potwierdza wyniki badań mikroskopowych. Efekt elektretowy zdecydowanie obniża trombogenność dzianych poliestrowych protez naczyń krwionośnych. Liczba krwinek płytkowych zaadherowanych do powierzchni elektretu jest kilkakrotnie mniejsza niż do powierzchni nieelektryzowanej. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono również, że adhezja krwinek płytkowych zależy od powierzchniowej gęstości ładunku elektrycznego protezy [159]. Zależność między liczbą krwinek płytkowych a wielkością ładunku elektrycznego nie jest jednak prostą relacją typu, im większy ładunek ujemny, tym materiał jest bardziej atrombogeny. Wzrost powierzchniowej gęstości ładunku elektrycznego powoduje wzrost liczby zaadherowanych płytek krwi. W wyniku tych badań stwierdzono, że istnieje pewien optymalny przedział gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego $-(0,3-0,6) \text{ nC/cm}^2$, dla którego trombogenność materiału jest minimalna. Podobne wyniki uzyskano dla folii elektretowych (rozdz. 8).

Wpływ ładunku elektrycznego na parametry odpowiedzialne za proces krzepnięcia krwi oraz adhezję białek, czyli czas trombinowy, wskaźnik protrombiny, czas kaolinowo-kefalinowy oraz ilość fibrynogenu określano metodą chronometryczną, natomiast poziom białka całkowitego oraz albumin – na aparacie firmy TECHNICON. Badania te wykonano w Pracowni Serologicznej i Układu Krzepnięcia Krwi Klinicznego Szpitala Wojskowego we Wrocławiu. Na podstawie wyników zamieszczonych w tabelach 11.2 i 11.3 stwierdzono, że ładunek elektryczny ma korzystny wpływ na

badane parametry układu krzepnięcia krwi, zmniejsza też ilość białka całkowitego zaadherowanego do protezy–elektretu. Nie ma natomiast wpływu na poziom albumin i fibrynogenu. Reasumując, efekt elektretowy nie wywołuje niekorzystnych zmian w obrazie białek. Z przedstawionych badań *in vitro* jednoznacznie wynika, że zaproponowany sposób modyfikacji dzianych poliestrowych protez naczyniowych znacząco poprawia ich właściwości użytkowe.

Tabela 11.2. Wpływ ładunku elektrycznego na parametry odpowiedzialne za proces krzepnięcia krwi

Osocze bogatopłytkowe	Czas kaolinowo-kefalinowy, s Norma: 35–50s	Czas trombinowy, s Norma: 18–22	Wskaźnik protrombiny, % Norma: 80–110
Kontrola	37,5	19,5	89
Po kontakcie z protezą–elektretem	37,8	19,65	89,5
Po kontakcie z protezą nieelektryzowaną	36,1	19,75	92

Tabela 11.3. Wpływ ładunku elektrycznego na poziom białka całkowitego, albumin i fibrynogenu

Osocze bogatopłytkowe	Białko całkowite, g% Norma: 6–8,3	Albuminy, g%	Fibrynogen, g/l Norma: 2–4.5
Kontrola	6,0	3,8	2,5
Po kontakcie z protezą–elektretem	5,75	3,8	2,5
Po kontakcie z protezą nieelektryzowaną	5,65	3,8	2,5

11.3. POTENCJAŁ ELEKTROKINETYCZNY NA GRANICY FAZ: PROTEZA NACZYŃ KRWIONOŚNYCH–KREW

Reakcje elektrochemiczne w obrębie warstwy podwójnej wzbudzają coraz większe zainteresowanie badaczy, szczególnie podczas projektowania implantatów [4, 99, 130, 262, 263]. Potencjał ζ jest wielkością występującą we wszystkich ilościowych rozważaniach zjawisk elektrokinetycznych i służy do charakteryzowania właściwości elektrycznych powierzchni ciał stałych i interpretacji zjawisk zachodzących w roztworze. Wartość tego potencjału zależy od rodzaju ciała stałego, stanowiącego jedną fazę układu oraz od składu roztworu, będącego jego drugą fazą. Rodzaj i stężenie jonów oraz cząstek powierzchniowo aktywnych wpływa na wartość tego potencjału.

Poszukując odpowiedzi na pytanie, jaki wpływ na adhezję elementów morfotycznych krwi ma ładunek elektryczny, badania przedstawione w rozdziale 11.2 uzupełniono o pomiary potencjału elektrokinetycznego. W porozumieniu z zainteresowanymi przedstawicielami nauk medycznych do badań wytypowano dziane poliestrowe

protezy naczyń krwionośnych Dallon, o zróżnicowanych właściwościach powierzchniowych: powierzchnia standard, powierzchnia hydrofilowa, powierzchnia hydrofobowa (dane producenta).

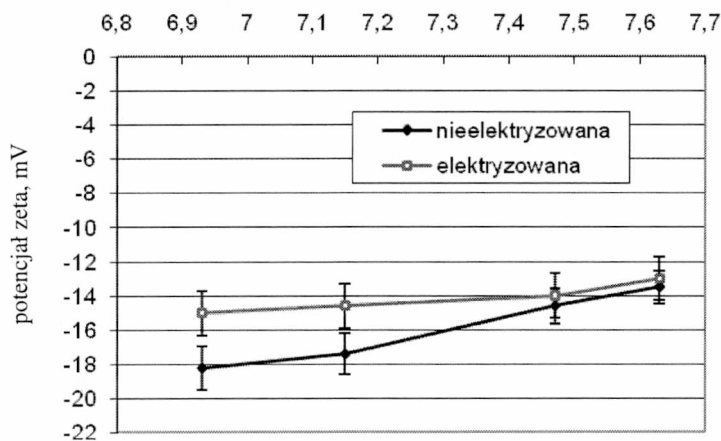
Zakres badań obejmował:

- formowanie elektretów z poliestrowych protez naczyń krwionośnych,
- pomiar potencjału zeta na granicy proteza nieelektryzowana–roztwór o różnym pH,
- pomiar potencjału zeta na granicy proteza elektryzowana–roztwór o różnym pH,
- pomiar potencjału zeta na granicy proteza nieelektryzowana–krew,
- pomiar potencjału zeta na granicy proteza elektryzowana–krew.

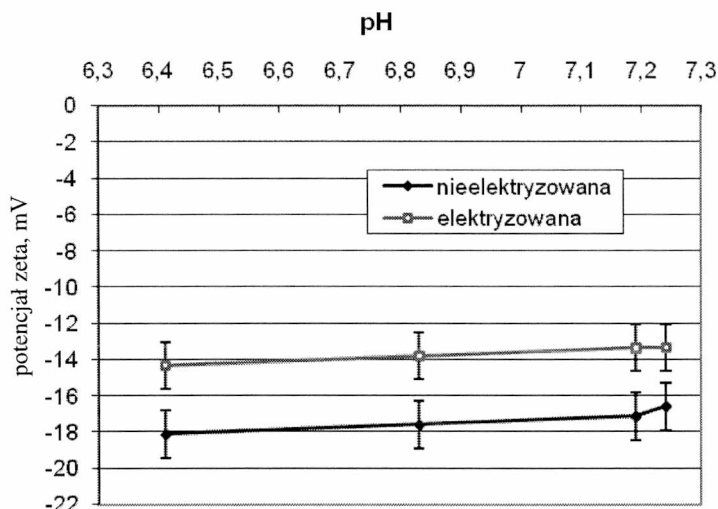
Formowanie elektretów z dzianych protez naczyń krwionośnych wykonano w urządzeniu elektronowiązkowym przeznaczonym do wytwarzania i badania parametrów elektrostatycznych dielektryków. Zastosowano przekładkę z cienkiej folii polimerowej, zapewniającą otrzymanie stabilnych monoelektretów o ujemnym ładunku powierzchniowym.

Protezy formowano wiązką elektronów przy napięciu przyspieszającym równym 20 kV. Czas elektryzacji ustalono jako 60 s. W wyniku elektryzacji otrzymano elektrety charakteryzujące się powierzchniową gęstością ładunku $-0,5 \text{ nC/cm}^2$.

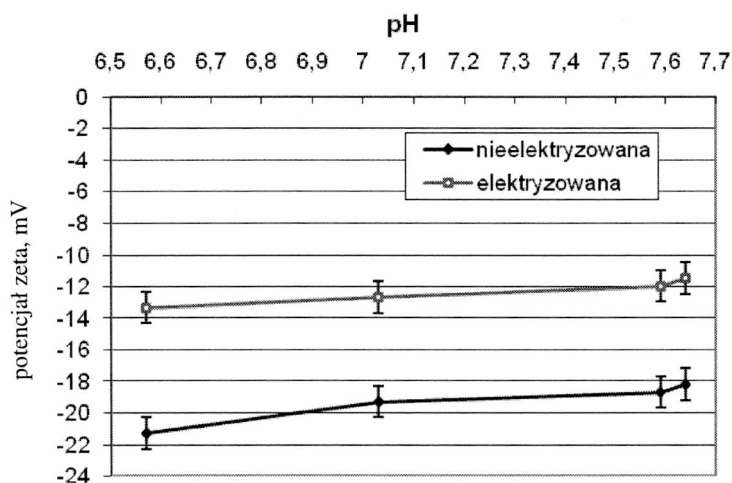
Potencjał zeta mierzono za pomocą urządzenia Zetasizer 2000 – firmy Malvern Instruments (UK). Dane aparatu podano w rozdziale 9.2. Do badania potencjału elektrokinetycznego użyto protez nieelektryzowanych i protez elektretów, w postaci koloidalnej, zdyspergowanych w roztworach o różnym pH. Temperatura pomiaru wynosiła 25°C . Pomiar wykonywano co jedną minutę, średni wynik ustalano z 30 pomiarów. Wpływ wartości pH na potencjał zeta protez Dallon pokazano na rysunkach 11.7, 11.8 i 11.9.



Rys. 11.7. Wpływ pH roztworu na potencjał zeta protezy standard, elektryzowanej i nieelektryzowanej



Rys. 11.8. Wpływ pH roztworu na potencjał zeta protezy hydrofobowej, elektryzowanej i nieelektryzowanej



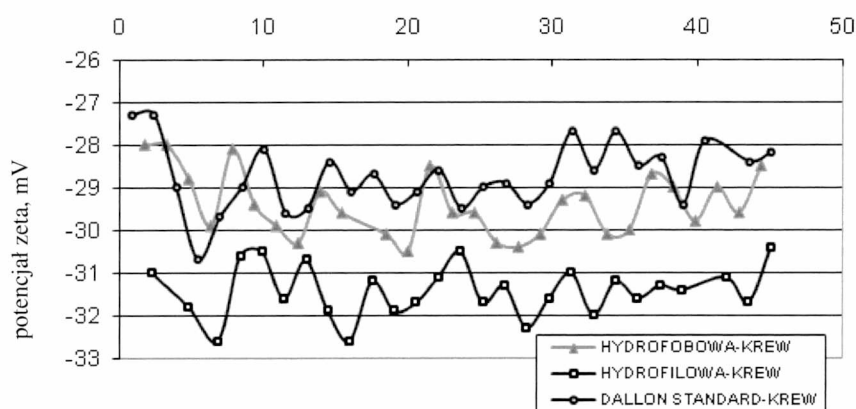
Rys. 11.9. Wpływ pH roztworu na potencjał zeta protezy hydrofilowej, elektryzowanej i nieelektryzowanej

Potencjał zeta na granicy międzyfazowej proteza nieelektryzowana – roztwór o pH w zakresie: 6,41–7,64 przyjmuje wartość ujemną i zależy od stanu chemicznego powierzchni protezy (standard, hydrofobowa, hydrofilowa). Dla danego rodzaju powierzchni potencjał zeta, w badanym zakresie pH, tylko nieznacznie zmienia się wraz ze zmianą pH. Wyniki tych badań są zbieżne z zależnościami wpływu pH na potencjał

zeta dla różnie modyfikowanej powierzchni folii PET, przedstawionymi w [3]. Wprowadzenie ładunku elektrycznego do materiału protezy powoduje, w każdym przypadku, zmniejszenie potencjału zeta w rzeczywistej płaszczyźnie poślizgu między sztywną warstwą jonów na powierzchni protezy a granicą warstwy dyfuzyjnej. Charakter zmian potencjału w funkcji pH jest podobny do obserwowanych w przypadku protez nieelektryzowanych.

Potencjał zeta jest czułym wskaźnikiem właściwości powierzchniowych materiału protetycznego; jego zwilżalności, stanu elektrycznego. Proteza hydrofobowa, jako materiał o małej swobodnej energii powierzchni, słabo reaguje z polarnymi cząsteczkami wody, co prowadzi do słabej adsorpcji wody na powierzchni. Protezy hydrofilowe, jako silnie zwilżalne przez wodę o dużej swobodnej energii powierzchni, silnie oddziałują z cząsteczkami wody, co prowadzi do silnej adsorpcji wody na ich powierzchni.

Kolejne pomiary potencjału zeta wykonano na koloidalnych próbkach zdyspergowanych protez zawieszonych w krwi o pH ~ 7 . Do badań przeznaczono nieelektryzowane protezy naczyniowe o powierzchniach: hydrofilowej, hydrofobowej i standardowej. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 11.10.



Rys. 11.10. Potencjał zeta na granicy faz: nieelektryzowana proteza naczyń krwionośnych–krew w funkcji czasu przy pH = 7,06, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Potencjał zeta układu proteza naczyń krwionośnych–krew zależy od rodzaju powierzchni. Najwyższą jego wartość otrzymano dla powierzchni hydrofilowej, to jest powierzchni zwilżalnej przez elektrolit. Obserwując zachowanie się potencjału elektrokinetycznego w funkcji czasu, można założyć, że proces jest stabilny. Charakter zmian badanego parametru w czasie nie zależy od rodzaju badanej powierzchni.

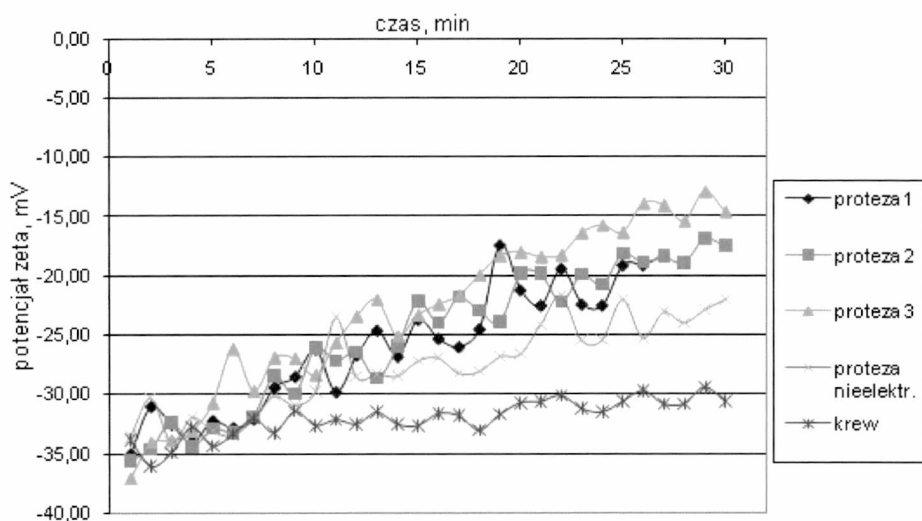
Wyższy potencjał zapewnia większą stabilność koloidu. Ze zmniejszaniem się potencjału zeta stabilność koloidu maleje. Układy koloidalne bywają nietrwałe, ponie-

waż faza zdyspergowana ma bardzo silnie rozwiniętą powierzchnię, stąd cząstki koloidalne koagulują. Szybkość koagulacji uwarunkowana jest ruchami Browna, których intensywność zależy od stężenia cząstek fazy rozproszonej i ich szybkości dyfuzji w cieczy. Szybkość dyfuzji z kolei jest silnie zależna od temperatury. Kinetyka koagulacji zależy również od oddziaływań międzycząsteczkowych, które mogą być regulowane składem elektrolitu w układzie.

Zależność czasową potencjału zeta na granicy faz: elektrycznie zmodyfikowana proteza naczyń krwionośnych–krew przedstawiono na rysunku 11.11. Do badań przeznaczono protezy o powierzchni hydrofilowej. Przygotowano z nich 3 grupy elektretów. Elektrety formowano wiązką elektronów o energiach odpowiednio:

- grupa 1 – 20 keV
- grupa 2 – 25 keV
- grupa 3 – 30 keV.

Czas elektryzacji wynosił 60 s. Na rysunku 11.11 zamieszczono również zależność potencjału zeta w czasie dla protezy nieelektryzowanej i krwi.



Rys. 11.11. Potencjał zeta na granicy faz: elektrycznie zmodyfikowana proteza naczyń krwionośnych–krew w funkcji czasu przy pH = 7,06, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Otrzymane wyniki wskazują, że potencjał zeta protez nieelektryzowanych i protez–elektretów maleje w funkcji czasu, dążąc do wartości -15 mV dla protezy formowanej wiązką elektronów o energii 30 keV i -23 mV dla protezy nieelektryzowanej. Oznacza to, że istnieje wpływ energii wiązki elektronów formujących elektret na wartość potencjału zeta. Zmiany potencjału w czasie świadczą o dynamice zjawisk zachodzących w obrębie cieczy. Głęboko spulapkowany ładunek prze-

strzenny sprawia, że potencjał ξ zbliża się do wartości wyznaczonej przez Srinivasa-
na [227]. Zgodnie z jego wynikami badań potencjał zeta na przekroju ściana naczy-
nia krwionośnego–krew zawiera się w granicach $-(8-12)$ mV. Wykonane badania
potwierdzają pozytywną rolę efektu elektretowego w kształtowaniu właściwości
protez naczyniowych. Wskazują także, że wartość potencjału elektrokinetycznego
może być czułym parametrem diagnostycznym stanu powierzchni protez w aspekcie
ich praktycznego zastosowania.

12. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zjawisko gromadzenia trwałego ładunku elektrycznego w dielektrykach daje duże możliwości ich praktycznych zastosowań. W zastosowaniach praktycznych wykorzystywane są jednak procesy, których podstawy fizyczne nie są do dziś należycie wyjaśnione, pomimo bardzo licznych badań i publikacji z tego zakresu. Powodem trudności w pełnym zrozumieniu podstaw fizycznych działania elektretów jest to, że istotną rolę odgrywają w nich co najmniej dwa całkowicie różne procesy, a mianowicie polaryzacja dielektryczna i transport ładunku. Wprawdzie zagadnienie polaryzacji dielektrycznej można uważać już za dobrze znane, jednak przyjęte teorie nie tłumaczą chociażby jej przebiegu czasowego. Trwałość współczesnych elektretów polimerowych jest niezwykle duża i osiąga wartości rzędu 10^3 – 10^5 lat. Oznacza to, że praktycznie ładunek elektretu nie ulega zmianie w okresie eksploatacji dowolnego urządzenia.

W tej pracy – obszernie i kompleksowo – przedstawiono te zastosowania elektretów, które łączy jeden wspólny cel – ochrona życia i zdrowia człowieka. W centrum zainteresowania autorki znalazły się filtry przeciwpylowe, przetworniki drgań oraz materiały przeznaczone do bezpośredniego kontaktu z krwią.

Spośród wielu metod wytwarzania elektretów wybrano metodę napromieniowania folii wiązką monoenergetycznych elektronów w próżni. Korzystano też z metody cieczowej, metody ulotu wysokiego napięcia i metody termoelektrycznej. Napromieniowanie folii wiązką monoenergetycznych elektronów w próżni należy do metod wytwarzania elektretów foliowych o ładunku implantowanym z zewnętrznego źródła [75, 206, 207]. Pomimo że metoda ta jest technologicznie trudna, znalazła jednak szerokie zastosowanie w badaniach wytwarzania ładunku oraz jego reorganizacji podczas starzenia elektretów. Zalety metody ładowania monoenergetycznymi elektronami w ujęciu badawczym, polegają na tym, że w dielektryku można zgromadzić kontrolowane gęstości ładunku jednego znaku na głębokości ściśle określonej zasięgiem elektronów. Dla takich dobrze zdefiniowanych elektretów można następnie badać procesy dynamiki przestrzennego rozkładu ładunku oraz jego zanik w kontrolowanych warunkach. Formowanie elektretów wykonano w urządzeniu elektronowiazkowym, które dostosowano do badania dielektryków. To samo urządzenie przystosowano też do badania średniego położenia ładunku metodą Grossa i współpracowników oraz badania rozkładu ładunku

przestrzennego metodą wirtualnej elektrody. Badania średniego położenia ładunku w funkcji energii wiązki elektronów wykonano dla folii PTFE, PP i PET. Opierając się na uzyskanych wynikach badań, przedstawiono zależności między średnim położeniem ładunku a energią wiązki formującej elektret w postaci funkcji potęgowej $\bar{x} = AW^B$, gdzie A i B są stałymi materiałowymi. Uzyskane informacje są wartościowe dla analizy procesów polaryzacji, powstawania ładunku przestrzennego i jego dynamiki, a także dla analizy procesów transportu w dielektrykach. Zgodnie z literaturą, znana jest dotychczas tylko jedna zależność tego typu dla folii z polifluoroetylenopropylenu.

Urządzenie elektronowiązkowe dało możliwość zamodelowania w folii rozkładu ładunku przestrzennego i zbadanie tego rozkładu [134]. Metoda wirtualnej elektrody spełniła w tej pracy funkcję narzędzia do penetrowania wnętrza dielektryka, dostarczając cennych informacji o strukturze materiału. Możliwość śledzenia migracji ładunku przestrzennego ma nie tylko znaczenie poznawcze, ale także praktyczne, gdyż informacje te są punktem wyjścia podczas opracowywania technologii produkcji trwałych elektretów foliowych.

Wiele miejsca poświęcono zagadnieniu czasu życia ładunku elektrycznego, uznając ten parametr za decydujący w praktycznych zastosowaniach elektretów. W nowoczesnych elektretach polimerowych o wartości wykonanego elementu decyduje zwykle homoladunek i jego stabilność w czasie. Pojęcie czasu życia elektretu można więc utożsamiać z czasem relaksacji homoladunku w temperaturze pokojowej. Autorka rozważyła ogólny przypadek elektretu, w którym założyła współistnienie polaryzacji zamrożonej oraz maxwellowskiej relaksacji uwarunkowanej wpływem konduktywności skrośnej. Przedstawione rozważania nie pozwalają jednak na ilościową ocenę zjawisk zachodzących w praktyce. W rzeczywistych elektretach czas życia jest dużo większy niż wynika to z relaksacji maxwellowskiej uwarunkowanej z kolei konduktywnością dielektryku. Wydaje się, że interpretacja tego zjawiska powinna nawiązywać do:

- istnienia w dielektryku zamrożonej polaryzacji wolnorelaksacyjnej – bez względu na to, czy znany jest sposób wyjaśnienia tego zjawiska,
- możliwości tworzenia się w dielektryku rozkładów ładunku przestrzennego i to zarówno z własnego ładunku elektrycznego, jak i z nadmiarowego ładunku wstrzykiwanego z zewnątrz,
- neutralizującego wpływu konduktywności dielektryku prowadzącego do kompensowania elektrycznego pola elektretu.

Matematyczny model oceny wypadkowego czasu życia elektretu oparty jest na znanym równaniu Arrheniusa [242]:

$$q_s(t, T) = q_s(0, T) e^{\frac{-t}{\tau(T)}} \quad (12.1)$$

gdzie $q_s(t, T)$ oznacza ładunek powierzchniowy, zależny od czasu t i temperatury T . Rzeczywisty zanik ładunku elektretów jedynie w przybliżeniu daje się opisać podaną zależno-

ścią. Ze względu na zastosowania praktyczne interesujące są elektrety o długim czasie życia. W tym przypadku jednak wyznaczenie czasu życia elektretu w normalnych warunkach atmosferycznych z bezpośrednich pomiarów czasowych zmian gęstości powierzchniowej ładunku jest w rozsądnym czasie niemożliwe. Proces depolaryzacji można przyspieszyć, podwyższając temperaturę. Pomiarzy wpływu temperatury na czasowe zmiany na przykład ładunku elektrycznego są często stosowane jako tzw. „przyspieszone sezonowanie” do ekstrapolacyjnej oceny tego, co działałoby się w temperaturze pokojowej. Dla elektretów temperaturowa zależność czasu życia τ jest zależnością arrheniusowską:

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}} \quad (12.2)$$

a energia aktywacji W jest wielkością charakterystyczną dla materiału.

Jeżeli wykres $\ln \tau = f(T)$ da się przedstawić jako linia prosta, to z jej ekstrapolowania do temperatury pokojowej można oszacować szukany czas życia. Jest to badanie zaniku ładunku w warunkach izotermicznej depolaryzacji. Znacznie mniej czasochłonna jest możliwość badania zaniku ładunku w procesie nieizotermicznym (TSQ) lub szacowania czasu życia ładunku na podstawie badań termicznie stymulowanych prądów (TSD). W pracy [147] podjęto próbę porównania wymienionych metod szacowania czasu życia ładunku elektretów z folii PTFE (politetrafluoroetylen). W badaniach wykazano, że czas życia określony na podstawie metody izotermicznej jest porównywalny z wynikami uzyskanymi metodami nieizotermicznymi. Według autorki, w praktyce, powinna być preferowana metoda TSQ ze względu na mniejszą jej czasochłonność w porównaniu z pozostałymi metodami oraz możliwość bezpośredniego określania bezwzględnej wartości ładunku.

Doświadczenia zdobyte podczas wytwarzania elektretów i badania ich elektrostatycznych właściwości autorka wykorzystała w pracach nad filtrami przeciwpylowymi, będącymi podstawową ochroną układu oddechowego.

Zadaniem filtrów powietrza jest ochrona przed zanieczyszczeniami pyłowymi, które mogą stanowić cząstki materiałów organicznych i nieorganicznych, a także różnego rodzaju organizmy żywe, jak bakterie czy wirusy. Bardzo ważne zastosowanie w konstrukcjach elektrostatycznych filtrów aerozolowych znalazły elektrety. Głównym elementem tego urządzenia jest polimerowa włóknina elektretowa. Jest ona doskonałym materiałem do wychwytywania cząstek aerozoli lub pyłu, w tym również submikronowych. Uzyskano już wysoką efektywność usuwania cząstek o średnicach większych od 1 μm , wciąż jednak oczekuje się na rozwiązania umożliwiające na skuteczne usuwanie cząstek mniejszych od 1 μm (cząstki submikronowe). Cząstki submikronowe stanowią tylko około 1% w rozkładzie masowym emitowanych pyłów, jednak ich udział ilościowy jest rzędu 99%. Efektywna filtracja cząstek submikronowych ma szczególne znaczenie, ponieważ właśnie te cząstki stanowią największe zagrożenie dla zdrowia człowieka i środowiska, w którym przebywa. Wynika to z ich wolnego opadania w atmosferze, głębokiej penetracji układu oddechowego człowieka oraz z tego, że cząstki o średnicy z zakresu 0,01–1 μm , to

w większości emitowane metale ciężkie [258]. Małe cząstki mają także wpływ na właściwości fizyczne atmosfery i zjawiska atmosferyczne.

W monografii, na tle literatury, przedstawiono osiągnięcia autorki w tym zakresie. Dotyczą one procesu wytwarzania włóknin filtracyjnych [105, 106, 110] oraz ich właściwości elektrostatycznych i filtracyjnych [93, 94, 107, 108, 109, 145, 149, 177, 178]. Elektretowe włókniny filtracyjne, otrzymane bezpośrednio z procesu produkcji, poddano pomiarom napięcia zastępczego w funkcji liniowo narastającej temperatury. Na tej podstawie oszacowano energię aktywacji procesu rozładowania i czasy życia implantowanych ładunków. Podjęto również próbę znalezienia zależności między elektrycznym ładunkiem zastępczym na powierzchni włókniny elektretowej a wskaźnikiem filtracji. Badania te uzupełniono obserwacją struktury materiału w mikroskopie elektronowym. Nie stwierdzono widocznej zależności między średnią wartością gęstości ładunku a wskaźnikiem filtracji. Nie oznacza to jednak, że gęstość ładunku nie ma wpływu na wymieniony parametr. Wpływ ten jest bardzo istotny, ponieważ o skuteczności filtracji decydują między innymi wartości pól elektrycznych w mikroobszarach – w przestrzeni wokół włókien. Wyniki tych badań zamieszczono w publikacjach [94, 145]. W kolejnym etapie pracy przeanalizowano wpływ parametrów procesu technologicznego na elektrostatyczne właściwości włóknin polipropylenowych. Zmieniając podstawowe parametry procesu technologicznego w metodzie pneumatycznej, takie jak temperatura, wydatek powietrza, odległość głowicy od bębna czy prędkość obrotową bębna, można wpływać na średnicę włókien i gęstość upakowania włókniny. Cieńsze włókna mają większą powierzchnię zbierającą pył. Wytwarzają też bardziej niejednorodne pole elektryczne o większym gradiencie, co sprzyja wyłapywaniu cząstek nienaładowanych [28, 93, 114]. Włókniny przeznaczone na filtry przeciwpylowe wymagają wykonania optymalizacji warunków procesu technologicznego. Optymalne parametry zapewniają dużą puszystość materiału, którego struktura składa się z dużej liczby bardzo cienkich włókien. Stwierdzono, że istnieje wyraźny wpływ parametrów procesu technologicznego na temperaturę półzaniku ładunku elektrycznego i wskaźnik filtracji [105, 106, 110].

Podczas wytwarzania włóknin filtracyjnych bardzo istotnym procesem jest elektryzowanie ich w polu elektrycznym. Najczęściej stosuje się metodę wyładowania ulotowego w powietrzu. Doświadczenia własne w zakresie wpływu parametrów formowania na właściwości elektrostatyczne i filtracyjne elektretów przedstawiono w publikacjach [93, 107, 108, 109, 178]. Zbadano zależność współczynnika jakości filtracji od wartości i biegunowości zastosowanego napięcia elektryzacji. Przedstawiono najbardziej korzystny układ łączenia warstw filtracyjnych w filtrach wielowarstwowych. Wykonano badania mikroskopowe powierzchni i przekroju włóknin po filtracji mechanicznej i elektrostatycznej. Stwierdzono, że warunki elektryzacji wpływają na przebieg charakterystyki napięcia zastępczego elektretu w funkcji temperatury. Dynamika zmian potencjału zastępczego próbki w funkcji temperatury wpływa na energię aktywacji ładunku, która z kolei decyduje o czasie życia elektretu. Obliczenia wykazały, że czas życia ładunku jest funkcją struktury włókniny oraz parametrów elektryzacji.

Wpływ wilgotności względnej (RH) na napięcie zastępcze, zanik ładunku elektrycznego i czas życia elektretowych włókien polipropylenowych przedstawiono w pracach [145, 149, 177]. Energia aktywacji procesu rozładowania elektretu, bez względu na wilgotność względną, wynosi około 1,6 eV. Znaczy to, że ładunki są stabilne, czyli mocno spulapkowane w strukturze polipropylenu. Wilgotność nie prowadzi do zmiany struktury pułapkowej, nie wpływa na głębokość pułapek. Stąd zmniejszanie się czasu życia włókien wraz ze wzrostem wilgotności nie jest spowodowane strukturą pułapkową, lecz kompensacją ładunków przez cząsteczki wody.

W wyniku badań filtracyjnych włókien polipropylenowych stwierdzono, że stabilność ładunków zależy głównie od przewodności elektrycznej oraz obecności defektów struktury i pułapek. Ładunki wstrzyknięte podczas procesu elektryzacji ulotem wysokiego napięcia są gromadzone głównie w pułapkach powierzchniowych włókien. Pułapki są głębokie, więc przejścia ładunków do pasma przewodnictwa polimeru są mało prawdopodobne. Magazynowanie naładowanych cząstek zależy też od struktury włókien. Im większy jest iloraz powierzchni włókien do objętości włókniny, tym większa jest gęstość pułapek powierzchniowych, co prowadzi do większej efektywnej gęstości ładunku. Mniejsza średnica włókien wpływa również korzystnie na proces filtracji. Cieńsze włókna, o dużej gęstości spulapkowanego ładunku, wytwarzają bardziej niejednorodne pole elektryczne o większym gradiencie, co czyni proces filtracji bardziej efektywnym. Napięcie zastępcze, charakteryzujące zgromadzony ładunek jest proporcjonalne do wilgotności względnej. Elektrety są wystarczająco stabilne w podwyższonej wilgotności, co wynika z hydrofobowych właściwości PP.

Inny obszar zainteresowań autorki to elektretowe przetworniki drgań, zarówno te miniaturowe (mikrofony elektretowe), jak i duże mikrofony i hydrofony. Prace własne w tym zakresie obejmują: badanie właściwości elektrostatycznych folii polimerowych stosowanych na membrany w mikrofonach elektretowych [146, 147, 176], analizę wpływu parametrów formowania elektretów metodą cieczową na istotne, ze względu na ich przeznaczenie, właściwości [148], a także projekt i konstrukcję elektretowego przetwornika drgań w postaci „ceraty” [92]. Stwierdzono, że folie fluoroorganiczne charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami gromadzenia dużych gęstości ładunku elektrycznego, co przy dobrych właściwościach mechanicznych kwalifikuje je do zastosowań w przetwornikach drgań. Poliarylany to materiały o bardzo długim czasie życia ładunku (2×10^{11} s). Ponadto odznaczają się one bardzo dobrą odpornością chemiczną, termiczną i właściwościami dielektrycznymi niezależnymi w szerokim zakresie od temperatury, co jest szczególnie ważne ze względu na zastosowania praktyczne. Wykazano też, że metoda cieczowa umożliwia formować stabilne elektrety o długim czasie życia homoładunku. Elektrety wytworzone tą metodą odznaczają się bardzo dużą jednorodnością rozkładu ładunku na powierzchni.

Badania własne, zamieszczone w [92], dotyczą elektretowego przetwornika drgań, stosowanego do przetwarzania i monitorowania wszelkich drgań mechanicznych, w tym także monitorowania funkcji biologicznych (np. praca serca, oddychanie) orga-

nizmów swobodnie ułożonych na przetwornikach. Zastosowanie warstwy dielektrycznej o strukturze rozproszonej lub warstwy elektretowej o strukturze rozproszonej, w postaci włókniny lub pianki, ułatwiło znacznie zwiększenie czułości elektretowego przetwornika drgań pracującego w układzie kondensatora warstwowego. Rozwiązanie to objęte jest patentem.

Znaczenie ładunku elektrycznego w zjawiskach na granicy materiał protetyczny–tканка płynna (krew) nie jest wystarczająco dobrze znane i jest przedmiotem zainteresowania wielu badaczy. Znaczenie tej tematyki rośnie wraz z rozwojem współczesnej wiedzy i nauki o biomateriałach i mimo niewątpliwych dotychczasowych osiągnięć wciąż poszukuje się materiałów biozgodnych. Obecnie główny kierunek prowadzonych na świecie prac, to badania mające na celu wszechstronne poznanie przyczyn tworzenia się zakrzepów na powierzchniach stykających się z przepływającą krwią i opracowanie sposobów zapobiegania im. Do chwili obecnej nie zostały ustalone prawa rządzące zachowaniem się biomateriału w kontakcie z tkankami organizmu, a zgodność biologiczna u ludzi jest, jak dotychczas, osiągalna tylko częściowo. A zatem medycyna nadal nie dysponuje w pełni biozgodnymi materiałami. Poszukuje się nowych materiałów i doskonali procesy technologiczne w celu zwiększenia tolerancji tkanek wobec wszczepu, jak również zmniejszenia aktywności wszczepu wobec tkanek.

Wieloletnie badania nad genezą powstawania zakrzepów wykazały, że zjawisko to ma charakter elektrochemiczny i jest zależne od ładunku elektrycznego komórek krwi oraz ściany naczynia krwionośnego [161, 170, 188, 227]. Stwierdzono w szczególności, że powierzchnia śródbłónka zbudowana jest w dużej części z mukopolisacharydów, które charakteryzują się ujemnym ładunkiem elektrostatycznym. Upostaciowane elementy krwi są również nosicielami ujemnego ładunku elektrostatycznego. Z tego zakresu znane są prace Millingtona, Davisa i Edmarka [170], Srinivasana i Sawyera [227], Sawyera, Stanczewskiego i Kirschenbauma [200]. Srinivasan i Sawyer, po 18 latach badań, przedstawili poważne dowody wykazujące, że powstanie zakrzepów zależy od właściwości ładunku powierzchniowego ściany naczynia krwionośnego, komórek krwi i materiału protetycznego.

Autorka, kierując się licznymi danymi z literatury przedmiotu oraz bogatym doświadczeniem własnym w zakresie wytwarzania elektretów, ich właściwości oraz oddziaływań z elektrolitem założyła, że ładunek przestrzenny odgrywa istotną rolę w procesie krzepnięcia krwi [140, 144, 160]. Przyjmując, że najlepszym wzorcem jest prawidłowe naczynie krwionośne uznała, że skutecznym rozwiązaniem jest modyfikacja materiału metodami elektrycznymi. Pozwala ona w zasadniczy sposób zmienić fizykochemiczną charakterystykę powierzchni materiału. Poza tym elektryczna modyfikacja może być dokonywana po uformowaniu wszczepu, co jest kolejną ważną zaletą tej metody. W pracach zmierzających do uzyskania atrombogennych materiałów, niezwykle cenna jest możliwość szybkiego przetestowania opracowanych materiałów

i eliminacji tych, które nie spełniają podstawowych wymogów stawianych materiałom o właściwościach atrombogenicznych.

Na podstawie doświadczeń wynikających z badań własnych [157, 158] oraz literatury przedmiotu dokonano doboru praktycznych metod laboratoryjnych, pozwalających na ocenę *in vitro* materiałów. Wydaje się, że zaproponowane w [232] metody badań są wystarczające do wstępnej oceny właściwości modyfikowanej elektrycznie folii pod kątem jej hemozgodności. Metody tych badań można więc uznać za skuteczne narzędzie do wstępnej oceny materiałów przewidzianych do kontaktu z krwią.

Badania wykonane na foliach z politereftalanu etylenu, polietylenu i polichlorku winylu, zgodnie z zaproponowaną procedurą, wskazują, że proces krzepnięcia krwi i właściwości funkcjonalne płytek krwi zależą od znaku i wartości ładunku powierzchniowego. Ustalono również, że istnieje pewna optymalna wartość gęstości ujemnego ładunku powierzchniowego, dla której liczba zaadherowanych krwinek płytkowych jest minimalna. Z analizy literatury przedmiotu wynika, że badania wpływu znaku i gęstości ładunku powierzchniowego na parametry tromboelastogramu, parametry biochemiczne oraz czasy krzepnięcia nie były dotychczas wykonywane. Uzyskane wyniki badań w tym zakresie, uzupełnione o badania mikroskopowe, wskazują na nowe, istotne czynniki warunkujące proces zakrzepowy krwi.

W pracy wykazano, że poza znakiem, wartością i jednorodnością powierzchniowej gęstości ładunku elektrycznego [156] niewątpliwie wyraźną rolę w opisywanych procesach odgrywa rozkład ładunku w objętości próbki.

Dokonano zarówno jakościowej, jak i ilościowej analizy procesu adhezji krwinek płytkowych do powierzchni folii, przy różnych czasach kontaktu próbek z krwią [155]. Stwierdzono, że liczba zaadherowanych płytek krwi do powierzchni elektretów praktycznie nie ulega zmianie w czasie kontaktu. Ten stacjonarny przebieg procesu adhezji, a także niska trombogenność elektretów świadczą o tym, że implantowanie ujemnego ładunku elektrycznego poprawia właściwości funkcjonalne materiału przeznaczonego do kontaktu z krwią.

Wykonano również badania w warunkach *in vivo*. Elektrety umieszczano pod skórą zwierzęcia w kieszonce nad powięzią mięśniową. Tkanki pozostające w bezpośrednim kontakcie z folią pobrano do badań drobnowidowych, a elektrety poddano powtórnyom badaniom elektrostatycznym. U zwierząt nie stwierdzono powikłań w czasie gojenia się ran operacyjnych, a nieswoiste odczyny zapalne w postaci wysięku włóknikowo-komórkowego w tkance podskórnej wystąpiły w minimalnym stopniu. Badania sekcyjne i drobnowidowe wyróżniły grupę elektretów, charakteryzującą się gęstością powierzchniową ładunku około $-0,5 \text{ nC/cm}^2$. Wyniki *in vivo* stały się istotnym elementem potwierdzającym zasadność wykorzystania efektu elektretowego w pracach nad atrombogeniczną protezą naczyń krwionośnych.

Protezy naczyń krwionośnych należą do implantatów, których wewnętrzna powierzchnia styka się z krążącą krwią, a zewnętrzna z łożem tkankowym. Utrzymanie drożności wszczepionej protezy zależy od wielu procesów: krzepnięcia krwi, czynników hemodynamicznych oraz zmian morfologicznych w ścianie protezy. Najbardziej

istotną i najtrudniejszą do pokonania przyczyną niepowodzeń w obecnym stosowaniu protez naczyniowych jest trombogenność ich wewnętrznej powierzchni. Zdolność interakcji składników krwi z powierzchnią naczynia, definiowana jako trombogenność, powoduje odkładanie się składników hemostatycznych z przepływającej krwi na jej powierzchni. Obecnie prowadzone są poszukiwania tworzywa sztucznego, które zapewniłoby nietrombogeniczną powierzchnię wszelkich włączanych w obieg krwi urządzeń. Poszukiwania nietrombogenicznych materiałów są empiryczne, oparte jedynie na niesprawdzonych teoretycznych rozważaniach, ponieważ dotychczas nie wyjaśniono jednoznacznie, co warunkuje ich nietrombogeniczne właściwości. W ostatnich latach nastąpił wprawdzie znaczny postęp w jakości i właściwościach produkowanych protez, niestety nie skonstruowano jednak oczekiwanych przeszczepów. Aktualnie stosowane materiały syntetyczne charakteryzują się, oprócz dużej wytrzymałości, sztywnością znacznie przekraczającą wartości występujące w naczyniach tętniczych. W miejscu zespolenia sztywnej protezy i sprężystej tętnicy dochodzi do powstawania naprężeń. Prowadzi to najczęściej do zwężenia w miejscu zespolenia i ostatecznie może spowodować zamknięcie, a w niektórych przypadkach rozerwanie zespolenia. Wszystkie dotychczas wyprodukowane syntetyczne protezy naczyniowe są zawsze w jakimś stopniu aktywne hemostatycznie, tj. ulegają interakcji z płytkami krwi oraz oddziałują na składniki układu krzepnięcia i fibrynolizy.

Od wielu lat poszukiwane są sposoby na wytworzenie protezy naczyniowej – której właściwości będą odpowiadać naturalnym naczyniom tętniczym. Z literatury przedmiotu wynika, że atrombogenność syntetycznych protez naczyniowych próbuje się osiągnąć różnymi sposobami. Autorka zaproponowała kolejną, nową metodę, prowadzącą do zmniejszenia trombogenności protez, polegającą na wykorzystaniu efektu elektretowego. Głównym celem tych badań było poszukiwanie związków między właściwościami elektrostatycznymi a hemostatycznymi protezy naczyniowej. Uzupełniono je badaniami mikroskopowymi. Stwierdzono, że efekt elektretowy zdecydowanie obniża trombogenność dzianych poliestrowych protez naczyń krwionośnych. Liczba krwinek płytkowych zaadherowanych do powierzchni elektretu jest kilkakrotnie mniejsza niż do powierzchni nieelektryzowanej i zależy od gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego protezy. Zależność między liczbą krwinek płytkowych a wielkością ładunku elektrycznego nie jest jednak prostą relacją typu, im większy ładunek ujemny, tym materiał jest bardziej atrombogeniczny. Istnieje pewien optymalny przedział gęstości powierzchniowej ładunku elektrycznego, $-(0,3-0,6) \text{ nC/cm}^2$, dla którego trombogenność materiału jest minimalna. Efekt elektretowy nie wywołuje niekorzystnych zmian w obrzebie białek. Podobne wyniki uzyskano dla folii elektretowych po kontakcie z krwią.

Warstwa graniczna pomiędzy fazą stałą (proteza) a ciekłą (krew) ma złożoną strukturę fizykochemiczną. Struktura ta determinuje zjawiska elektrokinetyczne zachodzące w obrębie cieczy. Szczególnie dotyczy to sytuacji, w której krew przemieszcza się względem protezy. Potencjał elektrokinetyczny ζ jest wielkością występującą we wszystkich ilościowych rozważaniach zjawisk elektrokinetycznych i służy do cha-

rakteryzowania właściwości elektrycznych powierzchni ciał stałych i interpretacji zjawisk zachodzących w roztworze. Wartość tego potencjału zależy od rodzaju ciała stałego, stanowiącego jedną fazę układu oraz od składu roztworu, będącego jego drugą fazą. W pracy oszacowano potencjał zeta na granicy międzyfazowej proteza–roztwór o różnym pH, proteza–krew oraz elektrycznie zmodyfikowana proteza–krew. Stwierdzono, że wartość potencjału elektrokinetycznego jest czułym wskaźnikiem stanu powierzchni protez, który może być uwzględniony w praktyce.

Z przedstawionych badań *in vitro* jednoznacznie wynika, że zaproponowany sposób modyfikacji dzianych poliestrowych protez naczyniowych znacząco poprawia ich właściwości użytkowe i wskazuje na duże znaczenie efektu elektretowego w badaniach biomateriałów, co potwierdza celowość podjętych prac.

Rezultaty tej pracy, obszernie ujmującej aktualną problematykę znaczenia efektu elektretowego w polimerowych materiałach dielektrycznych, można podzielić na dwie grupy. Pierwsza z nich ma charakter poznawczy i dotyczy metod wytwarzania elektretów, zwłaszcza metody napromieniowania wiązką monoenergetycznych elektronów w próżni, a także badania średniego położenia ładunku i rozkładu tego ładunku w objętości materiału. Wiele miejsca poświęcono zagadnieniu czasu życia ładunku elektrycznego, uznając ten parametr za decydujący w praktycznych zastosowaniach elektretów. Drugą grupę stanowią wyniki związane z oryginalnymi i opracowanymi przez autora metodami pomiarowymi, rozwiązaniami konstrukcyjnymi, rozwiązaniami technologicznymi, które mogą być stosowane w praktyce do oceny materiałów dla zastosowań w medycynie, do monitorowania drgań mechanicznych czy poprawy skuteczności ochrony przed zanieczyszczeniami pyłowymi. Za najważniejsze swoje osiągnięcia badawcze, przedstawione w niniejszej monografii, autorka uważa:

- przystosowanie aparatury elektronowiązkowej do formowania i badania elektretów,
- opracowanie metody wytwarzania elektretów z niejednorodnych materiałów polimerowych,
- wykazanie zależności między średnim położeniem ładunku a energią wiązki formującej elektret w postaci funkcji potęgowej $\bar{x} = AW^B$,
- opracowanie metody termicznie stymulowanego napięcia zastępczego,
- teoretyczne ujęcie mechanizmów odpowiedzialnych za czas życia ładunku w rzeczywistych elektretach,
- oszacowanie czasu życia ładunku elektretu metodami izotermicznymi i nieizotermicznymi,
- zoptymalizowanie procesu wytwarzania włókien filtracyjnych,
- uzyskanie wskaźnika filtracji $\approx 1\%$,
- zwiększenie czułości elektretowego przetwornika drgań, wskutek zastosowania warstw o strukturze rozproszonej,

- dokonanie doboru praktycznych metod laboratoryjnych, umożliwiających ocenę *in vitro* materiałów,
- opracowanie metody elektrycznej modyfikacji powierzchni materiałów przeznaczonych do kontaktu z krwią,
- wykorzystanie efektu elektretowego do wydłużenia czasu formowania skrzepu do standardowej sprężystości i obniżenia adhezji płytek krwi,
- potwierdzenie, że potencjał elektrokinetyczny jest czułym wskaźnikiem stanu powierzchni materiału,
- opracowanie konstrukcji elektretowego przetwornika drgań.

Wiele z poruszonych w pracy zagadnień wymaga dalszych badań w celu potwierdzenia wysuniętych hipotez i wzbogacenia interpretacji fizycznej obserwowanych zjawisk.

LITERATURA

- [1] ABOU-DAKKA M., BAMJI S. S., BULINSKI A. T., *Space charge distribution in XLPE by TSM, using the inverse matrix technique*, IEEE Trans. Electr. Insul., 1997, Vol. 4, No. 3, 314–320.
- [2] ACKLEY M. W., *Degradation of electrostatic filters at elevated temperature and humidity*, Filtration and Separation, 1992, Vol. 22, No. 4, 239–242.
- [3] AIPING Z., T. C., *Blood compatibility of surface-engineered poly(ethylene terephthalate) via o-carboxymethylchitosan*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2006, Vol. 50, 120–125.
- [4] ANAL A. K., TOBIASSEN A., FLANAGAN J., SINGH H., *Preparation and characterization of nanoparticles formed by chitosan-caseinate interactions*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008, Vol. 64, 104–110.
- [5] APER T., SCHMIDT A., DUCHROW M., BRUCH H. P., *Autologous blood vessels engineered from peripheral blood sample*, Eur. J. Vasc. Endovasc. Surg., 2007, Vol. 33, 33–39.
- [6] BADIAN L., KUŚ H., KĘDRA H., KNASIAK D., ŁOWKIS B., RUTOWSKI R., STANISZEWSKA J., *Fizyczne i biologiczne badania elektretowej folii poliestrowej*, Polimery w Med., 1978, t. 8, nr 2, 43–56.
- [7] BAIER R. E., *The organization of blood components near interfaces*, Ann. N.Y. Acad. Sci., 1977, No. 283, 17–36.
- [8] BAIRD R. N., ABBOTT W. M., *Vein grafts: An historical perspective*, Am. J. Surg., 1977, Vol. 134, 293–296.
- [9] BARBUCCI R., BENVENUTI M., DAL MASO G., FERRUTI P., RUSSO R., TEMPESTI F., DUNCAN R., BRIDGES J. F., Mc CORMICK L. A., *A new material for biomedical application*, [w:] Polymers in Medicine III, pod red. C. Migliaresi et al., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1988.
- [10] BARRETT L.W., ROUSSEAU A. D., *Aerosol loading performance of electret filter media*, American Industrial Hygiene Association Journal, 1998, Vol. 59, 532–539.
- [11] BAUMGARTNER H., LOFFLER F., UMHAUER H., *Deep-bed electret filters: the determination of single fiber charge and collection efficiency*, IEEE Trans. Electr. Insul., 1986, Vol. EI-21, No. 3, June, 477–486.
- [12] BECKLEY L. M., LEWIS T. I., TAYLOR D. M., *Electron – beam – induced conduction in polyethyleneterephthalate films*, J. Phys. D: Appl. Phys., 1976, Vol. 9, 1355–1365.
- [13] BERGLUND J. D., GALIS Z. S., *Designer blood vessels and therapeutic evascularization*, Brit. J. Pharm., 2003, Vol. 140, 627–636.
- [14] BLACKFORD D. B., BROWN R. C., *An air filter made from an electret and a conductor*, IEEE Trans. Electr. Insul., 1986, Vol. EI-21, No. 3 June, 471–476.
- [15] BŁAŻEWICZ S., STOCH L., *Problemy biocybernetyki i inżynierii biomedycznej 2000*. Praca zbiorowa pod red. Macieja Nałęcza. T. 4. Biomateriały, Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, 2003.
- [16] BOMSKI H., *Podstawowe laboratoryjne badania hematologiczne*, PZWL, Warszawa 1983.
- [17] BROCHOCKA A., RUSZKOWSKI K., *Niektóre aspekty wytwarzania elektretowej włókniny filtracyjnej otrzymywanej metodą klasyczną w oparciu o wykorzystanie efektu tryboelektrycznego*, [w:] VI Sympozjum Naukowo-Techniczne, Białystok, 1999, 42–49.
- [18] BROWN R. C., LIU B., *Effect of industrial aerosols on the performance of an electrically charged filter material*, Annals of Occupational Hygiene, 1988, Vol. 32, 271–294.

- [19] BRYNDA E., HAUSKA M., KALAL J., CEPALOWA N. A., *Adsorption of human fibrinogen and human serum albumin into polyethylene*, Ann. Biomed. Eng., 1980, Vol. 8, 245–252.
- [20] BUTTAFOCO L., ENGBERS-BUIJTENHUIJS P., POOT A. A., *Physical characterization of vascular grafts cultured in a bioreactor*, Biomaterials, 2006, Vol. 27, 2380–2389.
- [21] CALS M. P., MARQUE J. P., ALQUIE C., *Direct observation of space charge evolution in e-irradiated Kapton films*, IEEE Trans. Electr. Insul., 1992, Vol. 27, 763–767.
- [22] CAMPBELL D., GOLDFARB D., ROE R., *A small arterial substitute: Expanded microporous polytetrafluoroethylene patency versus porosity*, Ann. Surg., 1985, No. 182, 138–141.
- [23] CHEN Q., *Investigation of corona charge stability mechanisms in polytetrafluoroethylene (PTFE) teflon films after plasma treatment*, Journal of Electrostatics, 2003, No. 59, 3–13.
- [24] CHERIFI A., ABOU-DAKKA M., TOUREILLE A., *The validation of the thermal step method*, IEEE Trans. Electr. Insul., 1992, Vol. 27, No. 6, 1152–1158.
- [25] CHUDLEIGH P. W., *Charging of polymer foils using liquid contacts*, Appl. Phys. Lett., 1972, Vol. 21, No. 11, 547–548.
- [26] CHUDLEIGH P. W., *Mechanism of charge transfer to a polymer surface by a conducting liquid contact*, J. Appl. Phys., 1976, Vol. 47, 4475–4483.
- [27] CHULDEIGH P. W., COLLINS R. E., HANCOCK G. D., *Stability of liquid charged electrets*, Appl. Phys. Lett., 1973, Vol. 23, No. 5, 211–212.
- [28] CIACH T., GRADON L., *Optimization of the Electret Fibrous Structures*, J. Aerosol Science, 1997, Vol. 28, 393–394.
- [29] CIACH T., GRADON L., *Otrzymywanie elektretowych włókien filtracyjnych*, [w:] *Symposium Naukowo-Techniczne*, Białystok, 1999, 34–41.
- [30] CIACH T., L. G., *Highly Efficient Filtering materials*, J. Aerosol Science, 1996, Vol. 27, No. 1, S613–S614.
- [31] COLLINS R. E., *Analysis of spatial distributions of charges and dipoles in electrets by a transient heating technique*, J. Appl. Phys., 1976, Vol. 47, 4804–4808.
- [32] COLLINS R. E., *Distribution of charge in electrets*, Appl. Phys. Lett., 1975, Vol. 26, 675–680.
- [33] COLLINS R. E., *Measurement of charge distribution in electrets*, Rev. Sci. Instr., 1977, Vol. 48, 83–91.
- [34] COLLINS R. E., *The thermal pulsing technique applied to polymer electrets*, Ferroelectrics, 1981, Vol. 33, 65–74.
- [35] CROITOROU M. Z., *Mesure de l'état d'électrisation des familles isolantes*, Rev. Gen. Electr., 1959, Vol. 68, 489–495.
- [36] DARBY C. R., ROY D., DEARDON D., CORNALL A., *Depopulated bovine ureteric xenograft for complex haemodialysis vascular access*, Eur. J. Vasc. Endovasc. Surg., 2006, Vol. 31, 181–186.
- [37] DING H., *Charge decay and transportation in teflon AF films*, [w:] 8th Intern. Symp. on Electrets, Paris, 1994, 89–94.
- [38] EDWARDS W. S., *Arterial grafts*, Arch. Surg., 113, 1978, No. 113, 1225–1233.
- [39] EGUCHI M., *On dielectric polarization*, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, 1919, No. 1, 326–330.
- [40] EGUCHI M., *Variation of electrical conductivity of oils and waxes*, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, 1919, No. 1, 320–325.
- [41] EISENMENGER W., HAARDT M., *Observation of charge compensated polarization zones in polyvinylidenefluoride (PVDF) films by piezoelectric acoustic step-wave response*, Solid State Commun., 1982, Vol. 41, No. 12, 917–920.
- [42] EMI H., *Fundamentals of particle separation and air filters*, J. Aerosol Science, 1991, Vol. 22, 727–730.
- [43] ENGBERS-BUIJTENHUIJS P., BUTTAFOCO L., POOT A. A., *Biological characterisation of vascular grafts cultured in a bioreactor*, Biomaterials, 2006, Vol. 27, 2390–2397.
- [44] FEAST W. J., MUNRO H. S., RICHARDS R. W., *Polymer surfaces and interfaces II*, John Wiley & Sons, Chichester–New York–Brisbane–Toronto–Singapore 1993.

- [45] FELTHAM F. J., *The Hansen Filter*, Filtration Separation, 1979, Vol. 16, No. July/August, 370–372.
- [46] FJELD R. A., OWENS T. M., *The Effect of Particle Charge on Penetration in an Electret Filter*, IEEE Transactions on Industry Applications, 1988, Vol. 24, No. 4, July/August, 725–731.
- [47] FLEMING R. J., MARKIEWICZ A., *Activation energy distributions for electron traps in polystyrene*, IEEE Trans. Electr. Insul., 1987, Vol. EI-22, No. 1, 29–33.
- [48] FLORIAN A., LAWRENCE H. C., DAMMIN C. J., COLLINS J. J. J., *Small vessel replacement with Gore-Tex (Expanden polytetrafluoroethylene)*, Arch. Surg., 1976, No. 111, 267–270.
- [49] FORBES C. D., PRANTICA C. R. M., *Thrombus formation and artificial surfaces*, Br. Med. Bull., 1978, Vol. 34, 201–207.
- [50] FUJIWARA Y., COHN L. H., ADAMS D., COLLINS JR. J. J., *Use of Gore-Tex grafts for replacement of the superior and inferior venae cavae*, J. Thorac. Cardiovasc. Surg., 1974, Vol. 67, 774–779.
- [51] GAUNT L. F., JERRIM K. L., HUGHES J. F., *Electrostatic control of domestic dust and allergen particles for improved air quality*, Powder Technology, 2003, Vol. 135–136, 354–360.
- [52] GERHARD-MULTHAUPT R., *Analysis of pressure-wave methods for the nondestructive determination of spatial charge or field distributions in dielectrics*, Phys. Rev. B., 1983, Vol. 27, No. 4, 2494–2503.
- [53] GERHARD-MULTHAUPT R., *Poly(vinylidene fluoride): a piezo-, pyro-, and ferroelectric polymer and its poling behaviour*, Ferroelectrics, 1987, Vol. 75, 385–396.
- [54] GERHARD-MULTHAUPT R., HAARDT M., EISENMENGER W., SESSLER G. M., *Electric-field profiles in electron-beam-charged polymer electrets*, J. Phys. D:Appl. Phys., 1983, Vol. 16, 2247–2256.
- [55] GERHARD-MULTHAUPT R., SESSLER G. M., WEST J. E., HOLDIK K., HAARDT M., EISENMENGER W., *Investigation of piezoelectricity distributions in poly (vinylidene fluoride) by means of quartz – or laser-generated pressure pulses*, J. Appl. Phys., 1984, Vol. 55, 2769–2775.
- [56] GŁOWIŃSKI S., *Aktywność hemostatyczna biomateriałów*, [w:] *Problemy biocybernetyki i inżynierii biomedycznej*, Praca zbiorowa pod red. M. Nałęcza, t. 4, Biomateriały 98, pod red. H. Kusia, WKŁ, Warszawa 1990, 133–139.
- [57] GŁOWIŃSKI S., *Właściwości hemostatyczne przeszczepów żylnych i poliestrowych*, Pol. Przegl. Chir., 1982, t. 54, 485–493.
- [58] GŁOWIŃSKI S., FARBISZEWSKI R., *The heparin neutralizing activity of venous and polyester aortic grafts*, J. Cardiovasc. Surg., 1981, Vol. 22, 54–57.
- [59] GŁOWIŃSKI S., WOROWSKI K., *Badania nad wpływem syntetycznych protez naczyniowych na układ krzepnięcia krwi i fibrynolizy*, Polimery w Med., 1972, nr 2, 323–330.
- [60] GŁOWIŃSKI S., WOROWSKI K., *Blood platelet interaction with synthetic vascular prostheses*, Polimery w Med., 1973, nr 3, s. 23–29.
- [61] GŁOWIŃSKI S., WOROWSKI K., *Local activation of blood coagulation by polyester prostheses implanted into defects of the abdominal aorta of dogs*, Polimery w Med., 1977, nr 7, 241–243.
- [62] GOTT V. L., FURUSE A., *Antithrombogenic surfaces, classification and in vivo evaluation*, Fed. Proc., 1971, No. 30, 1679–1685.
- [63] GRASEL T. G., PIERCE J. A., COOPER S. L., *Effects of alkyl grafting on surface properties and blood compatibility of polyurethane block copolymers*, J. Biomed. Mat. Res., 1987, Vol. 21, 815–842.
- [64] GROSS B., GIACOMETTI J. A., LEAL FERREIRA G. F., *Charge storage and transport in electron - irradiated dielectrics*, IEEE Trans. Nuc. Sci., 1981, Vol. NS 28, 4513–4522.
- [65] GROSS B., HESSEL R., *Electron emission from electron – irradiated dielectrics*, IEEE Trans. Electr. Insul., 1991, Vol. 26, No. 1, 18–25.

- [66] GROSS B., SEGGERN VON H., WEST J. E., *Positive charging of fluorinated ethylene propylene copolymer (Teflon) by irradiation with low energy electrons*, J. Appl. Phys., 1984, Vol. 56, 2333–2336.
- [67] GROSS B., SESSLER G. M., WEST J. E., *Charge dynamics for electron -irradiated polymer – foil electrets*, J. Appl. Phys., 1974, Vol. 45, No. 7, 2841–2851.
- [68] GROSS B., SESSLER G. M., WEST J. E., *Location of charge centroid in electron-beam charged polymer films*, J. Appl. Phys., 1977, Vol. 48, No. 10, 4303–4306.
- [69] GUNTER D., EBERLE G., BIHLER E., EISENMENGER W., *Space charge and polarization in PETP at different temperatures*, [w:] 7th Intern. Symp. on Electrets, Berlin, 1991, 343–348.
- [70] GUNTHER P., *Determination of charge density and charge centroid location in electrets with semiconducting substrates*, IEEE Trans. Electr. Insul., 1997, Vol. 27, 698–702.
- [71] HAAN DE P. H., TOURNHOUT VAN J., WAPENAAAR K. E. D., *Fibrous and granular filters with electrically enhanced dust capturing efficiency*, IEEE Trans. Electr. Insul., 1986, Vol. EI-21, 465–472.
- [72] HANSEN N. L., *Method of the manufacture of smoke filters or collective filters*, British Patent BP384052, 1931.
- [73] HENNIN C., LEWINER J., *A new principle for the design of condenser electret transducers*, J. Acoust. Soc. Am., 1978, Vol. 63, No. 4, 1229–1231.
- [74] HESS F., *History of (micro) vascular surgery and the development of smallcaliber*, Microsurgery, 1985, No. 6, 59–69.
- [75] HILCZER B., MAŁECKI J., *Elektrety i piezopolimery*, PWN, Warszawa 1992.
- [76] HOFFMANN A. S., *Ionizing radiation and gas plasma (or glow) discharge treatments for preparation of novel polymeric biomaterials*, Adv. Polym. Sci., 1984, Vol. 57, 141–157.
- [77] HORENSTEIN M. N., *Surface charging limit for a woven fabric on a ground plane*, Journal of Electrostatics, 1995, Vol. 35, 31–40.
- [78] HUANG P. Y., HELLUMS J. D., *Aggregation and disaggregation kinetics of human blood platelets: Part I. Development and validation of a population balance method*, Biophysical Journal, July 1993, Vol. 65, 334–343.
- [79] HUANG P. Y., HELLUMS J. D., *Aggregation and disaggregation kinetics of human blood platelets: Part II. Shear-induced platelet aggregation*, Biophysical Journal, July 1993, Vol. 65, 344–353.
- [80] HUANG P. Y., HELLUMS J. D., *Aggregation and disaggregation kinetics of human blood platelets: Part III. The disaggregation under shear stress of platelet aggregates*, Biophysical Journal, July 1993, Vol. 65, 354–361.
- [81] HUANG Z. M., ZHANG Y. Z., KOTAKI M., RAMAKRISHNA S., *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*, Composites Science and Technology, 2003, Vol. 63, 2223–2253.
- [82] IKEZAKI K., YAGISHITA A., YAMANOUCHI H., *Charge trapping in spherulitic polypropylene*, [w:] 8th Intern. Symp. on Electrets, Paris, 1994, 428–433.
- [83] INCULET I. I., CASTLE G. S. P., SLANINA M., DUCA M., *Pseudoelectret filter for micrometer-sized particles in exhaust gases at 210 °C*, IEEE Trans. on Industry Applications, 2002, Vol. 38, No. 1, 64–68.
- [84] JAROSZ-CICHULSKA H., *Polimery syntetyczne*, [w:] Problemy biocybernetyki i inżynierii biomedycznej. Praca zbiorowa pod redakcją M. Nałęcza, t. 4, Biomateriały pod red. H. Kusia, WKŁ, Warszawa 1990, 56–66.
- [85] JAWOREK A., KRUPA A., CZECH T., *Modern electrostatic devices and methods for exhaust gas cleaning: A brief review*, Journal of Electrostatics, 2007, Vol. 65, 133–155.
- [86] JAWORSKI Z., *Badania laboratoryjne i biologiczne różnych rodzajów protez naczyniowych*, Polimery w Med., 1977, t. VII, nr 1, 57–67.
- [87] JEONG S. I., KIM S. H., KIM H. A., *Manufacture of elastic biodegradable PLCL scaffolds for mechano-active vascular tissue engineering*, J. Biomater. Sci. Polymer Edn., 2004, Vol. 15, 645–660.

- [88] JI J. H., BAE G. N., KANG S. H., HWANG J., *Effect of particle loading on the collection performance of an electret cabin air filter for submicron aerosols*, Aerosol Science, 2003, Vol. 34, 1493–1504.
- [89] JODCZYK K. J., DĄBROWSKI A., *Proces wgajania się protez naczyniowych dwustronnie welurowych typu Dallon w tętnicy brzusznej psów*, Polimery w Med., 1987, t. XVII, nr 1–2, 29–42.
- [90] JÓZEFOWICZ M., JÓZEFOWICZ J., *Antithrombogenic polymers*, Pure and Appl. Chem., 1985, Vol. 56, No. 10, 1335–1344.
- [91] JÓZEFOWICZ M., JÓZEFOWICZ J., *Heparin containing and heparin-like materials*, [w:] Polymers in Medicine, Vol.2, Plenum Press, New York 1986.
- [92] KACPRZYK R., ŁOWKIS B., *Elektretowy przetwornik drgań*, Int.Cl.7 H04R 17/00. 181596, Aug. 31, 2001.
- [93] KACPRZYK R., ŁOWKIS B., *High gradient fabrics*, [w:] 11th International Symposium on Electrets. ISE 11. Proceedings, Melbourne, 2002, 302–305.
- [94] KACPRZYK R., ŁOWKIS B., MOTYL E., *Elektretowe właściwości włókien filtracyjnych*, [w:] Pola elektrostatyczne i elektromagnetyczne – nowe materiały i technologie, IV Międzynarodowe Sympozjum EL-TEX 2000, Łódź, 2000, 204–211.
- [95] KACPRZYK R., ŁOWKIS B., BUGAJSKI M., *Ocena czasu życia elektretów foliowych*, [w:] Postępy w elektrotechnologii. III Konferencja naukowa, Szklarska Poręba, 1998, 281–283.
- [96] KACPRZYK R., MIŚTA W., *Back corona in fabrics*, Fibres and Textiles In Eastern Europe, 2006, Vol. 14, No. 5 (59), 35–38.
- [97] KACPRZYK R., MIŚTA W., *The surface potential of perforated dielectric layers*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., October 2006, Vol. 13, No. 5, 986–991.
- [98] KALIŃSKA D., *Metody otrzymywania atrombogenicznych powierzchni*, [w:] Problemy biocybernetyki i inżynierii biomedycznej. Praca zbiorowa pod redakcją M. Nałęcza, t. 4, Biomateriały, pod red. H. Kusia, WKŁ, Warszawa 1990, 151–155.
- [99] KANEHIRA K., BANZAI T., OGINO C., SHIMIZU N., KUBOTA Y., SONEZAKI S., *Properties of TiO₂ – polyacrylic acid dispersions with potential for molecular recognition*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008, Vol. 64, 10–15.
- [100] KASJANIENKO W. W., i in., *New textile polymer prosthesis of polymer compositions*, Polymers in Medicine, 1987, Vol. 17, No. 1–2, 43–55.
- [101] KELLER J. M., VYAS K. D., DUBEY R. K., DATT S. C., *Charge storage and transport behavior of pure and anthracene doped poly methyl methacrylate (PMMA) foils*, [w:] 8th Intern. Symp.on Electrets, Paris, 1994, 494–499.
- [102] KĘDZIA J., *Zagrożenia izolacji transformatorów energetycznych wywołane elektryzacją statyczną*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej, Opole, 1999.
- [103] KINLEY C. E., MARBLE A. E., *Compliance: A continuing problem with vascular grafts.*, J. Cardiovasc. Surg., 1980, No. 21, 163–170.
- [104] KIRBY B. J., HASSELBRINK E. F. J., *Zeta Potential of Microfluidic Substrates: 1. Theory, experimental techniques, and Effects on Separations*, Electrophoresis, 2004, Vol. 25, 187–202.
- [105] KISIEL A., ŁOWKIS B., *Rola parametrów technologicznych w procesie otrzymywania elektretowych włókien filtracyjnych*, Przegląd Elektrotechniczny, 2004, t. 2, nr 1, 114–116.
- [106] KISIEL A., ŁOWKIS B., *The influence of manufacturing process on electret fabrics structure. Wpływ procesu technologicznego na strukturę włókien elektretowych*, [w:] II International Conference on Advances in Processing, Testing and Applications of Dielectric Materials. APTADM'2004, Wrocław, 2004, 276–281.
- [107] KISIEL A., ŁOWKIS B., *Wpływ warunków elektryzacji na czas życia elektretowych włókien polipropylenowych*, Przegląd Elektrotechniczny, 2004, t. 2, nr 1, 117–119.
- [108] KISIEL A., ŁOWKIS B., PARADOWSKA A., *Wpływ procesu elektryzacji na właściwości filtracyjne włókien polimerowych*, Przegląd Elektrotechniczny, 2002, t. 78, nr 10, 159–162.

- [109] KISIEL A., ŁOWKIS B., PARADOWSKA A., *Wybrane właściwości elektrostatyczne włókien polipropylenowych*, [w:] *Postępy w elektrotechnologii*, V Konferencja naukowa, Jamrozowa Polana, 2003, 117–120.
- [110] KISIEL A., ŁOWKIS B., SOZAŃSKI T., *Wpływ parametrów procesu technologicznego na elektrostatyczne właściwości włókien filtracyjnych*, [w:] *Postępy w elektrotechnologii*, V Konferencja naukowa, Jamrozowa Polana, 2003, 121–127.
- [111] KOCHERVINSKIY V. V., KUZMINA N. N., SOKOLOVA I. M., *Stability of PTFE electrets in dependence on material structure*, [w:] 7th Intern. Symp. on Electrets, Berlin, 1991, 117–122.
- [112] KOCHWA S., LITWAK R. S., ROSENFELD R. E., LEONARD E. F., *Blood elements at foreing surfaces: A biochemical approach to the study of the adsorption of plasma proteins*, Ann N. Y. Acad. Sci., 1977, No. 283, 37–49.
- [113] KRESSMANN R., SESSLER G. M., GUNTHER P., *Space-charge electrets*, IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, 1996, Vol. 3, No. 5, 607–623.
- [114] KRUCIŃSKA I., *The influence of technological parameters on the filtration efficiency of electret needled non-woven fabrics*, Journal of Electrostatics, 2002, Vol. 56, 143–153.
- [115] KUŚ H., *In vitro testing of biocompatibility of biomedical polymers – 28 years experience*, Polymers in Medicine, 1988, Vol. 18, No. 3, 110–112.
- [116] KUŚ H., GÓRA G., *Materiały i wyroby biomedyczne*, Polimery w Med., 1979, r. 11, nr 1, 19–30.
- [117] KWETKUS B. A., *Particle precharging and fabric filtration –experimental results of a corona precharger*, Journal of Electrostatics, 1997, Vol. 40–41, 657–662.
- [118] LANG S. B., *Laser intensitity modulation method /LIMM/: Experimental techniques, theory and solution of the integral equation*, Ferroelectrics, 1991, Vol. 118, 343–361.
- [119] LANG S. B., DAS-GUPTA D. K., *A new technique for determination of the spatial distribution of polarization in polymer electrets*, Ferroelectrics, 1984, Vol. 60, 23–36.
- [120] LANG S. B., DAS-GUPTA D. K., *A technique for determining the polarization distribution in thin polymer electrets using periodic heating*, Ferroelectrics, 1981, Vol. 39, 1249–1252.
- [121] LANG S. B., DAS-GUPTA D. K., *Complex polarization distributions in PVDF samples*, Ferroelectrics, 1984, Vol. 55, 151–154.
- [122] LANG S. B., DAS-GUPTA D. K., *Laser intensity modulation method (LIMM): A technique for determination of spatial distributions of polarization and space charge in polymer electrets*, J. Phys. D: Appl. Phys., 1986, Vol. 59, 2151–2160.
- [123] LANG S. B., DAS-GUPTA D. K., *Polarization and space charge distribution in thermally poled polyethylene and a comparison with polyvinylidene fluoride*, IEEE Trans. Elect. Insul., 1986, Vol. EI-21, No. 3, 399–403.
- [124] LANG S. B., QUING-RUI Y., *Spatial distributions of polarization and space charge in thin-substituted lead zirconate titanate ceramics using laser intensity modulation method (LIMM)*, Ferroelectrics, 1987, Vol. 74, 357–368.
- [125] LATOUR M., DONNET G., *Detection of internal field strength in polyethylene by means of ionic dopants*, Journal of Electrostatics, 1979, Vol. 8, 81–87.
- [126] LELAH M. D., COOPER S. L., *Basic concepts in blood materials interaction*. In: *Polyurethanes in medicine*, Boca Raton, CRS Press, 1985.
- [127] LELAH M. D., COOPER S. L., *Ex vivo interaction and surface properties relationships of polyurethanes*, J. Biomed. Mat. Res., 1986, Vol. 20, No. 4, 433–468.
- [128] LELAH M. D., JORDAN C. A., DARISO M. E., LAMBRECHT L. K., COOPER S. L., ALBRECHT R. M., *Morphological changes occuring during thrombo- genesis and embolization on biomaterials in a canine ex-vivo series shunt*, Scanning Electron Microscopy, 1983, Vol. IV, 1983–1984.
- [129] LEPIDI S., GREGO F., VINDIGNI V., *Hyaluronan biodegradable scaffold for small-caliber artery grafting: preliminary results in an animal model*, Eur. J. Vasc. Endovasc. Surg., 2006, Vol. 32, 411–417.

- [130] LEWANDOWSKI R., RUTOWSKI R., STANISZEWSKA – KUŚ J., PIELKA S., ZBOROMIRSKA-WNUKIEWICZ B., *Odczyn tkankowy po implantacji biomateriałów ceramicznych z wprowadzonym na powierzchnię potencjałem elektrokinetycznym zeta*, Polimery w Med., 2004, t. 34, nr 1, 13–25.
- [131] LU T. J., SESSLER G. M., *An experimental study of charge distributions in electron-beam irradiated polypropylene films*, IEEE Trans. Electr. Insul., 1991, Vol. 26, 228–235.
- [132] LYMAN D. J., *Structural order and blood compatibility of polymeric prostheses*, [w:] *Structural order in polymers*, Oxford Pergamon Press, 1981.
- [133] LYMAN D. J., ET.AL. , *The effect of chemical structure and surface properties of synthetic polymers on the coagulation of blood. P.4. The relationship between polymer morphology and protein absorption*, Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs., 1975, Vol. 21, 48–53.
- [134] ŁOWKIS B., *Badanie rozkładu ładunku przestrzennego w foliach polimerowych metodą wirtualnej elektrody*, [w:] *Ładunek przestrzenny w dielektrykach i jego wpływ na ich własności elektryczne*. Sympozjum Ogólnokrajowe '84. Materiały, WSI, Zielona Góra, 1984, 125–131.
- [135] ŁOWKIS B., *Elektrety jako materiały atombogenne*, [w:] *Problemy biocybernetyki i inżynierii biomedycznej*, Praca zbiorowa pod red. Macieja Nałęcza. t. 4. Biomateriały, pod red. Henryka Kusia, WKŁ, Warszawa 1990, 159–164.
- [136] ŁOWKIS B., *Ocena właściwości elektretowych folii polipropylenowej*, [w:] *Postępy w elektrotechnologii*. Materiały konferencyjne, Szklarska Poręba, 1994, 137–142.
- [137] ŁOWKIS B., *Rola ładunku elektrycznego w procesie adhezji elementów morfotycznych krwi*, [w:] *Inżynieria wysokich napięć IW-94*. II Ogólnopolskie sympozjum, Poznań–Kiekrz, 1994, 145–148.
- [138] ŁOWKIS B., *Średnie położenie ładunku elektrycznego w elektretach foliowych*, [w:] *Postępy w elektrotechnologii*. Materiały konferencyjne, Szklarska Poręba, 1994, 131–135.
- [139] ŁOWKIS B., *Techniki pomiarowe przy badaniach elektrostatycznych właściwości folii polimerowych*, Polimery w Med., 1980, t. 10, nr 1, 31–39.
- [140] ŁOWKIS B., *Wpływ biologicznych płynów modelowych na elektrostatyczne właściwości elektretów z dzianych poliestrowych protez powięzi mięśni „Dallop”*, Polimery w Med., 1980, t. 10, nr 3, 135–156.
- [141] ŁOWKIS B., *Wpływ efektu elektretowego na atombogenność folii polietylenowej*, [w:] *ELSTAT '85*. Trzecia Konferencja Elektrostatyki. Materiały konferencyjne. Wrocław: PWR, Kraków, 1985, 27–31.
- [142] ŁOWKIS B., *Wpływ ładunku elektrycznego na adhezję krwinek płytkowych*, [w:] *I Sympozjum nauk.-techn. nt. Nowoczesne przemysłowe technologie elektrostatyczne*, Białystok, 1986, 126–130.
- [143] ŁOWKIS B., *Wpływ ładunku przestrzennego na atombogenność folii polietylenowej*, [w:] *Ładunek przestrzenny w dielektrykach i jego wpływ na ich własności elektryczne*. Sympozjum Ogólnokrajowe '84. Materiały, WSI Zielona Góra, 1984, 117–124.
- [144] ŁOWKIS B., *Wpływ płynów modelowych na elektrostatyczne właściwości elektretów z folii poliestrowej*, Polimery w Med., 1980, Vol. 10, No. 1, 41–52.
- [145] ŁOWKIS B., MOTYL E., *Electret properties of polypropylene fabrics*, Journal of Electrostatics, 2001, Vol. 51/52, 232–238.
- [146] ŁOWKIS B., MOTYL E., *Elektryczne własności elektretowych wkładek mikrofonowych elektryzowanych wiązką elektronów*, [w:] *Technologia elektronowa*. I Konferencja naukowa. ELTE-80. 24–27 września 1980, Prace Naukowe Instytutu Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej nr 24, Konferencje nr 4, Wrocław–Karpacz, 1980, 134–136.
- [147] ŁOWKIS B., MOTYL E., *Investigation of the organic electrets lifetime*, Materials Science, 1981, Vol. 7, No. 2/3, 251–255.
- [148] ŁOWKIS B., MOTYL E., *Microphonic membranes forming with the liquid method*, Materials Science, 1990, Vol. 16, No. 1–3, 261–265.

- [149] ŁOWKIS B., MOTYL E., *Ocena wpływu czynników środowiskowych na elektrostatyczne właściwości włókien polipropylenowych*, Przegląd Elektrotechniczny, 2006, t. 4, nr 1, 148–151.
- [150] ŁOWKIS B., RAUBUĆ Z., *Cieczowa metoda formowania elektretów*, Polimery w Med., 1983, t. 13, nr 3/4, 161–172.
- [151] ŁOWKIS B., ROSIAK D., *Wykorzystanie efektu elektretowego w procesie przygotowania atrombogenicznych protez naczyniowych*, [w:] Inżynieria wysokich napięć IW-96. III Ogólnopolskie sympozjum, Poznań–Kiekrz, 1996, 99–104.
- [152] ŁOWKIS B., SZYMONOWICZ M., *An assessment of athrombogenic properties of electret polyethylene film*, Polimery w Med., 1998, t. 1/2, 3–15.
- [153] ŁOWKIS B., SZYMONOWICZ M., *Does the liquid method of electret forming influence the adhesion of blood platelets?*, Polimery w Med., 1995, Vol. 25, No. 1/2, 3–13.
- [154] ŁOWKIS B., SZYMONOWICZ M., *Effect of electric charge on the adhesion of human blood platelets*, Polimery w Med., 1993, Vol. 23, No. 3/4, 21–30.
- [155] ŁOWKIS B., SZYMONOWICZ M., *Effect of the electret-blood contact time on the adhesion of human blood platelets*, Polimery w Med., 1993, Vol. 23, No. 3/4, 21–30.
- [156] ŁOWKIS B., SZYMONOWICZ M., *Influence of distribution of density of surface charge on adhesion of human blood platelets*, Polimery w Med., 1994, Vol. 24, No. 1/2, 21–29.
- [157] ŁOWKIS B., SZYMONOWICZ M., *Wpływ ładunku elektrycznego na atrombogenność folii z polichloru winylu*, Polimery w Med., 1983, t. 13, nr 3/4, 151–160.
- [158] ŁOWKIS B., SZYMONOWICZ M., *Wpływ ładunku elektrycznego na wyniki badań tromboelastograficznych krwi ludzkiej*, Polimery w Med., 1981, t. 11, nr 3/4, 191–202.
- [159] ŁOWKIS B., SZYMONOWICZ M., RUTKOWSKI J., *An investigation into vascular prosthesis modified with an electron beam. Badanie poliestrowych protez naczyniowych modyfikowanych wiązką elektronów*, Polimery w Med., 1997, t. 27, nr 3/4, 19–26.
- [160] ŁOWKIS B., ZBOROMIRSKA-WNUKIEWICZ B., GRYZŁO K., *Wpływ ładunku elektrycznego na potencjał elektryczny na granicy faz: proteza naczyń krwionośnych–krew*, Przegląd Elektrotechniczny, 2008, t. 84, nr 10, 108–111.
- [161] ŁUKASIEWICZ A., DREWA T., MOLSKI S., *Postępy w inżynierii naczyń krwionośnych*, Pol. Merk. Lek., 2007, t. XXIII, nr 138, 439–442.
- [162] MAENO T., FUTAMI T., KUSHIBE H., TAKADA T., *Measurement and simulation of the spatial charge distribution in electron-beam irradiated polymers*, J. Appl. Phys., 1989, Vol. 65, 1147–1151.
- [163] MAENO T., FUTAMI T., KUSHIBE H., TAKADA T., COOKE M. C., *Measurement of spatial charge distribution in thick dielectrics using the pulsed electroacoustic method*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., 1988, Vol. 23, No. 3, 433–439.
- [164] MAHAJAN S. M., SUDARSHAN T. S., *Measurement of space charge field in transformer oil using its Kerr effect*, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., 1994, Vol. 1, 63–70.
- [165] MARCINIAK J., *Biomateriały*, Politechnika Śląska, Gliwice 2002.
- [166] MATSUMOTO H., HASEGAWA T., FUSE K., YAMANO M., SAIGUSA M., *A new vascular prosthesis for small caliber artery*, Surg., 1973, Vol. 74, 519–523.
- [167] MATSUURA S., TAKAMATSU T., *Electret state in blendmers of polypropylene, PP grafted with maleic anhydride and polycarbonate*, [w:] IX International Symposium of Electrets, Shanghai, 1996, 487–492.
- [168] MEJBAUM-KATZENGLERBOGEN W., MOCHNACKA I., *Kurs praktyczny z biochemi*, PWN, Warszawa 1969.
- [169] MEKISHEV G. A., YOVICHEVA T. A., GENTCHEVA E. A., NEDEV S. R., *Study of electrets stored at pressures lower than atmospheric*, Journal of Electrostatics, 2005, No. 63, 1009–1015.

- [170] MILLINGTON H. L., DAVIS J., EDMARK K. W., *The search for correlation between electrokinetic phenomena and blood thrombus formation on implant materials*, J. Biomed. Mater. Res., 1968, Vol. 2, 51–79.
- [171] MOPSIK F. I., DE REGGI A. S., *Numerical evaluation of the dielectric polarization distribution from thermal pulse data*, J. Appl. Phys., 1982, Vol. 53, 4333–4339.
- [172] MORENO R. A., GROSS B., *Measurement of charge buildup and decay, surface charge density, and charging currents of corona – charged polymer foil electrets*, J. Appl. Phys., 1976, Vol. 47, 3397–3402.
- [173] MOSHKIN A. A., MOSHKINA S. A., *Electrical filters made of polymer materials*, Journal of Electrostatics, 1997, Vol. 40&41, 681–685.
- [174] MOTYL E., *Ładunek przestrzenny w dielektrykach statycznych. Analiza metod pomiarowych. Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii PWr. Seria: Monografie*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000.
- [175] MOTYL E., *Pressure methods of space charge measurement in dielectrics*, Journal of Electrostatics, 1997, Vol. 40–41, 469–476.
- [176] MOTYL E., ŁOWKIS B., *Comparison of the electret properties of different microphonic membranes*, Materials Science, 1990, Vol. 16, No. 1–3, 255–259.
- [177] MOTYL E., ŁOWKIS B., *Effect of air humidity on charge decay and lifetime of PP electret nonwovens*, Fibres Text. East. Eur., 2006, Vol. 14, No. 5, 39–42.
- [178] MOTYL E., ŁOWKIS B., RUCKI E., *Badania zaniku ładunku we włókninach elektretowych metodą termicznie stymulowanego napięcia zastępczego*, [w:] *Pola elektrostatyczne i elektromagnetyczne – nowe materiały i technologie*. EL-TEX 2004. VI Międzynarodowe sympozjum, Łódź, 2004, 39–46.
- [179] MOTYL E., ŁOWKIS B., RUCKI E., *Właściwości dielektryczne domieszkowanej ceramiki kondensatorowej*, Przegląd Elektrotechniczny, 2008, 1984, nr 10, 181–184.
- [180] MOYER E. S., STEVENS G. A., *“Worst Case” aerosol testing parameters: II. Efficiency dependence of commercial respirator filters on humidity pretreatment*, American Industrial Hygiene Association Journal, 1989, Vol. 50, 265–270.
- [181] MURPHY P., LACROIX A., MERCKANT S., BERMHARD W., *Persistent polarization in polymers and blood compatibility*, J. Macromol. Sci.-Chem., 1970, Vol. A4/3/, 564–580.
- [182] NAITO Y., YASUHARU I., SHIN’OKA T., *Successful clinical application of tissueengineered graft for extracardiac Fontan operation*, J. Thorac. Cardiovasc. Surg., 2003, Vol. 125, 419–420.
- [183] NAŁĘCZ M., *Problemy biocybernetyki i inżynierii biomedycznej*, t. 4, Biomateriały, pod red. H.Kusia, WKŁ, Warszawa 1990.
- [184] NIFUKU M., KISIEL A., HAJOS G., KOGURE N., KANAOKA C., SATO S., ASADA S., *A study to develop environmentally acceptable electret filter*, [w:] *X International Symposium on Electrets*, Delphi, 1999, 739–742.
- [185] OKANO T., AOYAGI T., KATAOKA K., ABE K., SAKURAI Y., SHIMADA M., SHINOHARA I., *Hydrophilic-hydrophobic microdomain surfaces having an ability to suppress platelet aggregation and their in vitro antithrombogenicity*, J. Biomed. Mat. Res., 1986, Vol. 20, 919–927.
- [186] OKANO T., URUNO M., SUGIYAMA N., SHIMADA M., SHINOHARA I., KATAOKA K., SAKURAI Y., *Suppression of platelet activity on microdomain surfaces of 2-hydroxyethyl methacrylate – polyether block copolymers*, J. Biomed. Mater. Res., 1986, Vol. 20, No. 7, 1035–1054.
- [187] ONO R., NAKAZAWA M., ODA T., *Charge storage in corona-charged polypropylene films analyzed by LIPP and TSC methods*, IEEE Trans. Ind. Appl., 2004, Vol. 40, 1482–1487.
- [188] PARK J., *Biomaterials science and engineering*, Plenum Press, New York 1984.
- [189] Polska Norma, PN/EN 143 – Sprzęt ochrony układu oddechowego FILTRY.
- [190] Polska Norma, PN/EN 149 – Sprzęt ochrony układu oddechowego PÓŁMASKI FILTRUJĄCE.

- [191] Polska Norma, PN/EN 87/Z-0201015 – Metoda wyznaczania wskaźnika filtracji przy użyciu cząstek chlorku sodu.
- [192] REEDYK C. W., PERLMAN M. M., *The measurement of surface charge*, J. Electrochem. Soc., 1968, Vol. 115, 45–49.
- [193] REICHLE F. A., STEWART G. J., ESSA N., *A transmission and scanning electron microscopis study of luminal surfaces in Dacron and autogenous vein by-passes in man and dog*, Surgery, 1973, Vol. 74, 945–960.
- [194] ROMAY F. J., LIU B. Y. H., CHAE S.J., *Experimental study of electrostatic capture mechanisms in commercial electret filters*, Aerosol Science and Technology, 1998, Vol. 28, No. 3, 224–234.
- [195] SAE-LIM W., TANTHAPANICHAKOON W., KANAOKA C., *Correlation for the efficiency enhancement factor of a single electret fiber*, Aerosol Science, 2006, Vol. 37, 228–240.
- [196] SALZMAN E. W., *Nonthrombogenic surfaces: Critical review*, Blood, 1971, No. 38, 509–523.
- [197] SALZMAN E. W., LINDON J., BRIER D., MERRIL E. W., *Surface-induced platelet adhesion, aggregation, and release*, Ann. N.Y. Acad. Sci., 1977, No. 283, 114–127.
- [198] SARKAR S., SALACINSKI H. J., HAMILTON G., SEIFALIAN A. M., *The mechanical properties of infrainguinal vascular bypass grafts: their role in influencing patency*, Eur. J. Vasc. Endovasc. Surg., 2006, Vol. 31, 627–636.
- [199] SAUVAGE L. R., BERGER K. E., MANSFIELD P. B., WOOD S. J., SMITH J. C., OVERTON J. B., *Future directions in the development of arterial prostheses for small and medium caliber arteries*, Surg. Clin. North Am., 1974, Vol. 54, 213–228.
- [200] SAWYER P. N., STANCZEWSKI B., KIRSCHENBAUM D., *Experiments with nonthrombogenic and thrombogenic collagen in laboratory and clinical use*, Polimery w Med., 1981, Vol. 11, No. 1, 17–24.
- [201] SEGGERN VON H., *Charging dynamics of dielectrics irradiated by low energy electrons*, IEEE Trans. Nuc. Sci., 1985, Vol. NS 4, 1503–1511.
- [202] SEGGERN VON H., *Identification of TSC peaks and surface voltage stability in Teflon-FEP*, J. Appl. Phys., 1979, Vol. 50, No. 4, 2817–2821.
- [203] SEGGERN VON H., *New developments in charging and discharging of polymers*, IEEE Trans. Electr. Insul., 1986, Vol. EI-21, No. 3, 281–288.
- [204] SEGGERN VON H., WEST J. E., KUBLI R. A., *Determination of charge centroids in two-side metallized electrets*, Rev. Sci. Instrum., 1984, Vol. 55, 964–967.
- [205] SESSLER G. M., *Charge dynamics in irradiated polymers*, IEEE Trans. Electr. Insul., 1992, Vol. 27, 961–973.
- [206] SESSLER G. M., *Electrets*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg – New York 1980.
- [207] SESSLER G. M., *Electrets*, Vol. 1, 3rd ed., Laplacian Press, Morgan Hill, CA, 1999.
- [208] SESSLER G. M., *Electrets: recent developments*, Journal of Electrostatics, 2001, No. 51–52, 137–145.
- [209] SESSLER G. M., *Spatial depth and density of charge in electrets*, J. Appl. Phys., 1972, Vol. 43, No. 2, 408–411.
- [210] SESSLER G. M., ALQUIE C., J. L., *Charge distribution in teflon FEP/fluoroethylene propylene/negatively corona-charged to high potentials*, J. Appl. Phys., 1992, Vol. 71, 2280–2284.
- [211] SESSLER G. M., WEST J. E., *Charging of polymer foils with monoenergetic low-energy electron beams*, Appl. Phys. Lett., 1970, No. 17, 507–509.
- [212] SESSLER G. M., WEST J. E., *Electrets formed by low-energy electron injections*, Journal of Electrostatics, 1975, No. 1, 111–123.
- [213] SESSLER G. M., WEST J. E., *Production of high quasipermanent charge densities on polymer foils by application of breakdown fields*, J. Appl. Phys., 1972, Vol. 43, No. 3, 922–926.
- [214] SESSLER G. M., WEST J. E., BERKLEY D. A., MORGENSTERN G., *Determinaltion of spatial distribution of charges in thin dielectrics*, Phys. Rev. Lett., 1977, Vol. 38, No. 7, 368–371.

- [215] SESSLER G. M., WEST J. E., GERHARD G., *High-resolution laser-pulse method for measuring charge distributions in dielectrics*, Physical Rev. Lett., 1982, Vol. 48, No. 8, 563–566.
- [216] SESSLER G. M., WEST J. E., SEGGERN VON H., *Electron beam method for detecting charge distribution in thin polyethyleneterephthalate films*, J. Appl. Phys., 1982, Vol. 53, No. 6, 4320–4327.
- [217] SESSLER G. M., YANG G. M., *Charge dynamics in electron-irradiated polymers*, Braz. J. Phys., 1999, No. 29, 233–240.
- [218] SHARP L. P., *Experiences with negatively charged polurethane - backed velours*, J. Biomed. Mat. Res. Symp., 1971, Vol. 1, 75–81.
- [219] SHENG S. J., HANSON D. M., *Spectroscopic measurement of the space – charge distribution in insulators, semiconductors, and photoconductors*, J. Appl. Phys., 1974, Vol. 45, No. 11, 4954–4956.
- [220] SHIN'OKA T., MATSUMURA G. H. N., *Midterm clinical result of tissue-engineered vascular autografts seeded with autologous bone marrow cells*, J. Thorac. Cardiovasc. Surg., 2005, Vol. 129, 1330–1338.
- [221] SHU-TUNG W., *A collagen-Dacron composite vascular graft for arterial reconstruction*, [w:] *Advance in biomedical polymers*, Plenum Press, 1987.
- [222] SMITH D. E., HAMMON J., ANANE-SEFAH J., RICHARDSON R. S., TRIMBLE C., *Segmental venous replacement: a comparison of biological and synthetic substitutes*, J. Thorac. Cardiovasc. Surg., 1975, No. 69, 589–598.
- [223] SOLSKI L., *Badania doświadczalne protez Gore-Tex. Przegląd literatury*, Polimery w Med., 1985, t. 15, nr 3–4, 67–77.
- [224] SONNTAG H., *Koloidy*, PWN, Warszawa 1982.
- [225] SOYER T., LEMPINEN M., COOPER P., NORTON L., EISEMAN B., *A new venous prosthesis*, Surgery, 1972, Vol. 72, 864–872.
- [226] SQUIRES T. M., BAZANT M. Z., *Induced-charge electro-osmosis*, J. of Fluid Mechanics, 2004, Vol. 209, 217–252.
- [227] SRINIVASAN S., SAWYER P. H., *Correlation of the surface charge characteristics of polymers with their antithrombogenic characteristics*, J. Macromol. Sci-Chem., 1970, Vol. A4/3/, 545–560.
- [228] STENHOUSE J. I. T., TROTTIER R., *The loading of fibrous filters with submicron particles*, J. Aerosol Sci., 1991, Vol. 22, 774–780.
- [229] STUPP S. J., KAUFMAN J. W., CARR S. H., *Interaction between segmented polyurethane surfaces and the plasma protein fibrinogen*, J. Biomed. Mat. Res., 1977, Vol. 11, 237–250.
- [230] SWARTZ D. D., RUSSELL J. A., ANDREADIS S. T., *Engineering of fibrin-based functional and implantable small-diameter vessels*, Am. J. Physiol. Heart. Circ. Physiol., 2005, Vol. 3, 1451–1460.
- [231] SZUMAKOW W. I., CZEPUROW A. K., KOZŁOW W. K., KOZAKOWA T. J., *Adhezja trombocytów na polimernych materiałach s elektretnymi swojstwami*, Polimery w Med., 1975, t. 5, nr 3, 247–252.
- [232] SZYMONOWICZ M., ŁOWKIS B., *In vitro testing method of polymers candidate destined for contact with blood*, Polimery w Med., 1990, t. 20, nr 1–4, 43–55.
- [233] SZYMONOWICZ M., ŁOWKIS B., *Wpływ efektu elektretowego na atrombogenność folii polimerowych*, [w:] *Problemy biocybernetyki i inżynierii biomedycznej*. Praca zbiorowa pod red. Macieja Nałęcz. t. 4, Biomateriały, pod red. H. Kusia, WKŁ, Warszawa 1990, 164–168.
- [234] TAKADA T., MAENO T., KUSHIBE H., *An electric stress-pulse technique for the measurement of charges in a plastic plate irradiated by an electron beam*, IEEE Trans. Electr. Insul., 1987, Vol. 22, No. 4, 497–501.
- [235] TANAKA A., MAEDA M., TAKADA T., *Observation of charge behaviour in organic photoconductor using pressure-wave propagation method*, IEEE Trans. Electr. Insul., 1992, Vol. 27, No. 3, 440–444.
- [236] TOUREILLE A., REBOUL J. P., *The thermal step technique applied to the study of charge decay in polyethylene thermoelectrets*, 6th Int. Symp. on Electrets, 1988, 23–27.

- [237] TRANQUILLO R. T., GIRTON T. S., BROMBEREK B. A., *Magnetically orientated tissue-equivalent tubes: application to a circumferentially orientated media-equivalent*, Biomaterials, 1996, Vol. 17, 349–357.
- [238] TSAI PETER P., SCHREUDER-GIBSON H., GIBSON P., *Different electrostatic methods for making electret filters*, Journal of Electrostatics, 2002, Vol. 54, No. 4, 333–341.
- [239] TURNHOUT VAN J., ALBERS J. H. M., HOENEVELD W. J., ADAMSE J. W. C., ROSSEN VAN L. M., *Non-woven electret fibre: a new filtering medium of high efficiency*, [w:] Inst. Phys. Conf., Ser., No. 48, 1979, 337–349.
- [240] TURNHOUT VAN J., BACHOVE VAN C., VELDHUIZEN VAN G. J., *Electret fibres for high-efficiency filtration of polluted gases*, Sonderdruck aus Staub- Reinhaltung der Luft, 1976, No. 1, 36–39.
- [241] TURNHOUT VAN J., HOENEVELD W. J., ADAMS J. W. C., ROSSEN VAN M., *Electret filters for high-efficiency and high-flow air cleaning*, IEEE Trans. Ind. Appl., 1981, Vol. IA–17, 240–248.
- [242] TURNHOUT VAN J., ONG P. H., *The investigation of solid dielectrics and methods of their testing*, [w:] Proc. Int. Conf., Wrocław, 1977, 133–140.
- [243] VOORHEES JR. A. B., JARETZKI A., BLAKEMORE A. H., *The use of tubes constructed from Vinyl „N” cloth in bridging arterial defects. A preliminary report*, Ann. Surg., 1952, No. 135, 332–336.
- [244] WALKER D. K., JEFIMIENKO O., *A technique for measuring real volume charges in wax electrets*, [w:] *Electrets, Charge and Transport in Dielectrics*, pod red. M. M. Perlman, Princeton, 1973, 455–461.
- [245] WALSH D. C., KANAOKA C., *Modeling the loading behavior of fibrous filter materials: Part 2 – Electrically active materials*, DRAFT 19/8/98.
- [246] WALSH D. C., STENHOUSE J. I. T., *Parameters affecting the loading behavior and degradation of electrically active filter materials*, Aerosol. Sci. Technol., 1998, Vol. 28, 419–432.
- [247] WALSH D. C., STENHOUSE J. I. T., *The effects of particle size, charge and composition on the loading characteristics of an electrically active fibrous filter material*, J. Aerosol Science, 1997, Vol. 20, No. 2, 307–321.
- [248] WANG C. S., *Electrostatic forces in fibrous filters—a review*, Powder Technology, 2001, Vol. 118, 166–170.
- [249] WANNER H. U., *Effects of Atmospheric Pollution on Human Health*, J. Aerosol Science, 1990, Vol. 21, 389–396.
- [250] WATSON P. K., *The Transport and Trapping of Electrons in Polymers*, IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, 1995, Vol. 5, No. 5, 915–924.
- [251] WEST J. E., SESSLER G. M., *Charge distribution in electron-beam irradiated polymers*, [w:] 7th Intern. Symp. on Electrets, Berlin, 1991, 371–376.
- [252] WUBBENHORST M., HORNSBY J., STACHEN M., DAS-GUPTA D. K., BULIŃSKI A., BARNJI S., *Dielectric Properties and Spatial Distribution of Polarization in Polyethylene Aged under ac Voltage in a Humid Atmosphere*, IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, 1998, Vol. 5, No. 1, 9–15.
- [253] WUKASCH D. C., COOLEY D. A., BENNETT J. G., GONTIJO B., BONGIORNO F. P., *Results of a new Meadox-Cooley double velour dacron graft for arterial reconstruction*, J. Cardiovasc. Surg., 1979, No. 20, 249–256.
- [254] YANG S., LEE G. W. M., *Filtration characteristics of a fibrous filter pretreated with anionic surfactants for monodisperse solid aerosols*, Aerosol Science, 2005, Vol. 36, 419–437.
- [255] YANG G. M., SESSLER G. M., *Charge distribution in electron-beam irradiated Kapton PI and Teflon FEP films*, [w:] 8th Intern. Symp. on Electrets, Paris, 1994, 248–253.

- [256] YANG G. M., SESSLER, M. G., *Radiation-induced conductivity in electron-beam*, IEEE Trans. Electr. Insul., 1992, Vol. 27, 843–848.
- [257] YAO L., DANIEL D., SWARTZ D. D., *Fibrin-based tissue-engineered blood vessels: differential effects of biomaterial and culture parameters on mechanical strength and vascular reactivity*, Tiss. Eng., 2005, Vol. 11, 991–1003.
- [258] YLATALO S. I., HAUTANEN J., *Electrostatic Precipitator Penetration Function for Pulverized Coal Combustion*, Aerosol Science and Technology, 1998, Vol. 29, 17–30.
- [259] YOSHITO I., *Blood compatible polymers*, [w:] *Advances in polymer science*, pod red. K. Dušek, Springer Verlag, Berlin 1984.
- [260] YOVICHEVA T. A., AVRAMOVA I. A., MEKISHEV G. A., MARINOVA T. S., *Corona-charged polypropylene electrets analyzed by XPS*, Journal of Electrostatics, 2007, No. 65, 667–671.
- [261] ZAHN M., HIKITA M., WRIGHT K. A., COOKE C. M., BRENNAN J., *Kerr electro-optic field mapping measurements in electron beam irradiated polymethylmethacrylate*, IEEE Trans. Electr. Insul., 1987, Vol. EI-22, No. 2, 181–185.
- [262] ZBOROMIRSKA-WNUKIEWICZ B., WNUKIEWICZ J., SOKOŁOWSKI A., SMOLA M., *Ocena potencjałów elektrokinetycznych na styku kości, implantu i środowiska zapalnego*, Implantoprotetyka, 2002, Vol. 3, No. 4(9), 12–14.
- [263] ZBOROMIRSKA-WNUKIEWICZ B., SOKOŁOWSKI A., WNUKIEWICZ J., *Potencjał elektrokinetyczny tworzyw bioceramicznych powierzchniowo modyfikowanych przy użyciu silanów*, Ceramics, 2003, Vol. 79, 137–144.
- [264] ZIMNOCH L., GŁOWIŃSKI S., JODCZYK K. J., KURASZ S., ANDRZEJEWSKA A., OSTAPOWICZ J., WITKOWSKI S., *Ultrastruktura nowej błony wewnętrznej poliestrowej protezy aorty*, Polimery w Med., 1982, Vol. 12, 25–38.
- [265] ZIMNOCH L., GŁOWIŃSKI S., KURASZ S., JODCZYK K. J., ANDRZEJEWSKA A., OSTAPOWICZ J., WITKOWSKI S., *Badania ultrastrukturalne i morfologiczne poliestrowych przeszczepów tętnicy głównej*, Pat. Pol., 1985, Vol. 36, 84–97.
- [266] ZMARZŁY D., *Modelowanie elektryzacji strumieniowej*, Studia i monografie, z.179, Politechnika Opolska, Opole 2006.
- [267] ZUWEI M. A., WEI H. E., THOMAS Y. R. S., *Grafting of gelatin on lectrospun poly(ϵ -caprolactone) nanofibers to improve endothelial cell spreading and proliferation and to control cell orientation*, Tiss. Eng., 2005, Vol. 7/8, 1149–1158.

ELECTRET EFFECT IN POLYMER DIELECTRICS AND ITS APPLICABILITY TO MEDICINE AND HEALTH PROTECTION

The monograph presents practical applications of electrets with the charge implanted from an external source, in medicine and health protection. Basic characteristics of the formed electrets, especially an average location of electric charge and space charge distribution are discussed. The isothermal and non-isothermal methods of assessment of the charge lifetime of the electrets are presented. The effect of the manufacturing process parameters, electrization state and environmental conditions on the charge stability of filtration fibers and filtration quality is analyzed. The investigation is illustrated with the microphotographs of the surfaces of the filtration fibers. The structure of an electret condenser transducer characterized by a large area and high sensitivity is presented. A brief explanation is given of a complex role of the electric charge in the processes occurring at the interface of prosthetic material–liquid tissue (blood). The electrokinetic potential was used for characterization of the electrical properties of material surface and interpretation of physical phenomena taking place in the solution. The practical laboratory methods enabling *in vitro* assessment of the materials investigated have been selected. Besides the sign and homogeneity of the surface electric charge also the charge distribution in the bulk was found to play an important part in adhesion of morphotic blood elements. Results obtained, together with the results of additional microscopic examination, showed the new important factors determining the process of blood clotting.

Key words: polymer, dielectrics, electrets, anti-dust filter, electret condenser transducers, electrokinetic potential, atrombogenic surface

SPIS RZECZY

1. Wstęp	4
2. Wytwarzanie i badanie elektretów	13
2.1. Wprowadzenie.....	13
2.2. Elektrety wytwarzane metodą ładowania wiązką niskoenergetycznych elektronów	14
2.3. Badanie przestrzennego rozkładu ładunku w foliach dielektrycznych metodą wirtualnej elektrody	21
3. Elektretowe filtry przeciwpylowe	28
3.1. Wprowadzenie.....	28
3.2. Parametry filtracji.....	30
3.3. Elektrety z włókien polimerowych.....	30
3.4. Elektretowe i filtracyjne właściwości włókien polipropylenowej z ładunkiem implantowanym w procesie produkcji	41
3.5. Rola parametrów procesu technologicznego w procesie otrzymywania elektretowych włókien filtracyjnych.....	48
3.6. Wpływ parametrów elektryzacji na właściwości filtracyjne włókien polimerowych.....	57
3.7. Ocena wpływu czynników środowiskowych na elektrostatyczne właściwości włókien polipropylenowych	69
4. Elektretowe przetworniki drgań	75
5. Biomateriały w kontakcie z krwią.....	83
5.1. Wprowadzenie.....	83
5.2. Aktywacja procesu krzepnięcia	88
5.3. Materiały atrombogenne.....	92
6. Metody otrzymywania atrombogenicznych powierzchni	95
6.1. Wprowadzenie.....	95
6.2. Chemiczna modyfikacja powierzchni.....	95
6.3. Biologiczna modyfikacja powierzchni	96
6.4. Elektryczna modyfikacja powierzchni	98
7. Elektrety jako materiały atrombogenne.....	102
7.1. Wprowadzenie.....	102
7.2. Dobór metod laboratoryjnych do oceny <i>in vitro</i> materiałów	103
7.3. Zachowanie się elektretów w kontakcie z krwią	105
8. Wpływ rozkładu ładunku elektrycznego w objętości próbki na adhezję elementów morfotycznych krwi	115
9. Zjawiska elektrokinetyczne na granicy faz	129
9.1. Budowa elektrycznej warstwy podwójnej	129
9.2. Wpływ czasu pomiaru na potencjał zeta na granicy faz: krew ludzka-elektrolit	136
10. Kierunki badań i rozwoju protez naczyniowych z tworzyw sztucznych.....	138
11. Wykorzystanie efektu elektretowego w procesie przygotowywania atrombogenicznych protez naczyniowych.....	149

	187
11.1. Materiały do badań.....	149
11.2. Jakościowa i ilościowa ocena wpływu ładunku elektrycznego na adhezję elementów morfotycznych krwi	152
11.3. Potencjał elektrokinetyczny na granicy faz: proteza naczyń krwionośnych–krew.....	156
12. Podsumowanie i wnioski	162
Literatura	172
Streszczenie w języku angielskim	185

CONTENTS

1. Introduction	4
2. Manufacturing and testing of electrets	13
2.1. Introduction	13
2.2. Electrets manufactured by the method of charging with a low energetic electron beam	14
2.3. Investigation of space charge distribution in dielectric foils by the virtual electrode method	21
3. Anti-dust electrets filters	28
3.1. Introduction	28
3.2. Filtration parameters	30
3.3. Electrets made of polymeric unwoven fabrics	30
3.4. Electret and filtration properties of polypropylene unwoven fabrics with the charge im- planted in the manufacturing process	41
3.5. The role of manufacturing process parameters in the production of electret filtration fibers	48
3.6. The effect of electrization parameters on the characteristics of polymer filtration fabrics	57
3.7. Assessment of environmental factors on the electrostatic properties of polypropylene fabrics	69
4. Electret condenser transducers	75
5. Biomaterials in contact with blood	83
5.1. Introduction	83
5.2. Activation of the blood clotting process	88
5.3. Atrombogenic materials	92
6. The methods of obtaining atrombogenic surfaces	95
6.1. Introduction	95
6.2. Chemical modification of the surface	95
6.3. Biological modification of the surface	96
6.4. Electrical modification of the surface	98
7. Electrets as atrombogenous materials	102
7.1. Introduction	102
7.2. Selection of laboratory methods for <i>in vitro</i> assessment of the materials	103
7.3. Behavior of electrets in contact with blood	105
8. The effect of electric charge distribution in the bulk sample on the adhesion of morphotic components of blood	115
9. Electrokinetic phenomena at the interface	129
9.1. The structure of electrical bi-layer	129
9.2. The effect of measurement duration on the zeta potential of human blood	136
10. Trends in the investigations and development of vascular prostheses made of plastics	138
11. Using electret effect in the process of preparation of atrombogenic vascular prosthesis	149
11.1. Materials used in the investigations	149
11.2. Qualitative and quantitative assessment of the effect of electric charge on the adhesion of morphotic components of blood	152
11.3. Electrokinetic potential at the interface: prosthesis of blood vessels–blood	156
12. Summary and conclusions	162
Reference	172
Summary	185

PRACE NAUKOWE INSTYTUTU
PODSTAW ELEKTROTECHNIKI I ELEKTROTECHNOLOGII
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
(wydane w latach 2000–2010)

- Nr 35, Monografie nr 13, E. Motyl, *Ładunek przestrzenny w dielektrykach statycznych. Analiza metod pomiarowych i badania*, Wrocław 2000
- Nr 36, Konferencje nr 11, *Napowietrzna izolacja wysokonapięciowa w elektroenergetyce. NIWE 2000*, Wrocław 2000
- Nr 37, Konferencje nr 12, *Postępy w elektrotechnologii. IV Konferencja naukowa*, Wrocław 2000
- Nr 38, Konferencje nr 13, *Postępy w elektrotechnologii. V Konferencja naukowa*, Wrocław 2003
- Nr 39, Konferencje nr 14, *Workshop. Environmental friendly materials and technologies in electrotechnics*, Wrocław 2003
- Nr 40, Konferencje nr 15, *Second international conference on advances in processing, testing and application of dielectric materials*, APTADM 2004, Wrocław 2004
- Nr 41, Monografie nr 14, R. Kacprzyk, *Wybrane zagadnienia badań ładunku i jego zaniku w dielektrykach statycznych*, Wrocław 2004
- Nr 42, Konferencje nr 16, *Workshop. Modelling and elaboration of renewable energy sources and energy storage systems*, Wrocław 2005
- Nr 43, Konferencje nr 17, *Forum of Experts. Centre of Excellence for Materials for Low-energy Consuming Technologies in Electronics MALET*, Wrocław 2006
- Nr 44, Konferencje nr 18, *Postępy w elektrotechnologii. VI Konferencja naukowa*, Wrocław 2006
- Nr 45, Monografie nr 15, Z. Leonowicz, *Parametric methods for time-frequency analysis of electric signals*, Wrocław 2006
- Nr 46, Konferencje nr 19, *Third international conference on advances in processing testing and application of dielectric materials*, APTADM 2007, Wrocław 2007

