

Ewa OLEWNIK-KRUSZKOWSKA ^{a)}, Patrycja KASPERSKA ^{a)}, Krzysztof KOWALSKI ^{a)},
Józef RICHERT ^{b)}, Jolanta KOWALONEK ^{a)}

^{a)} Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

^{b)} Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu

Wpływ promieniowania UV na właściwości powierzchniowe polilaktydu napełnianego grafitem

Streszczenie. Folie o różnym składzie, zawierające polilaktyd jako osnowę polimerową i grafit jako napełniacz (5-50%wag.) zostały wystawione na różny czas działania promieniowania UV (max. 254 nm). Badane materiały poddano analizie powierzchni za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Następnie w celu określenia wpływu promieniowania na właściwości warstwy wierzchniej analizowanych materiałów przeprowadzono badanie kąta zwilżania przed i bezpośrednio po naświetlaniu. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono swobodną energię powierzchniową (SEP) metodą Owensa-Wendta. Otrzymane wartości SEP wskazują iż wprowadzenie napełniacza zmienia właściwości powierzchniowe polimeru, a stopień napełnienia ma istotny wpływ na zmianę kąta zwilżania zarówno przed jak i po różnym czasie naświetlania promieniowaniem UV.

THE EFFECTS OF UV IRRADIATION ON THE SURFACE PROPERTIES OF POLYLACTIDE FILLED WITH GRAPHITE

Summary. Films consisting of polylactide as a polymer matrix and graphite as a nanofiller (5-50%wt) were irradiated with UV (254 nm) for a varied amount of time (50, 100 and 150 hours). The surfaces of the investigated materials were analysed by means of Scanning Electron Microscopy (SEM). Afterwards, in order to determine the effects the UV radiation has on the surface layer properties of the researched composites, contact angle measurements were determined before and just after exposition. Based on the obtained results, the surface free energy (SFE) was calculated using the Owens-Wendt method. The determined SFE values indicate that the introduction of a nanofiller into polymer matrices alters the surface properties of the polymer. It has also been established that the content ratio has a significant influence on the contact angle measurement both before and after varied periods of UV exposure.

1. WSTĘP

Napełniacze wprowadza się do osnowy polimerowej najczęściej w celu poprawy właściwości mechanicznych, niepalności czy barierowości dla pary wodnej, tlenu a także dwutlenku węgla. Do najczęściej stosowanych napełniaczy należą: tlenki metali, szkło, krzemiany warstwowe takie jak montmorylonit czy bentonit, a także napełniacze węglowe, pośród których na uwagę zasługują nanorurki węglowe, włókna węglowe, szungit, sadza czy omawiany w niniejszej pracy grafit [1]. Grafit jest

odmianą alotropową węgla szeroko znaną w przyrodzie. Jego podstawowe właściwości to dobre przewodzenie prądu elektryczny oraz ciepła, ponadto jest on minerałem o metalicznym połysku, tłustym w dotyku, łupliwym i nierozpuszczalnym w wodzie. Na skalę techniczną jest on otrzymywany przez ogrzewanie antracytu. Swoje główne zastosowanie znalazł przy wyrobie elektrod, smarów, tygli ogniotrwałych, farb czy ołówków [2].

Dodatek napełniaczy takich jak grafit nie tylko wpływa na właściwości mechaniczne i termiczne ale również na strukturę powierzch-

ni oraz właściwości powierzchniowe. Jedną z metod służącą do badania zmian struktury powierzchni jest analiza za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Do analizy omawianych materiałów została wykorzystana opcja elektronów wtórnych, które są wytwarzane wskutek oddziaływań pomiędzy wysokoenergetycznymi elektronami wiązki padającej oraz słabo związanymi elektronami z pasma przewodnictwa np. w metalach lub elektronami walencyjnymi np. w izolatorach i półprzewodnikach [3]. Dzięki metodzie elektronów wtórnych, które posiadają na tyle niską energię, że mogą się wydostać tylko z cienkiej, przypowierzchniowej warstwy badanej próbki, możliwa była analiza zmian powierzchni, które warunkują między innymi wartość sił adhezji.

Inną techniką umożliwiającą badanie właściwości powierzchniowych kompozytów polilaktydowych jest analiza kąta zwilżania. Metoda ta pozwala na sprawdzenie nie tylko w jaki sposób wprowadzony napełniacz wpływa na kąt zwilżania danego polimerów, ale również stosowana jest do analizy powierzchni w czasie naświetlania promieniowaniem UV.

Zmiana kąta zwilżania oznacza zmianę wartość swobodnej energii powierzchniowej badanego materiału, która jest miarą właściwości adhezyjnych, opisującą stan równowagi atomów w warstwie powierzchniowej materiałów [4]. W celu obliczenia SEP ciał stałych wykorzystuje się różne metody pośrednie. Do najczęściej wykorzystywanych metod obliczeniowych należą: metoda Fowksa, Owensa-Wendta, Wu, Zismana, Neumanna oraz metoda van Ossa-Gooda. W prezentowanej pracy do określenia SEP wykorzystano metodę Owensa-Wendta, która skupia się na obliczeniu składowej polarnej i dyspersyjnej.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badaniom chropowatości powierzchni oraz analizie kąta zwilżania poddano próbki polilaktydu (L) oraz polilaktydu napełnionego grafitem (G) w ilości od 5 do 50% wag. Skład

poszczególnych materiałów oraz ich nazwy przedstawiono w tabeli 1.

Do analizy powierzchni wykorzystano skaningową mikroskopie elektronową (SEM) z wykorzystaniem mikroskopu firmy LEO Electron Microscopy Ltd, 1430 VP. Analizę mikroskopową wykonano dla wyjściowych materiałów i po 150 godzinach naświetlania. Badano zarówno zmiany powierzchni jak i przekrój próbek.

Tab. 1. Skład badanych materiałów

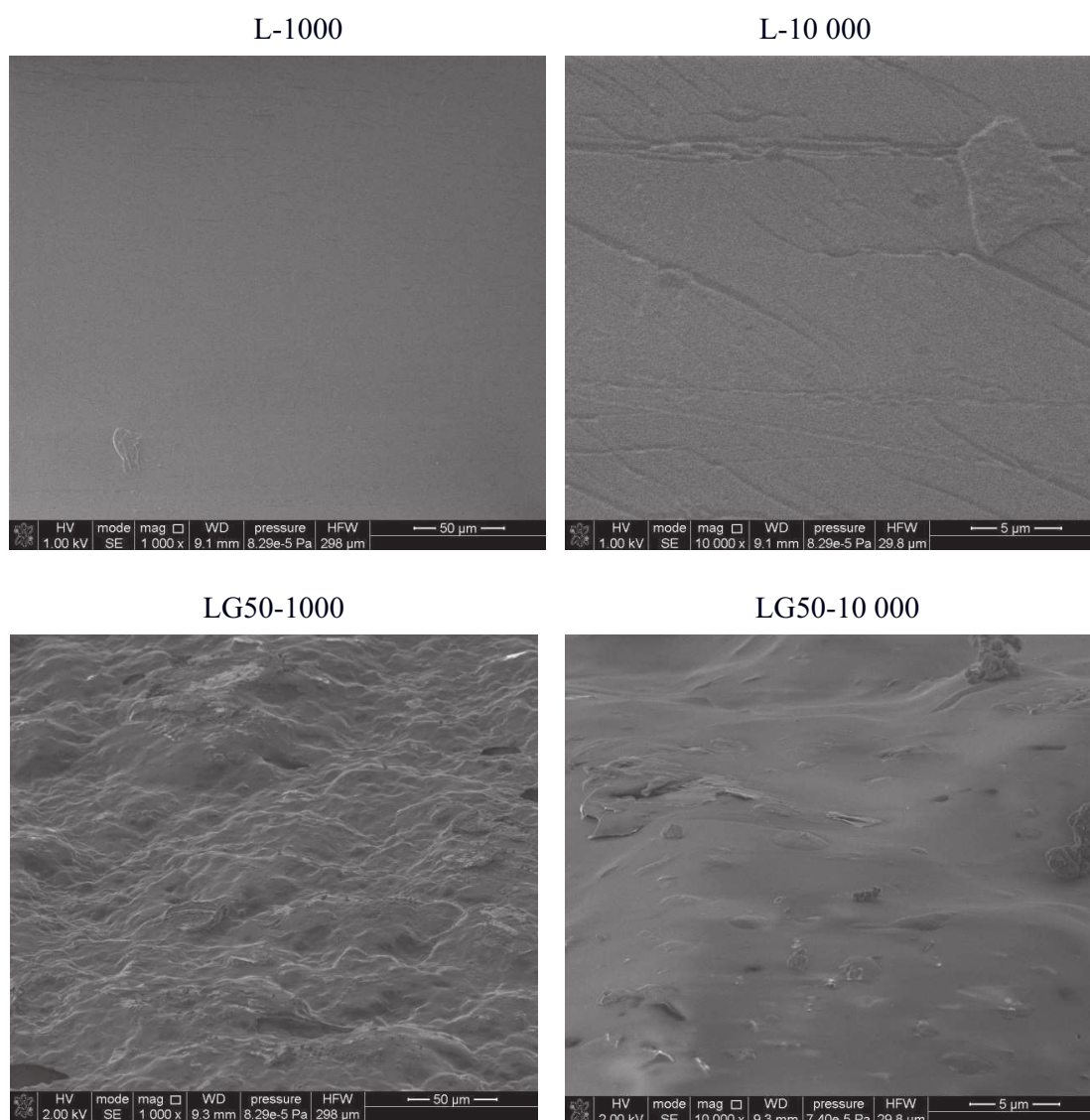
Symbol próbki	Skład badanych próbek (% wag)	
	L	G
L	100	0
LG5	100	5
LG10	100	10
LG20	100	20
LG30	100	30
LG40	100	40
LG50	100	50

Kąt zwilżania polilaktydu i jego kompozytów mierzono za pomocą goniometru G 10/DSA 10 niemieckiej firmy Krüss przed i bezpośrednio po 50, 100 i 150 godzinach naświetlania promieniowaniem UV o długości fali 254 nm. Promieniowanie UV uzyskano wykorzystując niskoprężną rtęciową lampę TUV30W (Philips). Jako ciecze pomiarowe zastosowano wodę i diiodometan.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Na rysunku 1 przedstawiono zdjęcia powierzchni polilaktydu (L) oraz kompozytu o napełnieniu 50%wt (LG50) przy powiększeniu 1000 i 10000 razy przed procesem naświetlania promieniowaniem UV. Wyniki jednoznacznie wskazują na duży wpływ napełniacza na strukturę powierzchni badanych materiałów.

Wprowadzenie grafitu w ilości 50% wt powoduje iż warstwa wierzchnia folii na bazie PLA staje się mocno chropowata w porównaniu do gładkiej folii czystego polilaktydu.



Rys. 1. Zdjęcia SEM polilaktydu oraz kompozytu LG50 przed procesem naświetlania

Ponadto na zdjęciu polilaktydu napełnionego grafitem widoczne są aglomeraty.

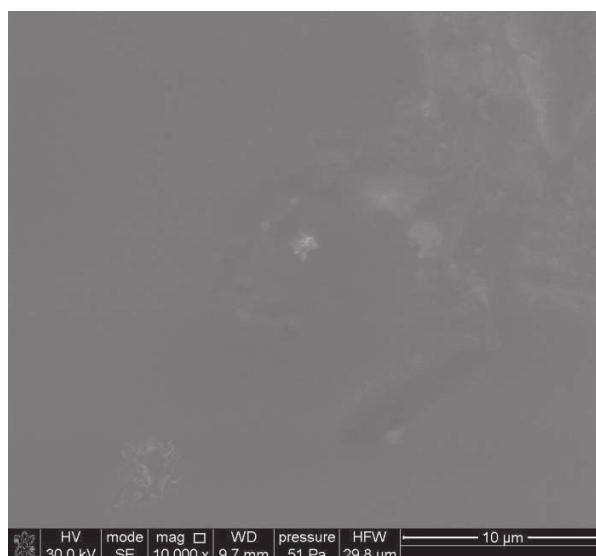
Te same materiały zostały poddane analizie SEM po procesie naświetlania promieniowaniem UV w czasie 150 godzin, a otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 2.

Ponieważ polilaktyd po 150 godzinach ekspozycji na UV stał się lepki nie było możliwości uzyskania wyników dobrej jakości dla czystego PLA, zatem przedstawiono tylko jedno zdjęcie SEM przy powiększeniu 10000 razy. Porównując wyniki uzyskane dla wyjściowego PLA i po 150 godzinach naświetlania nie obserwuje się znaczących zmian. Istotne zmiany

zaszły natomiast w kompozycie polilaktyd-grafit, gdzie naświetlona powierzchnia pękała na drobne kawałki. W celu określenia czy zmiany miały tylko charakter powierzchniowy czy też zaszły w głębszych warstwach kompozytu zostały wykonane zdjęcia SEM przekroju dla próbki LG50 przed i po procesie fotodegradacji (Rys. 3).

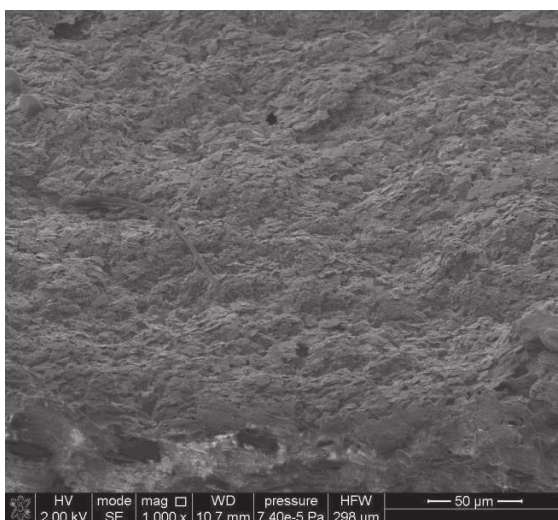
Otrzymane rezultaty wskazują, iż zmiany mają charakter powierzchniowy. W głębszych warstwach materiał został nienaruszony.

Obecność napełniacza wpływa nie tylko na strukturę folii i jej chropowatość ale tym samym decyduje o wartościach kąta zwilżania,

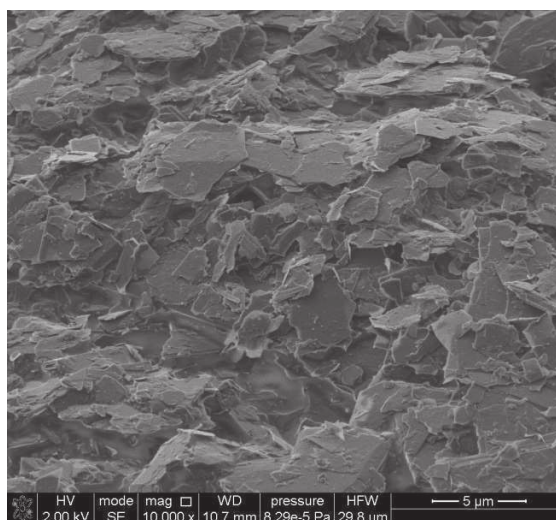


L-150h (10 000)

LG-150h (1000)



LG-150h (10 000)

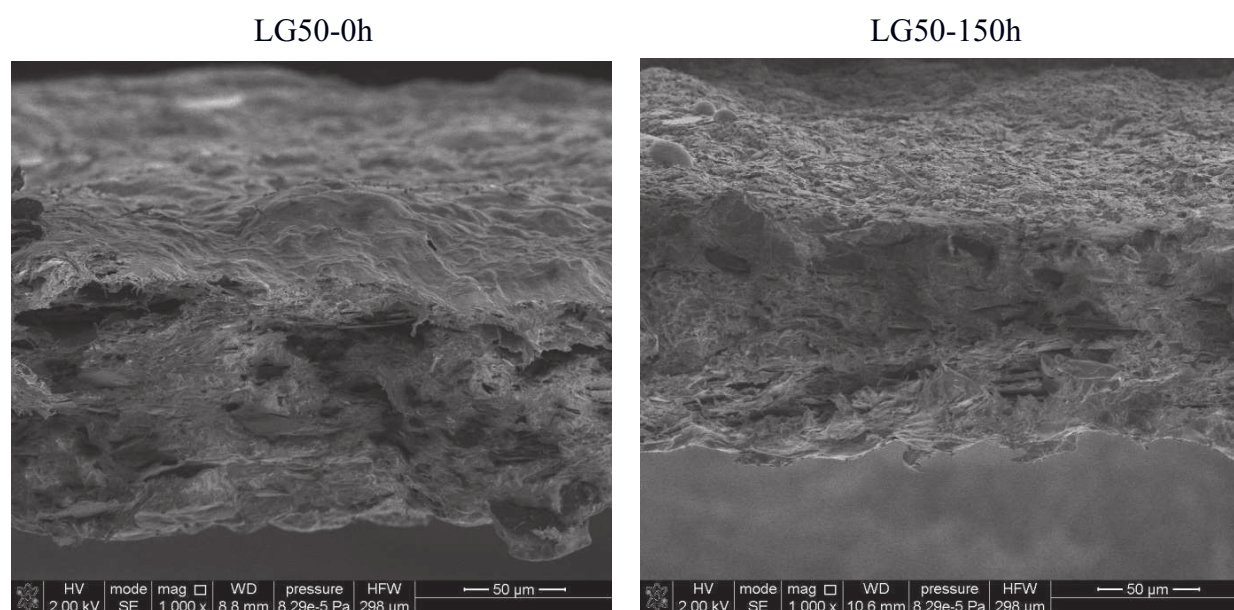


Rys. 2. Zdjęcia SEM polilaktydu oraz kompozytu LG50 po 150 godz. naświetlania UV

zarówno wyjściowych próbek jak i materiałów po naświetlaniu promieniowaniem UV. W tabeli 2 zostały zebrane wartości kąta zwilżania dwóch cieczy – wody i dijdometanu na powierzchni polilaktydu oraz układów polilaktyd-grafit przed oraz bezpośrednio po 50, 100 i 150 godzinach naświetlania promieniowaniem UV o długości fali 254 nm.

Dla wyjściowych materiałów obserwuje się, iż wprowadzenie do osnowy polilaktydowej grafitu powoduje nieznacznie obniżenie kąta zwilżania zarówno dla wody jak i dla dijdometanu (tabela 2) co może świadczyć o obniżeniu hydrofobowości w wyniku wzrostu chropowatości powierzchni kompozytów. Wystawienie badanych materiałów na działanie promieniowania UV spowodowało degradację polilaktydu w stopniu, który uniemożliwił przeprowadzenie analizy kąta zwilżania, natomiast dla polilaktydu z dodatkiem grafitu zmiany wartości kąta zwilżania uzależnione było od zawartości grafitu w osnowie polimerowej oraz do czasu naświetlania. Dla stopnia napełnienia do 10% obserwuje się wzrost kąta

metanu (tabela 2) co może świadczyć o obniżeniu hydrofobowości w wyniku wzrostu chropowatości powierzchni kompozytów. Wystawienie badanych materiałów na działanie promieniowania UV spowodowało degradację polilaktydu w stopniu, który uniemożliwił przeprowadzenie analizy kąta zwilżania, natomiast dla polilaktydu z dodatkiem grafitu zmiany wartości kąta zwilżania uzależnione było od zawartości grafitu w osnowie polimerowej oraz do czasu naświetlania. Dla stopnia napełnienia do 10% obserwuje się wzrost kąta



Rys. 3. Zdjęcia SEM przekroju próbki LG50 przed i po 150 godz. naświetlania UV

zwilżania zarówno dla wody jak i dla diiodometanu po różnym czasie ekspozycji na UV w porównaniu do wyjściowych wartości, pomimo iż w czasie fotodegradacji PLA główne produkty stanowią grupy karbonylowe, hydroksylowe i nadtlenkowe. Kompozyty zawierające 20% grafitu i więcej po różnym czasie naświetlania charakteryzowały się obniżeniem kąta zwilżania dla wody i wzrostem jego wartości dla diiodometanu.

W tabeli 3 zostały przedstawione wartości poszczególnych składowych swobodnej energii powierzchniowej – składowej polarnej i dysper-

syjnej. Po 50 godzinach naświetlania promieniowaniem UV obserwuje się wzrost składowej polarnej dla wszystkich kompozytów przy jednoczesnym obniżeniu składowej dyspersyjnej. Stugodzinna ekspozycja na UV próbek zawierających 5 i 10% grafitu powoduje obniżenie składowej polarnej i wzrost składowej dyspersyjnej, która związana jest z oddziaływaniami Londona, polegającymi na przyciąganiu się przyległych atomów oraz cząsteczek w materii [5]. Dla materiałów zawierających powyżej 20% grafitu zarówno po stu jak i stu pięćdziesięciu godzinach naświetlania UV obserwuje się obniżanie

Tab. 2. Kąt zwilżania dla dwóch cieczy (H_2O i CH_2I_2) na powierzchni polilaktydu i kompozytów PLA-grafit przed i po różnych czasach naświetlania

Próbka	Kąt zwilżania cieczy na powierzchni próbki (°)							
	Przed naświetlaniem		Po 50 h naświetlania		Po 100 h naświetlania		Po 150 h naświetlania	
	H_2O	CH_2I_2	H_2O	CH_2I_2	H_2O	CH_2I_2	H_2O	CH_2I_2
L	78.2	54.8	-	-	-	-	-	-
LG5	71.0	41.8	73.6	67.2	86.6	55.8	74.1	51.1
LG10	71.8	48.0	72.6	60.9	77.2	58.3	74.2	51.0
LG20	76.1	51.5	71.8	60.1	66.4	56.2	68.3	56.1
LG30	78.3	46.8	62.9	54.1	66.2	59.5	72.9	57.7
LG40	78.5	51.6	61.8	53.9	65.9	58.1	73.3	55.7
LG50	77.2	48.9	60.5	53.5	74.9	53.5	71.0	52.6

wartości składowej polarnej i wzrost wartości składowej dyspersyjnej.

Tab. 3. Wartość poszczególnych składowych SEP przed i po procesie naświetlania

Kąt zwilżania cieczy na powierzchni próbki (°)								
Próbka	Przed naświetlaniem		Po 50 h naświetlania		Po 100 h naświetlania		Po 150 h naświetlania	
	γ_s^p	γ_s^d	γ_s^p	γ_s^d	γ_s^p	γ_s^d	γ_s^p	γ_s^d
L	8.4	25.5	-	-	-	-	-	-
LG5	10.0	31.4	14.8	17.1	4.4	26.9	10.0	26.7
LG10	10.8	28.0	13.6	20.6	9.7	23.1	16.8	24.6
LG20	8.9	27.0	13.9	20.9	16.7	22.0	15.7	22.5
LG30	6.8	30.3	18.8	22.5	17.9	20.1	12.4	22.5
LG40	7.6	27.5	19.6	22.4	17.7	20.8	11.6	23.8
LG50	7.5	28.8	20.5	22.4	10.1	25.5	6.4	27.5

Aby zobrazować jak omawiane wartości poszczególnych składowych wpływają na swobodną energię powierzchniową w tabeli 4 zestawiono wartości SEP obliczonej metodą Owensa-Wendta dla badanych kompozytów polilaktydowych przed i po różnym czasie naświetlania promieniowaniem UV. Otrzymane wyniki wskazują na to, iż chropowatość powierzchni ma decydujący wpływ na wartość SEP badanych układów, bowiem pomimo tego że grafit należy do materiałów hydrofobowych rozproszony w osnowie polilaktydowej spowodował wzrost energii powierzchniowej w porównaniu do czystego polilaktydu.

Tab. 4. Swobodna energia powierzchniowa badanych materiałów przed i po ekspozycji na UV obliczona metodą Owensa-Wendta

Próbka	Swobodna Energia Powierzchniowa (mJ/m ²)			
	0 h	50 h	100 h	150 h
L	33.8	-	-	-
LG5	41.3	31.9	31.2	36.8
LG10	38.8	34.1	32.9	41.4
LG20	35.9	34.8	38.7	37.7
LG30	37.1	41.3	38.0	35.0
LG40	35.0	42.0	38.6	35.4
LG50	36.5	42.9	35.6	33.9

Po wystawieniu badanych kompozytów na UV obserwuje się, iż w przypadku większych napełnień (30-50%) początkowo wartość SEP wzrasta aby następnie po 100 godzinach naświetlania zacząć spadać. Ma to prawdopodobnie związek z degradacją polilaktydu, który degraduje szybko i po 50 godzinach działania UV widoczny jest wpływ produktów jego rozkładu na wartość swobodnej energii powierzchniowej, podczas gdy po 100 godzinach naświetlania na powierzchni obecny jest głównie grafit.

4. PODSUMOWANIE

- Wprowadzenie grafitu do osnowy polilaktydowej znacząco wpływa na zmiany struktury zarówno przed jak i podczas ekspozycji na promieniowanie UV.
- Niezależnie od ilości grafitu w kompozycie powoduje on wzrost swobodnej energii powierzchniowej wyjściowych materiałów.
- Obecność grafitu powyżej 20% decyduje o obniżeniu wartości SEP dla kompozytów polilaktydowych po dłuższych czasach ekspozycji na UV.

Bibliografia

- [1] Gołębiewski J.: *Nanokompozyty polimerowe. Struktura, metody wytwarzania i właściwości* Przemysł Chemiczny 2004, nr 83, s. 15-20.
- [2] Oczko K., Dąbrowski L.: *GRAFIT – wytwarzanie, kształtowanie i zastosowanie*. Mechanik 2011, nr 8-9, s.635-645.
- [3] Barbecki A.: *Mikroskopia elektronowa*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2007.
- [4] Żenkiewicz M.: *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*, WNT, Warszawa, 2000.
- [5] Żenkiewicz M.: *Analiza głównych metod badania swobodnej energii powierzchniowej materiałów polimerowych*. Polimery 2007, nr 10, s. 760-766.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/03/D/ST8/04126.