

Katedra Chemii i Fotochemii Polimerów

Właściwości powierzchniowe wybranych układów polimerowych poddanych działaniu promieniowania UV lub plazmy

dr Jolanta Kowalonek Autoreferat

Obszar nauk ścisłych Dziedzina *nauk chemicznych* Dyscyplina naukowa: *chemia*

Toruń 2018

Załącznik nr 2

Spis treści

1.	Dane oso	bowe
2.	Posiadane tytuły i stopnie naukowe	
3.	Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu3	
 4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 20 stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki (Dz. 65, pozycja 595 ze zm.) stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego 4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego 4.2. Publikacje składające się na rozprawę habilitacyjną 		ie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o
		naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki (Dz. U. nr
		zja 595 ze zm.) stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego4
		osiągnięcia naukowego4
	4.3.1.	Wprowadzenie7
	4.3.2.	Cel pracy7
	4.3.3.	Przedstawienie najważniejszych wyników8
		4.3.3.1. Właściwości powierzchniowe jonomerów
		4.3.3.2. Właściwości powierzchniowe mieszanin polimerowych14
		4.3.3.3. Właściwości powierzchniowe poli(alkoholu winylowego) z dodatkiem
		chlorku żelaza (III)
	4.3.4.	Podsumowanie i najważniejsze osiągnięcia rozprawy31
	4.3.5.	Plany badawcze
	4.3.6.	Literatura
5.	Wskaźnik	i dokonań naukowych35

1. Dane osobowe

Jolanta Emilia Kowalonek

- 2. Posiadane tytuły i stopnie naukowe
 - 2003 doktor nauk chemicznych w zakresie chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, tytuł rozprawy doktorskiej: "Przemiany fotochemiczne w poli(tlenku etylenu), poli(chlorku winylu) i ich mieszaninach oraz wpływ soli metali na te procesy".

Promotor: prof. dr hab. Halina Kaczmarek

- 1995 magister chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, tytuł pracy: "Wpływ zmiataczy na proces radiolizy 1-chloropentanu".
 Promotor: prof. dr hab. Wojciech Szymański
- 3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu
 - 2006 do chwili obecnej adiunkt, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii i Fotochemii Polimerów
 - 1995 2006 asystent, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Ogólnej (od 2007 Katedra Chemii i Fotochemii Polimerów)

- Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, pozycja 595 ze zm.) stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego
 - 4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Właściwości powierzchniowe wybranych układów polimerowych poddanych działaniu promieniowania UV lub plazmy

4.2. Publikacje składające się na rozprawę habilitacyjną

H1. K. Suchocka-Gałaś, **J. Kowalonek***, *The surface properties of ionomers based on styrene – co – acrylic acid copolymers*, Surf. Sci. 600 (2006) 1134-1139.

IF - 1,880; MNiSzW - 24

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu i przeprowadzeniu badań, na interpretacji i opisaniu uzyskanych wyników oraz na przygotowaniu publikacji. Mój udział szacuję na **60%**.

H2. J. Kowalonek*, K. Suchocka-Gałaś, Surface properties of ionomers based on styrene – b – acrylic acid copolymers obtained by copolymerization in emulsion, Appl. Surf. Sci. 255(2009) 9159-9165.

IF - 1,616; MNiSzW - 20

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu i przeprowadzeniu badań, na interpretacji i opisaniu uzyskanych wyników oraz na przygotowaniu publikacji. Mój udział szacuję na **60%**.

H3. J. Kowalonek, H. Kaczmarek*, *Studies of pectin/polyvinylpyrrolidone blends exposed to ultraviolet radiation*, Eur. Polym. J. 46 (2010) 345-353.

IF - 2,518; MNiSzW - 32

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, przeprowadzeniu badań, interpretacji i opisaniu uzyskanych wyników oraz na przygotowaniu publikacji.

Mój udział szacuję na 90%.

H4. J. Kowalonek*, The Influence of UV-Irradiation or Plasma on Ionomer Surface, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 590 (2014) 11-16.
IF - 0,493; MNiSzW - 15 Mój udział wynosi 100%.

H5. J. Kowalonek*, H. Kaczmarek, E. Mikuła, *Studies of plasma treated styrene-based ionomers*, Polimery 60 (2015) 232-233.

IF - 0,718; MNiSzW - 15

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, interpretacji i opisaniu uzyskanych wyników oraz na przygotowaniu publikacji. Mój udział szacuję na **60%**.

H6. J. Kowalonek, I. Vuković-Kwiatkowska, D. Moszyński, H. Kaczmarek*, *Surface properties of poly(lactic acid)/polyacrylate semi-interpenetrating networks - Effect of UVC radiation*, Polym. Degrad. Stab. 131 (2016) 71-81.

IF - 3,386; MNiSzW - 35

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opisaniu wyników otrzymanych z pomiarów kąta zwilżania i AFM oraz na przygotowaniu publikacji. Mój udział szacuję na **50%**.

H7. J. Kowalonek*, *Surface studies of poly(vinyl chloride)/poly(methyl methacrylate) blends*, Polym. Degrad. Stab. 133 (2016) 367-377.

IF - 3,386, MNiSzW - 35

Mój udział wynosi 100%.

H8. J. Kowalonek*, *Surface and thermal behavior of chitosan/poly(ethylene oxide) blends*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 640 (2016) 78-89.

IF - 0,571; MNiSzW - 15 Mój udział wynosi **100%**.

H9. J. Kowalonek*, *Studies of chitosan/pectin complexes exposed to UV radiation*, Int. J. Biol. Macromol. 103 (2017) 515-524.

IF - 3,909; MNiSzW - 35

Mój udział wynosi 100%.

H10. J. Kowalonek*, Surface and thermal properties of UV-irradiated chitosan/poly(ethylene oxide) blends, J. Photochem. Photobiol., A 348 (2017) 209-218.

IF - 2,891; MNiSzW - 25

Mój udział wynosi 100%.

Czasopismo indeksowane przez Web of Science i Scopus:

H11. J. Kowalonek, H. Kaczmarek*, D. Bajer, *Surface Properties of Poly(vinyl alcohol)* with Iron(III) Chloride Before and After UV–irradiation, Macromol. Symp. 295 (2010) 114-118.

IF - 0; MNiSzW - 20

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przygotowaniu próbek, przeprowadzeniu badań, na interpretacji i opisaniu uzyskanych wyników oraz na przygotowaniu publikacji. Mój udział szacuję na **90%**.

* autor do korespondencji

 Σ IF = 21,368; Σ MNiSzW = 271

4.3. Przedstawienie celu naukowego publikacji i omówienie najważniejszych wyników

4.3.1. Wprowadzenie

Promieniowanie UV i plazma niskotemperaturowa powodują zmiany struktury i morfologii materiałów polimerowych głównie w cienkiej warstwie wierzchniej, nie wywołując zmian właściwości takich materiałów w masie. Głębokość modyfikowania za pomocą promieniowania UV sięga kilku mikrometrów, natomiast plazma powoduje zmiany w warstwie wierzchniej o grubości kilku nanometrów [1-4]. Z tego względu metody badań warstwy wierzchniej są najbardziej odpowiednie do oceny zmian spowodowanych wyżej wymienionymi czynnikami. W przypadku bardzo cienkich filmów polimerowych skutki działania promieniowania występują w znacznej części tych próbek.

Promieniowanie z zakresu UV jak i plazma niskotemperaturowa mogą być stosowane do sterylizacji pomieszczeń, określonych powierzchni, narzędzi i materiałów medycznych, opakowań do produktów spożywczych i kosmetycznych oraz leków [5-7]. Oprócz zamierzonych skutków działania tych czynników, czyli niszczenia wszystkich form mikroorganizmów, w materiale polimerowym może dochodzić do różnego rodzaju przemian fotochemicznych, jak utlenianie (reakcje prowadzące do wbudowania atomów tlenu do łańcuchów polimerowych) czy degradacja (reakcje pękania łańcuchów makrocząsteczek), które pogarszają właściwości użytkowe przedmiotów polimerowych [8]. W materiale polimerowym może również zachodzić sieciowanie prowadzące do utworzenia sieci w wyniku rekombinacji makrorodników i powstawania nowych wiązań kowalencyjnych, co wpływa na polepszenie właściwości mechanicznych i odporności na substancje chemiczne. Procesy fotodegradacji utleniającej ograniczone są głębokością wnikania promieniowania UV i dyfuzją tlenu do wnętrza polimeru [8].

Z drugiej strony, promieniowanie UV lub plazma niskotemperaturowa przyczyniają się do zwiększenia wartości swobodnej energii powierzchniowej polimerów w wyniku fotoutleniania oraz do zwiększenia chropowatości powierzchni polimerów w wyniku trawienia warstwy wierzchniej, co jest pożądane, ponieważ poprawia się adhezja modyfikowanych układów do innych materiałów, takich jak farby, kleje lub metale [1].

4.3.2. Cel pracy

Ogólnym celem rozprawy habilitacyjnej było zbadanie wpływu promieniowania UV lub plazmy niskotemperaturowej na właściwości powierzchniowe jonomerów styrenowych, poli(alkoholu winylowego) w obecności chlorku żelaza (III), oraz wybranych mieszanin polimerowych. Do realizacji tego celu wykorzystałam metody badawcze dostarczające informacji głównie z warstwy wierzchniej materiałów, takie jak Fourierowska spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (ATR-FTIR), pomiary kąta zwilżania, mikroskopia sił atomowych (AFM) i rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS).

Ogólny cel osiągnięcia realizowałam poprzez następujące zadania badawcze:

- charakterystyka warstwy wierzchniej kopolimerów styrenu z kwasem akrylowym o różnym składzie ilościowym poli(kwasu akrylowego) i otrzymanych z nich jonomerów zawierających różną ilość akrylanu litu, sodu, potasu lub cezu oraz zbadanie wpływu promieniowania UV na te układy,
- analiza właściwości powierzchniowych jonomerów i kopolimerów styrenu z kwasem akrylowym otrzymanych różnymi metodami; w wyniku kopolimeryzacji w masie lub w emulsji,
- zbadanie wpływu plazmy niskotemperaturowej na hydrofilowość i morfologię powierzchni jonomerów styrenowych,
- porównanie trwałości zmian powstałych w wyniku działania plazmy ze zmianami po napromienianiu UV na przykładzie jonomerów styrenowych o różnej zawartości akrylanu sodu,
- charakterystyka warstwy wierzchniej wybranych mieszanin polimerowych: poli(kwas mlekowy)/poli(dipentaerytrytol pentaakrylanu), poli(chlorek winylu)/poli(metakrylan metylu), chitozan/poli(tlenek etylenu), pektyna/poli(N-winylopirolidon), chitozan/pektyna,
- badanie odporności mieszanin polimerowych na promieniowanie UV jako czynnika sterylizującego,
- zaproponowanie mechanizmu przemian fotochemicznych w mieszaninach polimerowych,
- ocena zmian hydrofilowości i morfologii powierzchni filmów z poli(alkoholu winylowego) z dodatkiem różnej ilości chlorku żelaza (III) po napromienianiu UV.

4.3.3. Przedstawienie najważniejszych wyników

4.3.3.1. Właściwości powierzchniowe jonomerów

Badania wpływu promieniowania UV lub plazmy niskotemperaturowej wytwarzanej w powietrzu na właściwości powierzchniowe polimerów rozpoczęłam od jonomerów, a otrzymane wyniki przedstawiłam w pracach **H1, H2, H4 i H5**. Obiektem moich badań były jonomery otrzymane z kopolimerów styrenu (S) i kwasu akrylowego (AA) metodą kopolimeryzacji w masie lub emulsji. Kopolimery te, o różnej zawartości merów kwasu akrylowego (ok. 3 - 15 %mol), zostały następnie zobojętnione wodorotlenkiem litu, sodu, potasu lub cezu (Rys.1).



 $X = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Cs^+$

Rys. 1. Wzór strukturalny kopolimeru poli(styren-co-kwas akrylowy) (P(S-co-AA)) i jonomeru zawierającego jony Li⁺, *Na*⁺, *K*⁺, *Cs*⁺ [*H2*].

Budowę jonomerów można przedstawić za pomocą modelu multipletowoklasterowego opracowanego przez Eisenberga [9-11]. Model ten zakłada występowanie agregatów jonowych zwanych multipletami, w których znajduje się po kilka ciasno upakowanych par jonowych. Wokół multipletów pozostają łańcuchy węglowodorowe, które mają zmniejszoną ruchliwość w porównaniu do reszty matrycy polimerowej. Taka budowa jonomerów występuje przy małej zawartości grup jonowych. Gdy zawartość grup jonowych w jonomerach zwiększa się, na skutek zmniejszania się odległości między multipletami i nakładania się obszarów o zmniejszonej ruchliwości, wtedy powstają większe agregaty zwane klasterami, które zachowują się jak odrębna faza [9-11].

Jonomery mają wiele różnych zastosowań, np. jako opakowania do żywności i wyrobów kosmetycznych, opakowania specjalnego przeznaczenia, modyfikatory udarności i właściwości reologicznych tworzyw, powłoki piłek golfowych [11].

W literaturze można znaleźć tylko kilka prac, w których zaprezentowano wyniki pomiarów kąta zwilżania wodą powierzchni różnych jonomerów modyfikowanych plazmą lub plazmą z implantacją jonów PSII (Plasma Source Ion Implantation) [12-15]. Ze względu na brak informacji o wpływie promieniowania UV na jonomery styrenowe podjęłam się przeprowadzenia takich badań. Dodatkowo dysponując plazmotronem postanowiłam zbadać zmiany właściwości powierzchniowych jonomerów styrenowych wywołane działaniem plazmy niskotemperaturowej w celu porównania z wynikami literaturowymi.

Badane jonomery uzyskane były z kopolimerów otrzymanych metodą kopolimeryzacji w masie lub emulsji. Kopolimery otrzymane w masie były kopolimerami statystycznymi, a otrzymane w emulsji miały budowę statystyczno – blokową [16]. W związku z czym należało spodziewać się wpływu sposobu otrzymywania próbek na ich właściwości powierzchniowe. Oceniałam również wpływ ilości grup jonowych oraz rodzaju kationu w jonomerach na właściwości powierzchniowe i na zmiany wywołane promieniowaniem UV lub plazmą wykorzystując do tego celu pomiary kąta zwilżania i obliczanie swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych oraz spektroskopię w podczerwieni (ATR-FTIR).

Jonomery, otrzymane z kopolimerów styrenu z kwasem akrylowym metodą kopolimeryzacji w masie, zawierały 5,16 lub 11,67 % mol akrylanu litu, sodu, potasu lub cezu. Wpływ zawartości grup jonowych na właściwości powierzchniowe analizowałam dla jonomerów styrenowych zawierających 3,85 - 14,05 % mol akrylanu cezu. Powierzchnie jonomerów z mniejszą zawartością grup jonowych były bardziej hydrofobowe w porównaniu do powierzchni jonomerów z większą ilością takich grup. Można to wytłumaczyć tym, że gdy zawartość grup jonowych w jonomerach była mała, tworzyły się multiplety, które znajdowały się głównie wewnątrz próbki, ale gdy ilość grup jonowych zwiększa się, niektóre mniejsze hydrofilowe grupy jonowe lub pary jonowe mogły znajdować się na powierzchni, przyczyniając się do zwiększenia polarności próbek. Hydrofilowość jonomerów o tej samej zawartości soli była podobna niezależnie od rodzaju kationu, z wyjątkiem jonomeru zawierającego akrylan litu, którego hydrofilowość powierzchni była zbliżona do hydrofilowości powierzchni wyjściowego kopolimeru **[H1]**. Odmienne zachowanie tego jonomeru mogło wynikać z kowalencyjnego charakteru wiązania między kationem litu i anionem karboksylanowym, co wykazały badania w dalekiej podczerwieni [17, 18].

Promieniowanie UV przyczyniło się do zwiększenia hydrofilowości powierzchni próbek z powodu obecności nowych produktów zawierających polarne grupy, takie jak hydroksylowe, wodoronadtlenkowe, karbonylowe, itp., które powstały w procesie fotoutleniania **[H1]**.

Reakcje fotochemiczne przebiegają wg mechanizmu wolnorodnikowego i można wyróżnić kilka etapów. W początkowym etapie padające promieniowanie jest absorbowane przez grupy chromoforowe, obecne w polimerze lub będące nieregularnościami łańcucha polimerowego, które ulegają wzbudzeniu, a następnie mogą tworzyć się z nich makrorodniki. Reakcje fotochemiczne mogą również być inicjowane przez pozostałości fotoinicjatora. Powstałe w pierwszym etapie makrorodniki mogą reagować z tlenem atmosferycznym, co prowadzi do powstania w warstwie wierzchniej produktów z grupami funkcyjnymi, które

zwiększają polarność powierzchni próbek. W końcowym etapie makrorodniki łączą się ze sobą i powstają nieaktywne produkty [8, 19].

Stwierdziłam, że badane jonomery były bardziej odporne na działanie promieniowania UV niż kopolimery, z których zostały otrzymane. W porównaniu do polistyrenu, zachowanie jonomerów zależało głównie od zawartości grup jonowych. Można jednak zauważyć, że jonomery z większą ilością grup jonowych ulegały wydajniej fotoutlenianiu niż jonomery z mniejszą ilością grup jonowych, co było bardziej widoczne po 4h napromieniania. Spośród jonomerów zawierających akrylany sodu, potasu lub cezu szczególną podatnością na tworzenie grup polarnych podczas napromieniania wyróżniał się jonomer styrenowy zawierający akrylan sodu **[H1]**.

Fotoutlenianie monitorowałam również metodą spektrofotometryczną ATR-FTIR. W widmach w podczerwieni napromienionych próbek widoczne były nowe pasma absorpcyjne w zakresach: 3200-3600 cm⁻¹ pochodzące od drgań rozciągających wiązań O-H, OO-H; 1600-1800 cm⁻¹ przypisane drganiom rozciągającym wiązania podwójnego w grupie karbonylowej C=O; 1000-1400 cm⁻¹ przyporządkowane drganiom wiązania C-O [20, 21]. Absorbancja tych pasm zwiększała się znacznie z wydłużeniem czasu napromieniania, co świadczyło o zwiększającej się ilości różnych produktów zawierających tlen **[H1]**.

Badane jonomery, na bazie kopolimerów styrenu z kwasem akrylowym otrzymane przez kopolimeryzację w emulsji, zawierały 3,7 %mol akrylanu litu, sodu, potasu lub cezu. Wpływ ilości grup jonowych na właściwości powierzchniowe analizowałam dla jonomerów z różną zawartością akrylanu cezu lub sodu (3,7 - 14,6 %mol) **[H2, H4]**.

Badania wykazały, że hydrofilowość powierzchni badanych jonomerów zwiększała się, wraz ze zwiększającą się w nich zawartością soli [H2, H4]. Podobną zależność obserwowałam w przypadku jonomerów otrzymanych z kopolimerów uzyskanych w masie [H1]. Chociaż w tej grupie jonomerów największą hydrofobowością wyróżniały się próbki zawierające 9,7 %mol akrylanu sodu lub cezu, co świadczyło o tym, że występujące w nich agregaty jonowe znajdowały się wewnątrz próbki [H2, H4]. Badania SAXS (małokątowe rozpraszanie promieni rentgenowskich) wykazały obecność tylko klasterów o dużych rozmiarach w jonomerze zawierającym 9,7 %mol akrylanu cezu [22].

Porównując wpływ rodzaju kationu na polarność powierzchni jonomerów styrenowych, dla grupy próbek zawierających 3,7 %mol jonów litowców, stwierdziłam, że hydrofilowość ich powierzchni była podobna, z wyjątkiem jonomeru zawierającego akrylan cezu, którego powierzchnia charakteryzowała się nieznacznie większą polarnością, co mogło być związane z dużym promieniem kationów cezu [23]. Kationy te zajmowały większy

obszar na powierzchni wchodząc w skład pojedynczych par jonowych lub mniejszych agregatów, przyczyniając się do większej polarności powierzchni tego jonomeru **[H2]**.

Po napromienianiu UV, hydrofilowość próbek zwiększyła się z powodu obecności fotoproduktów zawierających grupy polarne, np. hydroksylowe, wodoronadtlenkowe, karbonylowe, itp. **[H2, H4]**. Stwierdziłam, że badane kopolimery emulsyjne i otrzymane z nich jonomery, były bardziej podatne na fotoutlenianie niż polistyren po krótszym czasie napromieniania (do 3h). Jonomery z mniejszą ilością grup jonowych (3,7 lub 5,3 % mol) były bardziej odporne na napromienianie UV niż wyjściowe kopolimery, a z większą zawartością grup jonowych (9,7 i 14,7 % mol) - mniej odporne. Przyczyną takiego zachowania kopolimerów i jonomerów mogły być dodatkowe grupy chromoforowe zdolne do absorpcji promieniowania i inicjowania przemian fotochemicznych. Ponadto w procesie kopolimeryzacji w produkcie mogły również powstać defekty strukturalne, które były miejscami inicjowania reakcji fotochemicznych. W porównaniu do kopolimerów, jonomery były układami o bardziej uporządkowanej i zwartej strukturze, co mogło przyczyniać się do większej ich fotostabilności, lecz duża zawartość akrylanów w jonomerach sprzyjała ich fotoutlenianiu **[H2, H4]**.

Zachowanie się jonomerów zawierających 3,7 % mol różnych kationów litowców, w początkowym etapie napromieniania (do 2h) było podobne i nie zależało od rodzaju wprowadzonego kationu. Natomiast po dłuższym napromienianiu, jonomery zawierające kationy litu i sodu okazały się być bardziej podatne na fotoutlenianie **[H2]**.

Zmiany w napromienianych filmach jonomerów powstałych z kopolimerów styrenu z kwasem akrylowym uzyskanych w kopolimeryzacji emulsyjnej analizowałam również za pomocą spektroskopii w podczerwieni (ATR-FTIR). Otrzymane widma w podczerwieni napromienianych jonomerów były podobne do widm jonomerów styrenowych otrzymanych z kopolimerów powstałych przez kopolimeryzację w masie **[H2, H4]**.

W kolejnym etapie badań analizowałam wpływ plazmy niskotemperaturowej wytwarzanej w atmosferze powietrza na właściwości powierzchniowe jonomerów styrenowych otrzymanych z kopolimerów styrenu z kwasem akrylowym metodą kopolimeryzacji w masie lub emulsji **[H4, H5]**.

Działanie plazmą na filmy polimerowe przyczyniło się do znacznego zwiększenia hydrofilowości powierzchni badanych próbek, w wyniku pojawienia się grup polarnych powstałych w reakcjach utleniania makrocząsteczek oraz na skutek wyłonienia się grup polarnych z wnętrza jonomerów [14, 15, **H4, H5**]. Jednak powstałe w warstwie wierzchniej zmiany nie były trwałe, niezależnie od tego, czy były to polimery jonowe, czy niejonowe. Z

czasem starzenia polarność powierzchni zmniejszała się, co było wynikiem reorientacji i migracji grup polarnych w głąb próbki **[H4, H5]**. Dzieje się tak, ponieważ obszar międzyfazowy polimer-powietrze dąży do minimalizacji energii. Próbki po modyfikacji cechowały się dużymi wartościami swobodnej energii powierzchniowej, a znajdowały się w otoczeniu o małej wartości swobodnej energii powierzchniowej, stąd zmiana położenia grup polarnych i zmniejszenie hydrofilowości powierzchni filmów polimerowych [1, 24-26].

Efektywność procesu starzenia zależała głównie od rodzaju kationu obecnego w jonomerach. Oddziaływania w multipletach między mniejszymi kationami (litu, sodu) a anionami karboksylanowymi z łańcuchów polimerowych są silniejsze niż oddziaływania między większymi kationami (potasu, cezu) a anionami [10], dlatego struktura jonomerów z małymi jonami jest sztywniejsza i z tego powodu zmiana położenia grup polarnych mogła zachodzić trudniej w jonomerach zawierających mniejsze kationy **[H5]**.

W widmach ATR-FTIR próbek po działaniu plazmą nie pojawiły się nowe pasma absorpcyjne świadczące o obecności grup zawierających tlen, jak również nie było innych widocznych zmian wskazujących na modyfikacje strukturalne w warstwie wierzchniej badanych układów **[H4, H5]**.

Plazma nie spowodowała także większych zmian w morfologii powierzchni polistyrenu, kopolimeru styrenu z kwasem akrylowym i jonomeru zawierającego akrylan litu, natomiast w przypadku pozostałych jonomerów zawierających akrylan sodu, potasu lub cezu na powierzchniach widoczna była większa ilość drobnych obiektów, prawdopodobnie produktów utleniania makrocząsteczek. Również wartości parametrów chropowatości nie zmieniły się znacząco po działaniu plazmą **[H5]**.

Ponieważ plazma spowodowała nietrwałe modyfikacje w warstwie wierzchniej próbek, sprawdziłam trwałość zmian wywołanych promieniowaniem UV na przykładzie jonomerów styrenowych z różną zawartością akrylanu sodu **[H4]**. Stwierdziłam, że zmiany spowodowane promieniowaniem UV były nieodwracalne, a nawet zachodziły wtórne reakcje fotoutleniania na skutek reakcji tlenu atmosferycznego z rodnikami uwięzionymi w pułapkach lub na skutek powstawania mikropęknięć, które ułatwiały dostęp tlenu do wnętrza próbki. Zmiany spowodowane promieniowaniem UV występowały w głębszych warstwach próbek w porównaniu do zmian wywołanych plazmą, co zwiększało prawdopodobieństwo ich trwałości **[H4]**.

4.3.3.2. Właściwości powierzchniowe mieszanin polimerowych

Fotodegradacja mieszanin polimerowych zależy od fotostabilności poszczególnych składników mieszaniny, składu mieszaniny, oddziaływań między różnymi indywiduami w czasie degradacji i powstającymi produktami reakcji fotochemicznych w degradującej mieszaninie, od morfologii powierzchni [27, 28]. Dlatego trudno jest przewidzieć kierunek zmian w napromienianych mieszaninach na podstawie znanych zachowań indywidualnych polimerów wchodzących w skład danego układu, ponieważ polimery w mieszaninie mogą działać na siebie stabilizująco, destabilizująco lub procesy zachodzące w mieszaninie mogą być sumą tych procesów zachodzących w polimerach oddzielnie. O wzajemnym wpływie składników mieszaniny można przekonać się jedynie na drodze doświadczalnej.

Poli(kwas mlekowy)/poli(dipentaerytrytol pentaakrylanu)

Poli(kwas mlekowy) (PLA) jest biodegradowalnym polimerem stosowanym do wyrobu opakowań do żywności i napojów, folii, butelek, naczyń jednorazowych, opakowań kosmetyków [29]. Jednak folie z PLA posiadają wady, takie jak kruchość, słabe właściwości barierowe i małą odporność na promieniowanie UV. Braki te można zniwelować przeprowadzając w matrycy PLA fotopolimeryzację wielofunkcyjnego monomeru dipentaerytrytolu pentaakrylanu (DPEPA) (Rys. 2) [30, 31]. Taki układ PLA/poliDPEPA charakteryzował się mniejszą krystalicznością i lepszymi właściwościami barierowymi [30-32], a odporność na promieniowanie UV należało sprawdzić przeprowadzając badania wpływu UV na właściwości powierzchniowe nowych układów o charakterze częściowo przenikających się sieci polimerowych (*semi*-IPNs). PLA został zmieszany z monomerem dipentaerytrytolem pentaakrylanu (DPEPA) w stosunku wagowym 1:1 i 9:1, po czym uzyskane filmy napromieniono lampą UV (polichromatyczną) w celu polimeryzacji DPEPA [H6].



Rys.2. Wzory strukturalne poli(kwasu mlekowego) (PLA) (a) i poliDPEPA (b) [H6].

Załącznik nr 2

Pomiary kąta zwilżania i obliczona na ich podstawie swobodna energia powierzchniowa i jej składowe wykazały, że polarność filmu poliDPEPA była podobna do polarności filmów PLA/poliDPEPA (1:1) i (9:1) *semi*-IPNs i większa niż polarność powierzchni PLA, co świadczyło o dominującej obecności poliDPEPA w warstwie wierzchniej *semi*-IPNs. Również analiza XPS wykazała, że w układach PLA/poliDPEPA w warstwie wierzchniej dominował poliDPEPA, o czym świadczył podobny stosunek atomowy C:O w *semi*-IPNs i poliDPEPA oraz podobny procentowy udział pików syntetycznych C(1)-C(4) otrzymanych po rozkładzie piku C 1s (wyznaczone pola powierzchni pod pikami syntetycznymi odpowiadają udziałom atomów węgla wchodzącym w skład różnych grup funkcyjnych) **[H6]**.

Badania AFM wyjściowych filmów polimerów i *semi*-IPNs wykazały, że powierzchnie próbek przed napromienianiem były gładkie, oprócz powierzchni próbki PLA/poliDPEPA (1:1), która wyróżniała się pofałdowaną strukturą. Wartości parametrów chropowatości R_a i R_q badanych próbek były małe. Najmniejszymi wartościami R_a i R_q charakteryzowały się PLA i poliDPEPA, a nieco większymi - próbki PLA/poliDPEPA, zwłaszcza układ o składzie 1:1 odznaczał się większymi wartościami tych parametrów, co jest charakterystyczne dla układów niemieszalnych **[H6]**.

W wyniku napromieniania polarność filmów PLA i PLA/poliDPEPA (1:1) zmniejszała się, a w przypadku poliDPEPA i układu PLA/poliDPEPA (9:1) zmiany hydrofilowości były nieregularne. Większa polarność filmów świadczyła o powstaniu fotoproduktów zawierających grupy polarne, natomiast mniejsza polarność mogła wskazywać na tworzenie się małocząsteczkowych lotnych produktów fotodegradacji utleniającej, które opuszczały układ. Zmiany hydrofilowości były większe dla PLA, który okazał się być mniej odporny na napromienianie UV niż poliDPEPA i układ PLA/poliDPEPA (9:1) [**H6**].

Badania XPS składowych sygnału C 1s oraz O 1s dostarczyły wyników świadczących o procesach fotodegradacji utleniającej w filmie PLA. W przypadku pozostałych próbek, prawie nie było różnic w widmach XPS przed i po napromienianiu, co świadczyło o stabilności poliDPEPA i mieszanin PLA/poliDPEPA [**H6**].

Na obrazach AFM próbek widoczne były zmiany morfologiczne, większe w PLA i PLA/poliDPEPA *semi*-IPNs, a mniejsze w poliDPEPA, co mogło być związane z dużym stopniem usieciowania tej próbki. Powierzchnie próbek po napromienianiu stały się bardziej chropowate i cechowały je nieco większe wartości parametrów chropowatości R_a i R_q, co było wynikiem trawienia i reakcji fotochemicznych **[H6]**.

Obserwowane niewielkie zmiany wartości parametrów chropowatości i składu chemicznego próbek przed i po napromienianiu wskazywały na udział procesów fizycznych w modyfikowaniu powierzchni próbek. Tymi procesami mogły być zmiany konformacji makrocząsteczek i kurczenie się próbek wskutek procesów relaksacyjnych podczas napromieniania UV **[H6]**.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowałam mechanizm fotodegradacji utleniającej PLA/poliDPEPA *semi*-IPNs wykorzystując do tego celu wiedzę na temat reakcji przebiegających w wyjściowych polimerach poddanych napromienianiu osobno. Obydwa polimery mają w swojej strukturze grupy karbonylowe, zdolne do absorbcji promieniowania UV, które mogą ulegać reakcjom Norrisha typu I lub II, charakterystycznym dla tych grup. Również pozostałości fotoinicjatora czy nieprzereagowane wiązania podwójne monomeru mogą zapoczątkować reakcje fotodegradacji **[H6]**.

PoliDPEPA był w dużym stopniu usieciowany i dlatego przypadkowe reakcje pękania łańcucha nie wpływały na ciężar cząsteczkowy tego polimeru, ze względu na to, że w reakcjach terminacji makrorodniki łączyły się i ponownie powstawały struktury usieciowane, o czym świadczyła duża ilość żelu w napromienianych próbkach [30]. Reakcje sieciowania są typowymi reakcjami poliakrylanów, do których zalicza się poliDPEPA, i również powodem ich fotostabilności [8].

Główne reakcje fotochemiczne w PLA to degradacja, utlenianie i transestryfikacja, które powodują pogorszenie właściwości mechanicznych i fizyko-chemicznych tego polimeru [33-36].

W mieszaninach PLA/poliDPEPA, oprócz reakcji charakterystycznych dla PLA i poliDPEPA, zachodziły dodatkowo reakcje rodników i makrorodników z różnych polimerów między sobą i między powstającymi produktami degradacji, co prowadziło do powstania produktów degradacji znacznie bardziej urozmaiconych w mieszaninach PLA/poliDPEPA niż w wyjściowych polimerach. PLA brał udział w reakcja sieciowania w mieszaninach, nietypowych dla tego polimeru, o czym świadczyła duża ilość żelu, przekraczająca zawartość poliDPEPA w mieszaninach [30]. Reakcje transestryfikacji PLA powadziły do powstania innych produktów w mieszaninach PLA/poliDPEPA niż w PLA osobno [**H6**].

PLA/poliDPEPA *semi*-IPNs charakteryzowały się większą odpornością na promieniowanie UV niż PLA, co z punktu widzenia wykorzystania takich materiałów do produkcji opakowań do żywności, leków czy kosmetyków jest korzystne, ponieważ promieniowanie UV użyte do sterylizacji nie spowoduje zniszczenia materiału. Ponadto

mieszaniny z większą zawartością PLA były biodegradowalne, co jest korzystne z punktu widzenia ochrony środowiska **[H6]**.

Poli(chlorek winylu)/poli(metakrylan metylu)

Poli(chlorek winylu) (PVC) i poli(metakrylan metylu) (PMMA) są często badane ze względu na liczne zastosowania przemysłowe i w życiu codziennym. Również właściwości mieszanin tych polimerów były tematem wielu prac [37-43]. Moim zadaniem była analiza wpływu promieniowania UV na mieszaniny otrzymane z tych polimerów.

Badania spektroskopowe w podczerwieni (ATR-FTIR) i kąta zwilżania otrzymanych mieszanin PVC z PMMA wykazały, że ich warstwy wierzchnie wzbogacone były w komponent bardziej polarny, czyli PMMA. Niewielkie przesunięcia pasm absorpcyjnych w widmach w podczerwieni w układach z 20 i 40% zawartością PMMA wskazywały na słabe oddziaływania między składnikami w tych mieszaninach w warstwie wierzchniej. Możliwe interakcje mogły wystąpić między atomem tlenu z grupy karbonylowej PMMA i atomem wodoru z grupy H-C-Cl PVC lub między atomem węgla z grupy karbonylowej PMMA i atomem chloru PVC [H7].

Obrazy AFM przedstawiały płaskie i gładkie powierzchnie filmów wyjściowych polimerów i mieszanin zawierających 20 i 40% PMMA, natomiast filmy pozostałych mieszanin charakteryzowały się bardziej pofałdowanymi powierzchniami, co odzwierciedlały wartości parametrów R_a i R_q. W układach z mniejszą zawartością PMMA wartości R_a i R_q były małe, co wskazywało na homogeniczność tych mieszanin i częściową mieszalność składników. Natomiast układy z większa zawartością PMMA wyróżniały się większymi wartościami R_a i R_q, co jest typowe dla układów niemieszalnych **[H7]**.

Po napromienianiu UV filmów badanych próbek, w widmach w podczerwieni wyjściowych polimerów i ich mieszanin pojawiło się nowe pasmo absorpcyjne w zakresie 3050-3650 cm⁻¹, przypisane drganiom rozciągającym wiązań O-H/OO-H. W widmie w podczerwieni PVC widoczne było pasmo w zakresie 1500-1800 cm⁻¹, z maksimum przy 1722 cm⁻¹, 1765 cm⁻¹ i ramieniem przy 1629 cm⁻¹. Pierwsze maksimum odpowiada drganiom wiązania C=O w ketonach, aldehydach, estrach, kwasach karboksylowych itp., drugie maksimum – drganiom wiązania C=O w chlorkach kwasowych, natomiast za absorpcję przy 1629 cm⁻¹ odpowiadają wiązania podwójne obecne w powstających strukturach polienowych i na końcach łańcuchów. W widmach PMMA i mieszanin PVC/PMMA, pasmo karbonylowe z maksimum przy 1725 cm⁻¹ występowało przed napromienianiem, a po napromienianiu próbek uległo ono poszerzeniu i zwiększyła się absorbancja na skutek utworzenia

Załącznik nr 2

różnorodnych nowych produktów zawierających grupy karbonylowe. Widoczne były ramiona tego pasma przy 1640 cm⁻¹ i 1785 cm⁻¹; pierwsze odpowiada drganiom wiązań podwójnych (w strukturach polienowych, na końcach łańcuchów, i/lub w monomerze), a drugie drganiom wiązania C=O w chlorkach kwasowych (z PVC) i γ-laktonach (z PMMA) [20, 21, 44-49]. Zmiany widoczne w widmach ATR-FTIR próbek po napromienianiu dowodziły, że w warstwie wierzchniej próbek zachodziły procesy fotodegradacji utleniającej, depolimeryzacji i dehydrochlorowania **[H7]**.

Po napromienianiu, hydrofilowość powierzchni próbek zwiększyła się z powodu obecności w warstwie wierzchniej większej ilości produktów zawierających grupy polarne powstałe na skutek fotoutleniania. Proces ten przebiegał z większą wydajnością w PVC i mieszaninach z większą zawartością tego polimeru. Jednak nie zaobserwowano wzajemnego wpływu stabilizującego lub destabilizującego składników mieszaniny, co wskazywało na to, że proces ten był wypadkową zmian zachodzących w polimerach oddzielnie **[H7]**.

Badania AFM wykazały, że na powierzchniach napromienianego PVC i mieszanin pojawiły się kuliste obiekty, których rozmiar zwiększał się wraz ze zwiększającą się zawartością PMMA w mieszaninie, podczas gdy w czystym PMMA powierzchnia pozostała gładka. Zmiany morfologiczne potwierdziły parametry chropowatości próbek, których wartości wyraźnie się zwiększyły, z wyjątkiem PMMA, dla którego wartości R_a i R_q prawie się nie zmieniły. Obserwowane na powierzchniach obiekty utworzone były z produktów fotodegradacji utleniającej o małym ciężarze cząsteczkowym (ang. low molecular weight oxidized material LMWOM), które były słabo związane z podłożem i można było je łatwo usunąć z powierzchni próbek poprzez zanurzenie w wodzie. Takie obiekty obserwowano już wcześniej na powierzchniach modyfikowanych polimerów [50-52]. Otrzymane obrazy AFM po przemyciu próbek pokazały gładkie powierzchnie, bez kulistych obiektów, o wartościach parametrów chropowatości zbliżonych do wyjściowych. Wyjątkiem był PMMA, na powierzchni którego ukazały się struktury przypominające stożki o różnych rozmiarach, zwiększyły się również wartości Ra i Rq. Takie zachowanie PMMA wskazywało na zachodzące w warstwie wierzchniej tego polimeru procesy fotodegradacji utleniającej. Woda usunęła słabo związane i równomiernie rozłożone na powierzchni tego polimeru produkty utleniania i/lub monomer, pozostawiając produkty utleniania związane kowalencyjnie z podłożem [H7].

Obecność utlenionych produktów, niezwiązanych kowalencyjnie z podłożem i łatwych do usunięcia z powierzchni próbek, potwierdziły badania spektroskopowe ATR-FTIR oraz badania kąta zwilżania. Zaobserwowałam zmniejszenie absorbancji pasma w zakresie 3000-

3500 cm⁻¹ w widmach w podczerwieni badanych próbek i zmniejszenie hydrofilowości ich powierzchni po przemyciu wodą, co świadczyło o usunięciu produktów utleniania z powierzchni badanych układów **[H7]**.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowałam mechanizm fotodegradacji utleniającej w mieszaninach PVC/PMMA [H7].

Reakcje fotochemiczne w polimerach są zapoczątkowywane przez grupy stanowiące nieregularności łańcucha polimerowego lub przez pozostałości inicjatora [8].

W PVC pod wpływem promieniowania UV powstają rodniki Cl[•], które mogą odrywać atomy wodoru z makrocząsteczek PVC, w wyniku czego powstają α -chlororodniki (-CH₂-[•]CCl-CH₂-) i β -chlororodniki (-CHCl-[•]CH-CHCl-); α -chlororodniki ulegają utlenianiu, a β -chlororodniki - dehydrochlorowaniu [8, 53, 54].

Napromienianie UV PMMA prowadzi do reakcji odrywania grup estrowych i pękania głównego łańcucha polimerowego [48, 55, 56].

Porównując wydajność reakcji fotoutleniania w próbkach stwierdziłam, że reakcje te zachodziły proporcjonalnie do zawartości PVC, co sugerowało, że obydwa polimery i ich fotoprodukty w mieszaninach nie wpływały na siebie **[H7]**.

Fotoutlenianiu polimerów towarzyszyły inne procesy: fotodegradacja, fotosieciowanie i fototrawienie. W przypadku PVC zachodziły dodatkowo reakcje fotodehydrochlorowania, a w przypadku PMMA - depolimeryzacja [8, 48, 53-56].

Zachowanie się wyjściowego PMMA i PMMA w mieszaninach było różne. W mieszaninach produkty fotodegradacji utleniającej (LMWOM) i/lub monomer (metakrylan metylu) formowały na powierzchniach próbek kuliste obiekty, słabo związane z podłożem. W napromienianym PVC i mieszaninach PVC/PMMA obecne były aktywne rodniki Cl[•], które mogły odrywać atomy wodoru nie tylko od łańcucha PVC, ale także od głównego łańcucha i bocznych podstawników PMMA, w wyniku czego tworzyły się makrorodniki alkilowe ulegające następczym reakcjom utleniania i pękania głównego łańcucha PMMA [**H7**].

W przypadku wyjściowego PMMA, produkty fotodegradacji utleniającej i/lub monomer nie tworzyły kulistych struktur na powierzchni, ale były na niej równomiernie rozmieszczone i dlatego powierzchnia ta pozostała gładka po napromienianiu. Utlenione związki o małym ciężarze cząsteczkowym, niezwiązane z podłożem, zostały usunięte, a pozostały nowe grupy zawierające tlen, które były wbudowane w główny łańcuch polimerowy. Te badania sugerowały, że reakcje pękania głównego łańcucha PMMA zachodziły w mniejszym stopniu w czystym polimerze niż w PMMA w mieszaninach [**H7**].

Chociaż na powierzchniach mieszanin PVC/PMMA dominował PMMA, zmiany morfologiczne w tych mieszaninach wywołane promieniowaniem UV były podobne do zmian w PVC [**H7**].

Chitozan/poli(tlenek etylenu)

Chitozan i poli(tlenek etylenu) (PEO) (Rys. 3) znajdują zastosowanie w medycynie ze względu na swoje właściwości, takie jak nietoksyczność, biokompatybilność i biodegradowalność [57, 58]. Otrzymane na bazie tych polimerów biomateriały poddawane są sterylizacji za pomocą promieniowania UV, którego wpływ na mieszaniny chitozanu z PEO w postaci filmów analizowałam.



Rys. 3. Wzory strukturalne chitozanu (a) i poli(tlenku etylenu) (b).

W widmach ATR-FTIR nienapromienianych mieszanin chitozanu z PEO widoczne były pasma absorpcyjne charakterystyczne dla obu polimerów. Pasma typowe dla chitozanu, takie jak pasma amidowe I i II oraz pasmo w zakresie 3000-3600 cm⁻¹ odpowiadające drganiom wiązań O-H/N-H [20, 21], uległy wyraźnemu przesunięciu w kierunku większych wartości liczb falowych w mieszaninach, co można tłumaczyć zakłóceniem przez PEO wewnątrz- lub międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w chitozanie. Ponadto w odziaływaniach mogły uczestniczyć cząsteczki wody, które były łatwo wiązane przez chitozan i wpływały na kształt pasm absorpcyjnych. Położenie pozostałych pasm w widmach w podczerwieni mieszanin zmieniło się nieznacznie lub w ogóle. Poszerzeniu uległo pasmo eterowe, najbardziej w mieszaninie zawierającej 80% chitozanu, co mogło wskazywać na występowanie oddziaływań między eterowym atomem tlenu PEO a grupami OH/NH chitozanu w tej mieszaninie **[H8]**.

Badania kąta zwilżania wykazały, że PEO charakteryzował się znacznie większą polarnością powierzchni w porównaniu do chitozanu. Względnie duża hydrofilowość powierzchni PEO mogła wynikać ze zdolności eterowego atomu tlenu łańcucha polimeru do wiązania wody lub gliceryny [59]. Natomiast hydrofobowość powierzchni chitozanu była związana z tym, że obecne w łańcuchach grupy polarne tworzyły wiązania wodorowe, które

znajdowały się wewnątrz próbki. Polarność powierzchni mieszanin chitozan/PEO była mniejsza niż wynikałoby to z reguły addytywności, co świadczyło o wzbogaceniu warstwy wierzchniej układów w składnik bardziej hydrofobowy, czyli chitozan **[H8]**.

Morfologia powierzchni próbek i wyznaczony metodą DSC stopień krystaliczności (X_c^m, %, liczony w odniesieniu do ułamka wagowego PEO w mieszaninie) zależały od składu próbek. We wszystkich mieszaninach, oprócz próbki zawierającej 20% PEO, stopień krystaliczności był zbliżony do stopnia krystaliczności czystego PEO, co świadczyło o tym, że oddziaływania między łańcuchami PEO były silniejsze niż oddziaływania z chitozanem, jak również chitozan nie zakłócał krystalizacji PEO w mieszaninach, co było dowodem braku mieszalności w tych układach **[H8]**.

Wartości parametrów chropowatości semikrystalicznego PEO były dużo większe niż wartości R_a i R_q amorficznego chitozanu. W przypadku mieszanin zawierających 40-60% PEO, wartości R_a i R_q znacznie przewyższały wartości tych parametrów dla PEO, co wskazywało na niemieszalność składników. Jedynie mieszanina z 20% zawartością PEO charakteryzowała się względnie małymi wartościami R_a i R_q oraz zmniejszonym o ok. 80% stopniem krystaliczności w porównaniu do wyjściowego PEO, co świadczyło o tym, że w tej próbce w obecności chitozanu krystalizacja PEO była utrudniona **[H8]**. Powodem mogły być oddziaływania między hydroksylowymi/aminowymi grupami chitozanu a eterowym atomem tlenu łańcucha PEO oraz możliwość wypełniania wgłębień przez giętki łańcuch PEO i dopasowywania się do sztywnego łańcucha chitozanu [60, **H8**].

Po napromienianiu próbek, w widmach w podczerwieni PEO i mieszanin chitozan/PEO widoczne były zmiany absorbancji i nieznaczne przesunięcia pasm amidowych i pasma w zakresie liczb falowych 3000-3600 cm⁻¹ oraz powstało nowe pasmo z maksimum przy ok. 1715 cm⁻¹, które było nieobecne w widmach w podczerwieni chitozanu. Pasmo to zostało przypisane drganiom rozciągającym C=O w mrówczanach na końcach łańcuchów [61, 62]. Te obserwacje sugerowały, że chitozan w mieszaninach ułatwiał reakcje pękania łańcuchów PEO i/lub również sam brał udział w reakcjach degradacji prowadzących do tworzenia mrówczanów [H10].

Chitozan znacznie łatwiej ulegał reakcjom fotoutleniania niż semikrystaliczny PEO (o stopniu krystaliczności ok. 80%). Ponadto gęstość PEO była ok. dwa razy większa niż gęstość chitozanu [63], co utrudniało dyfuzję tlenu do łańcuchów PEO i utlenianie tego polimeru. W mieszaninach wydajność tego procesu zależała od ich składu. Na podstawie analizy produktów z grupami hydroksylowymi lub karbonylowymi (obserwowanymi w pasmie amidowym I) można stwierdzić, że wydajność ich powstawania była większa w mieszaninie z

80% zawartością chitozanu niż w wyjściowych polimerach (dodatnie odchylenie od reguły addytywności), a w pozostałych mieszaninach wydajność tworzenia tych grup była nieznacznie mniejsza niż w wyjściowych polimerach (niewielkie ujemne odchylenia od reguły addytywności). Natomiast wydajność tworzenia mrówczanów (pasmo przy ok. 1715 cm⁻¹) zwiększała się proporcjonalnie do zawartości chitozanu w mieszaninach i była dużo większa we wszystkich próbkach niż wynikałoby to z reguły addytywności **[H10]**.

Absorbancja pasma amidowego II, pochodzącego od drgań wiązań N-H pokrywających się z drganiami wiązań w NH₂ [20, 21], zwiększała się po napromienianiu tylko w chitozanie, podczas gdy w mieszaninach zmiany były niewielkie, co sugerowało inny mechanizm fotodegradacji chitozanu samego i w mieszaninach z PEO [H10]. Tworzenie grup aminowych w chitozanie po napromienianiu mogło być związane z transformacją grup acetamidowych w aminowe lub z degradacją grup C-H, których pasmo zostało użyte jako odnośnik, co obserwował Andrady [64]. Natomiast Mucha obserwowała destrukcję grup aminowych [65].

Wyniki badań spektroskopowych zostały potwierdzone badaniami kąta zwilżania. Polarność powierzchni próbek zwiększała się po napromienianiu, co było spowodowane obecnością większej ilości produktów zawierających grupy polane, które pojawiły się w warstwach wierzchnich układów wskutek utleniania. W przypadku chitozanu i mieszanin, oprócz powstawania nowych fotoproduktów z grupami polarnymi, zniszczeniu uległy wiązania wodorowe, a uwolnione grupy funkcyjne mogły zwiększać hydrofilowość powierzchni tych próbek [H10].

W napromienianych mieszaninach wydajność fotoutleniania zwiększała się wraz ze zwiększającym się udziałem chitozanu w próbkach i była większa niż wynikałoby to z reguły addytywności, co wskazywało na wzajemny aktywujący wpływ składników w mieszaninach podczas fotoutleniania **[H10]**.

Zmiany morfologii powierzchni próbek i stopnia krystaliczności (X_c^m , %) po napromienianiu zależały od składu próbki. Morfologia powierzchni chitozanu i mieszaniny z 80% zawartością tego polimeru prawie się nie zmieniły, parametry R_a i R_q także, jednocześnie w mieszaninie tej nastąpiło całkowite zniszczenie fazy krystalicznej po napromienianiu. Z badań spektroskopowych i kąta zwilżania wynikało, że fotoutlenianie tych próbek było najbardziej wydajne, co mogło sugerować, że produkty fotoutleniania były równomiernie rozłożone na ich powierzchniach. W mieszaninie tej, przed napromienianiem, faza krystaliczna istniała w niewielkiej ilości, a dominujące obszary amorficzne były bardziej podatne na fotodegradację utleniającą **[H10]**. Załącznik nr 2

W przypadku PEO i mieszaniny z jego 80% zawartością, parametry R_a i R_q oraz stopień krystaliczności zwiększyły, co mogło być spowodowane fotodegradacją i trawieniem warstwy wierzchniej, w wyniku czego usunięta została część fazy amorficznej, która znajdowała się na powierzchni próbek. Innym wytłumaczeniem większej wartości X_c^m jest proces chemii-krystalizacji polegający na włączeniu do fazy krystalicznej fragmentów łańcuchów polimerowych uwolnionych z fazy amorficznej w wyniku reakcji pękania łańcuchów [66]. Jednak zwiększenie chropowatości powierzchni wskazuje na fototrawienie. Fotoutlenianie tych układów zachodziło z najmniejszą wydajnością i proces ten nie miał dużego wpływu na morfologię próbek **[H10]**.

W przypadku mieszanin zawierających 40-60% chitozanu zaobserwowano zmniejszenie wartości parametrów chropowatości i stopnia krystaliczności, co było wynikiem reakcji pękania łańcuchów i utleniania polimerów i wpłynęło na zmiany morfologii powierzchni. W układach tych występowała duża ilość fazy amorficznej, co ułatwiało dostęp tlenu do łańcuchów polimerowych, a następnie reakcje fotodegradacji utleniającej, którym ulegały obydwa polimery w fazie amorficznej i częściowo łańcuchy PEO fazy krystalicznej. Powstające lotne fotoprodukty mogły ulatniać się z układu, a ciekłe wypełniać wolne miejsca na powierzchniach próbek. Fotoprodukty zawierające grupy karbonylowe czy hydroksylowe, stanowiące defekty strukturalne, nie były wbudowywane do fazy krystalicznej, co spowodowało zmniejszenie stopnia krystaliczności. W przypadku tych mieszanin procesy fotoutleniania konkurowały z fototrawieniem **[H10]**.

Ponadto, obydwa polimery w obecności tlenu nie ulegały fotosieciowaniu [64, 67].

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że reakcje fotochemiczne zachodzące w mieszaninach chitozanu z PEO różniły się od reakcji zachodzących w polimerach oddzielnie. W widmach w podczerwieni napromienianego filmu PEO i mieszanin obserwowałam pasmo absorpcyjne pochodzące od drgań C=O w mrówczanach (-O-CHO), które nie występowało w widmach chitozanu. W mieszaninach wydajność tworzenia tych fotoproduktów była większa niż w PEO, co sugerowało większy udział PEO lub też udział chitozanu w reakcjach prowadzących do powstawania mrówczanów, których powstawanie związane jest z reakcjami pękania głównego łańcucha polimeru. W mieszaninach zawartość fazy amorficznej była większa niż w PEO, dzięki czemu dostęp tlenu do makrocząsteczek był łatwiejszy i sprzyjał powstawaniu tych produktów. Reakcje utleniania i pękania głównego łańcucha dominowały w mieszaninach **[H10]**.

Ponadto, wyraźne różnice w zachowaniu chitozanu osobno i w mieszaninach po napromienianiu były widoczne w widmach w obszarze pasma amidowego II (pochodzącego

od drgań N-H i nakładających się drgań NH₂). W mieszaninach prawie nie było zmian w tym pasmie, podczas gdy w chitozanie widoczne było zwiększenie absorbancji tego pasma, co mogło wskazywać na przekształcanie grup acetamidowych w aminowe **[H10]**.

Badania wykazały, że o przebiegu i wydajności fotodegradacji utleniającej biomateriałów utworzonych z chitozanu i PEO decydował ich skład i zawartość fazy krystalicznej **[H10]**. W literaturze opisuje się otrzymywanie nanowłókien na bazie chitozanu z niewielkim dodatkiem PEO metodą elektroprzędzenia [68, 69], a takie układy podczas sterylizacji promieniowaniem UV mogą ulegać wydajnym reakcjom fotoutleniania bez wyraźnych zmian morfologicznych.

Pektyna/poli(N-winylopirolidon)

Kolejnym badanym układem były mieszaniny pektyny z poli(N-winylopirolidonem) (PVP) (Rys. 4) o potencjalnych zastosowaniach w przemyśle opakowaniowym jako materiały biodegradowalne [70].



Rys. 4. Wzory strukturalne pektyny (a) i poli(N-winylopirolidonu) (b).

W widmach absorpcyjnych UV-VIS nienapromienianej pektyny i mieszanin pektyny z (PVP) widoczne były dwa maksima przy 283 i 350 nm, które przypisuje się przejściom elektronowym $n \rightarrow \pi^*$ w grupie karbonylowej jonu karboksylanowego lub grupy estrowej [20, 21, **H3**]. Film PVP nie absorbował promieniowania powyżej 300 nm [**H3**].

W widmach w podczerwieni obu polimerów i ich mieszanin widoczne było szerokie pasmo absorpcyjne w zakresie 3000-3600 cm⁻¹ świadczące o obecności wiązań wodorowych. W przypadku PVP mogły to być wiązania wodorowe między grupą karbonylową lub atomem azotu w pierścieniu heterocyklicznym PVP i zaadsorbowanymi cząsteczkami wody, ponieważ czysty PVP nie posiada w swojej strukturze grup OH. W widmach w podczerwieni mieszanin, maksimum tego pasma przesuwało się i występowało w obszarze między maksimum pasma w pektynie i PVP, co wskazywało na istnienie wiązań wodorowych pomiędzy tymi polimerami w mieszaninach lub między polimerami a cząsteczkami wody [H3].

Znaczące różnice w widmach w podczerwieni mieszanin występowały w zakresie 1500-1800 cm⁻¹. W widmach podczerwieni mieszanin pektyny z PVP, pasmo przy 1742 cm⁻¹,

przypisane drganiom rozciągającym C=O w grupie estrowej w pektynie, nie zmieniło swojego położenia, tylko w widmie mieszaniny z 80% zawartością PVP nieznacznie przesunęło się w kierunku mniejszych wartości liczb falowych, co wskazywało na udział tych grup w odziaływaniach w tym układzie. W widmach mieszanin nie występowało pasmo przy 1613 cm⁻¹, przypisane drganiom w jonie karboksylanowym pektyny, co sugerowało przyłączenie tych grup do PVP i oddziaływania jonu COO⁻ z atomem azotu PVP mającym częściowy ładunek dodatni. Pasmo przy 1659 cm⁻¹, charakterystyczne dla PVP, pochodzące od drgań rozciągających C=O, nie zmieniło swojego położenia w mieszaninach, ale znacznie zwiększyła się absorbancja tego pasma, co świadczyło o tym, że część z tych grup nie była zaangażowana w oddziaływania międzycząsteczkowe [71, 72, **H3**].

Badania AFM wykazały, że powierzchnia filmu z PVP była płaska i gładka ($R_q \approx 1$ nm), powierzchnia filmu z pektyny była bardziej chropowata ($R_q \approx 10$ nm), natomiast morfologia powierzchni mieszanin zależała od ich składu. Układy z 80% i 20% zawartością pektyny charakteryzowały się bardziej zróżnicowaną morfologią powierzchni w porównaniu do wyjściowych polimerów, chociaż parametry chropowatości powierzchni były tylko nieznacznie większe ($R_q \approx 14$ nm) od wartości tych parametrów dla pektyny. Bardzo dużymi wartościami parametrów chropowatości ($R_q \approx 120-160$ nm) i pofałdowaną powierzchnią wyróżniały się mieszaniny zawierające 40-60% pektyny, co wskazywało na niemieszalność składników w tych układach [H3].

Do monitorowania przebiegu procesów fotochemicznych w próbkach wykorzystałam spektroskopię UV-VIS. W widmach UV-VIS napromienianych próbek absorbancja pasma z maksimum przy 283 nm zwiększyła się, co było związanie z powstawaniem grup chromoforowch, np. karbonylowych lub zawierających wiązania podwójne [20, 21]. Najwydajniej tworzenie takich produktów przebiegało w PVP i próbkach z przeważającą zwartością tego polimeru, zwłaszcza wyróżniała się tu mieszanina pektyna/PVP (20/80). W przypadku pektyny procesy te zachodziły z najmniejszą wydajnością. W mieszaninach powstawanie produktów z grupami chromoforowymi nie przebiegało zgodnie z regułą addytywności, a dodatnie odchylenie od tej reguły wskazywało na wzajemne aktywujące działanie składników w mieszaninach **[H3]**.

W widmach w podczerwieni napromienianych próbek największe zmiany widoczne były w zakresie drgań wiązań O-H. W przypadku PVP i mieszanin zmniejszenie absorbancji pasma w tym zakresie było wynikiem usuwania cząsteczek wody, a w przypadku pektyny i mieszanin należało wziąć pod uwagę fotolizę pektyny związaną z odrywaniem grup OH od pierścienia polisacharydu. Porównanie względnych zmian intensywności integralnej pasma

hydroksylowego wykazało, że zmiany w tym pasmie związane z rozkładem polisacharydu (odrywanie grup OH od pierścienia) i z usuwaniem wody były większe w mieszaninach, zwłaszcza w tych z większą zawartością pektyny, co wskazywało na wzajemny destabilizujący wpływ składników. Podobny trend zmian widoczny był dla pasma karbonylowego, z tym że zmiany w tym pasmie były mniejsze w porównaniu do zmian w pasmie hydroksylowym, co można wytłumaczyć jednoczesnym rozkładem i tworzeniem grup karbonylowych pod wpływem napromieniania UV. Dodatkowych informacji dostarczyły widma różnicowe, z których wynikało, że w widmach PVP i mieszanin pojawiło się nowe pasmo z maksimum przy 1690 cm⁻¹, świadczące o tworzeniu się produktów z wiązaniami podwójnymi [20], co wykazały badania UV-VIS **[H3]**.

W próbkach po napromienianiu utworzył się nierozpuszczalny żel na skutek reakcji fotosieciowania, podczas których makrorodniki łączyły się tworząc wiązania poprzeczne między sobą tak, że powstała trójwymiarowa sieć. PVP okazał się polimerem znacznie bardziej podatnym na reakcje fotosieciowania niż pektyna. W mieszaninach zawartość żelu zwiększała się ze wzrostem zawartości PVP i była większa niż obliczone wielkości wynikające z reguły addytywności. Wskazywało to na udział większej ilości makrorodników w tworzeniu sieci w mieszaninach niż w wyjściowych polimerach. W mieszaninach makrorodniki pochodzące z obu polimerów ulegały wzajemnej rekombinacji, co przyczyniło się do utworzenia dużej ilości żelu **[H3]**.

Po napromienianiu UV, chropowatość powierzchni nieznacznie zwiększyła się w przypadku wyjściowych polimerów i mieszanin pektyna/PVP (80/20) i (20/80) wskutek fototrawienia warstwy wierzchniej. W przypadku mieszanin zawierających 40-60% pektyny, wartości parametrów chropowatości zmniejszyły się po napromienianiu w wyniku procesów fotodegradacji utleniającej. Powstające gazowe fotoprodukty ulatniały się z układu, a ciekłe małocząsteczkowe produkty mogły wypełniać wgłębienia w powierzchni, co w rezultacie doprowadziło do zmniejszenia wartości parametrów chropowatości **[H3]**.

Reakcje fotochemiczne, w wyniku których powstały produkty zawierające grupy chromoforowe, takie jak wiązania podwójne i grupy karbonylowe, konkurowały z reakcjami odrywania grup –OH i destrukcji grup >C=O. Przykładem była mieszanina pektyna/PVP (20/80), dla której badania spektroskopowe w zakresie UV-VIS wykazały największą wydajność tworzenia grup chromoforowch, a analiza w podczerwieni ujawniła, że ten układ był najbardziej odporny na rozkład grup karbonylowych, odrywanie grup hydroksylowych i usuwanie cząsteczek wody. W mieszaninach z 20-60% zawartością PVP efektywniej

zachodziły procesy degradacji i powstało więcej makrorodników, które łączyły się ze sobą w struktury usieciowane. **[H3]**.

Chitozan/pektyna

Innym układem, który badałam, były kompleksy polielektrolitowe (PEC) zbudowane z chitozanu i pektyny [H9]. W roztworze wodnym pektyna jest słabym polianionem, a chitozan w wodnym roztworze kwasu octowego jest słabym polikationem. W wyniku oddziaływań elektrostatycznych między kationem amoniowym chitozanu a anionem karboksylanowym pektyny tworzą się kompleksy polielektrolitowe (PEC). Oddziaływania te są silne i powodują wytrącenie kompleksu z roztworu [73, 74]. Badania spektroskopowe ATR-FTIR kompleksów wykazały zmiany w ich widmach w podczerwieni w porównaniu do wyjściowych polimerów. W widmach PEC widoczne było szerokie pasmo z maksimum przy 1598 cm⁻¹ wskazujące na obecność wiązania jonowego pomiędzy -NH3⁺ i -COO⁻. W kompleksach chitozan/pektyna oddziaływań oprócz elektrostatycznych występowały również wewnatrzi międzycząsteczkowe wiązania wodorowe między grupami O-H/N-H, o czym świadczyło poszerzenie i przesunięcie pasma absorpcyjnego w obszarze 3000-3600 cm⁻¹ w kierunku mniejszych wartości liczb falowych w widmach w podczerwieni kompleksów [H9].

Badania kąta zwilżania wykazały, że obydwa biopolimery charakteryzowały się małą polarnością powierzchni, chociaż w swojej strukturze zawierały dużą ilość grup polarnych, co można wytłumaczyć tym, że grupy te tworzyły wiązania wodorowe, umiejscowione głównie pod powierzchnią próbek. Powierzchnia filmu z pektyny charakteryzowała się większą polarnością w porównaniu do powierzchni chitozanu, a powierzchnie utworzonych kompleksów polielektrolitowych cechowały się mniejszą polarnością w porównaniu do wyjściowych polimerów, co wskazywało na występowanie silniejszych oddziaływań między składnikami w kompleksach niż w pektynie i chitozanie osobno. Grupy funkcyjne biorące udział w oddziaływaniach elektrostatycznych i wodorowych skierowane były do wnętrza kompleksów, co sprawiało, że powierzchnie PEC były bardziej hydrofobowe **[H9]**.

Badania AFM wykazały, że powierzchnie kompleksów polielektrolitowych miały znacznie bardziej pofałdowaną strukturę w porównaniu do wyjściowych polimerów, co potwierdziły również wartości parametrów chropowatości, znacznie większe dla kompleksów niż dla wyjściowych polimerów. Można to wyjaśnić sztywnością łańcuchów polisacharydowych, w związku z czym ich wzajemne dopasowywanie się jest ograniczone ich budową. Przyciąganie między niektórymi grupami funkcyjnymi polimerów i związane z tym

zjawiskiem ruchy łańcuchów mogą doprowadzić do zmiany uporządkowania powodując zwiększenie chropowatości [75, 76, **H9**].

Analiza termograwimetryczna kompleksów polielektrolitowych przed napromienianiem pokazała dwuetapowy rozkład tych próbek, przy czym w drugim etapie widoczne było niewielkie nakładające się pasmo na krzywych DTG. Rozkład pektyny zachodził dwuetapowo, a chitozanu - w trzech etapach. Pierwszy etap dla wszystkich próbek związany był z usuwaniem wilgoci i etap ten został pominięty w rozważaniach. W przypadku chitozanu drugi etap był związany z usuwaniem pozostałości kwasu octowego i wody silniej związanej z cząsteczkami chitozanu. Rozkład pektyny rozpoczynał się w 197°C, a temperatura przy maksymalnej szybkości procesu wynosiła 232°C. Rozkład chitozanu rozpoczynał w temperaturze 230°C, a temperatura przy największej szybkości procesu wynosiła 290°C **[H9]**.

Odporność termiczna kompleksów była mniejsza w porównaniu do wyjściowych polimerów, ich rozkład rozpoczynał się w 178-185°C, a temperatura przy największej szybkości procesu wynosiła 226°C. Takie zachowanie kompleksów można wyjaśnić zmianą uporządkowania składników tworzących kompleksy skutek oddziaływań na elektrostatycznych między tymi składnikami [75, 76]. Ubytek masy w tym etapie mieścił się przedziale 50-54% dla wszystkich kompleksów, brak krzywych W а na termograwimetrycznych wyraźnego pasma pochodzącego od chitozanu wskazywał na istnienie kompleksów chitozan/pektyna. Podobny ubytek masy dla wszystkich kompleksów sugerował stechiometryczny skład tych kompleksów [73, H9].

Po napromienianiu UV badanych biopolimerów i PEC, w widmach w podczerwieni badanych próbek nie pojawiły się nowe pasma, natomiast zmieniła się absorbancja i szerokość pasm istniejących. W zakresie 3000-3600 cm⁻¹, w widmach w podczerwieni pektyny i kompleksów widoczne były przesunięcia i poszerzenia pasma, co wskazywało na zmiany w otoczeniu grup OH/NH, wynikające z reakcji utleniania, niszczenia wiązań wodorowych lub usunięcia wody. W przypadku chitozanu zaobserwowano zwiększenie intensywności maksymalnej tego pasma, co świadczyło o powstawaniu nowych produktów fotoutleniania **[H9]**.

Pasmo absorpcyjne z maksimum przy 1598 cm⁻¹ widoczne w widmach w podczerwieni kompleksów, wskazujące na obecność elektrostatycznych oddziaływań między grupami $-COO^{-}$ a $-NH_{3}^{+}$, uległo zwężeniu, co wskazywało na zmiany w otoczeniu tych grup. Ponadto, w próbkach mogły zachodzić różne konkurencyjne reakcje, w wyniku których grupy karbonylowe powstawały i ulegały rozkładowi, co wpłynęło na kształt tego pasma **[H9]**.

Załącznik nr 2

Z porównania wydajności powstawania produktów zawierających grupy karbonylowe w kompleksach wynikało, że w większości kompleksów i pektynie ilość takich produktów zmieniała się minimalnie po napromienianiu, co sugerowało, że reakcje prowadzące do tworzenia grup karbonylowych nie były głównymi reakcjami zachodzącymi po napromienianiu. Wyjątkiem była próbka chitozan/pektyna (80/20), w której grupy karbonylowe tworzyły się z największą wydajnością, a przyczyną mogła być obecność chitozanu niezwiązanego wiązaniami jonowymi z cząsteczkami pektyny. Chitozan był bardziej podatny na fotoutlenianie niż pektyna i kompleksy **[H9]**.

Badania kąta zwilżania wykazały, że hydrofilowość powierzchni próbek zwiększyła się po napromienianiu UV, a powodem było pojawienie się w warstwie wierzchniej grup polarnych, które powstały w reakcjach utleniania i zostały uwolnione po zniszczeniu wiązań wodorowych i jonowych. Zmiany po napromienianiu były większe w wyjściowych polimerach niż w kompleksach, co świadczyło o mniejszej podatności kompleksów na fotoutlenianie w porównaniu do wyjściowych polimerów. Takie zachowanie PEC mogło wynikać z silniejszych oddziaływań między składnikami kompleksów, co wskazywało na ich wzajemną stabilizację. Oddziaływania różnego rodzaju usztywniły strukturę PEC, a ruchliwość rodników i makrorodników tworzących się podczas napromieniania była ograniczona, co doprowadziło do zahamowania rodnikowych reakcji łańcuchowych i zmniejszenia wydajności fotoutleniania składników kompleksów [H9].

Napromienianie UV nie spowodowało większych zmian na powierzchniach wyjściowych polimerów, a na powierzchniach kompleksów widoczne były włókniste struktury z długimi wystającymi fałdami. Wartości R_a i R_q zmieniały się nieregularnie i w niewielkim zakresie. Takie zachowanie próbek było spowodowane różnymi reakcjami fotoutleniania i degradacji oraz usuwaniem wody **[H9]**.

Parametry termiczne próbek (temperatura przy maksymalnej szybkości procesu i ubytek masy) nie zmieniły się znacząco po działaniu promieniowania UV. Natomiast w przypadku wyjściowych polimerów początek rozkładu termicznego miał miejsce w niższej temperaturze, dla chitozanu - 190°C, a dla pektyny - 183°C. Niższa temperatura początku rozkładu mogła być spowodowana obecnością produktów utleniania, co było wyraźne widoczne dla chitozanu. Polimer ten najwydajniej ulegał reakcjom fotoutleniania i charakteryzowało go największe obniżenie temperatury początku rozkładu termicznego. W przypadku kompleksów, obniżenie temperatury początku rozkładu termicznego było mniejsze w porównaniu do wyjściowych polimerów, co świadczyło o większej odporności

kompleksów na promieniowanie UV. Nieco większa ilość zwęglonej pozostałości w napromienionych próbkach wskazywała na procesy fotosieciowania **[H9]**.

Niewielkie zmiany struktury i morfologii badanych materiałów po napromienianiu UV były wynikiem utleniania, degradacji i sieciowania. Powstające pod wpływem promieniowania UV rodniki polimerowe reagowały z cząsteczkami tlenu tworząc utlenione produkty i w ten sposób zużywając tlen, którego największe stężenie jest w warstwie wierzchniej materiałów. Postęp reakcji w głąb materiału zależał od szybkości dyfuzji tlenu, która była wolniejsza w głębszych warstwach niż w warstwie wierzchniej. Większość grup funkcyjnych w badanych kompleksach, zdolnych do absorpcji promieniowania UV, znajdowała się pod powierzchnią próbek, co mogło wpłynąć na mniejszą wydajność procesów fotoutleniania w PEC. Również zmiany uporządkowania w kompleksach spowodowane odziaływaniami ograniczały ruchliwość tworzących się rodników i makrorodników i sprawiały, że utlenianie było mniej wydajne, co wskazywało na wzajemny stabilizujący wpływ składników w kompleksach [**H9**].

Kompleksy chitozanu i pektyny były dość odporne na promieniowanie UV, co sugeruje, że materiały te są odpowiednie do zastosowań medycznych i farmaceutycznych [H10].

4.3.3.3. Właściwości powierzchniowe poli(alkoholu winylowego) z dodatkiem chlorku żelaza (III)

Hydrofilowość oraz morfologia powierzchni poli(alkoholu winylowego) (PVA) zmieniły się po dodaniu niewielkiej ilości (1 lub 5 % wag.) chlorku żelaza (III). Obecność 1 % wag. FeCl₃ w matrycy polimeru przyczyniała się do zwiększenia hydrofilowości powierzchni próbki, co świadczyło o większej ilości grup polarnych w warstwie wierzchniej tego układu. Natomiast dodatek 5 % wag. FeCl₃ do polimeru przyczynił się do znacznego zwiększenia hydrofobowości próbki, czego przyczyną mogło być związanie grup hydroksylowych poli(alkoholu winylowego) przez jony żelaza (III). Powierzchnie filmu PVA z solą były bardziej płaskie i cechowały się mniejszymi wartościami parametrów chropowatości (R_a i R_q) w porównaniu do filmu z czystego PVA, co świadczyło o równomiernym rozproszeniu soli w matrycy polimerowej i oddziaływaniach między polimerem a badaną solą [**H11**].

Po 20h napromieniania UV próbek PVA i PVA z 1 % dodatkiem FeCl₃, polarność ich powierzchni zwiększyła się, co świadczyło o procesach fotoutleniania. W próbce PVA z 5 %

dodatkiem FeCl₃ wydajność procesu fotoutleniania była znacząca już po 5h napromieniania i systematycznie zwiększała się z wydłużeniem czasu ekspozycji **[H11]**.

Pod wpływem promieniowania UV wartości parametrów chropowatości badanych próbek zwiększyły się nieznacznie, chociaż na obrazach AFM, zależnie od próbki, widoczne były różne zmiany morfologii powierzchni układów. W przypadku PVA i PVA z 1 % wag. FeCl₃, na powierzchniach tych próbek widoczne były wgłębienia, bardziej liczne w próbce z solą, które mogły wskazywać na powstawanie lotnych produktów fotodegradacji utleniającej. Natomiast na powierzchni PVA z 5 % zawartością FeCl₃ widoczne były duże ilości drobnych kulistych obiektów, które mogły być produktami utleniania **[H11]**.

Przyczyną bardziej wydajnych procesów fotodegradacji utleniającej PVA w obecności chlorku żelaza (III) mogły być rodniki Cl[•], które powstały w reakcji fotoredukcji związku Fe³⁺(Cl⁻)_n [77, 78]. Rodniki Cl[•] mogły odrywać atomy wodoru od łańcucha polimeru i przyczyniać się do tworzenia makrorodników, które brały udział w kolejnych łańcuchowych reakcjach, np. przyłączenia cząsteczki tlenu, co przyczyniło się do zwiększenia wydajności utleniania [**H11**].

Efekt działania soli nieorganicznych na fotodegradację polimerów ma duże znaczenie przy projektowaniu folii fotodegradowalnych.

4.3.4. Podsumowanie i najważniejsze osiągnięcia rozprawy

Najważniejsze osiągnięcia moich badań składających się na rozprawę habilitacyjną można podsumować następująco:

- hydrofilowość i morfologia filmów kopolimerów styrenu z kwasem akrylowym i otrzymanych z nich jonomerów zależały głównie od ilości wprowadzonych jednostek kwasu akrylowego lub soli, a w mniejszym stopniu od rodzaju soli [H1, H2, H4],
- powierzchnie kopolimerów emulsyjnych i otrzymanych z nich jonomerów były bardziej polarne w porównaniu do powierzchni kopolimerów otrzymanych przez kopolimeryzację w masie i ich jonomerów [H1, H2, H4],
- jonomery uległy fotoutlenianiu i proces ten na ogół przebiegał z większą wydajnością w próbkach z większą zawartością soli, niezależnie od rodzaju jonów litowca [H1, H2, H4],
- reakcje fotoutleniania przebiegały z większa wydajnością w jonomerach otrzymanych z kopolimerów emulsyjnych niż w jonomerach uzyskanych z kopolimerów syntezowanych w masie [H1, H2, H4],

- plazma niskotemperaturowa otrzymana w powietrzu przyczyniła się do znacznego zwiększenia hydrofilowości powierzchni kopolimerów i jonomerów, przy czym wszystkie modyfikowane próbki poddane starzeniu odzyskiwały częściowo swoje pierwotne właściwości [H4, H5],
- zmiany wywołane promieniowaniem UV były nieodwracalne w porównaniu do zmian spowodowanych działaniem plazmy [H4, H5],
- właściwości powierzchniowe badanych mieszanin polimerowych zależały od ich składu, oddziaływań między komponentami i zawartości fazy krystalicznej [H3, H6-H10],
- na powierzchniach badanych mieszanin dominował jeden składnik mieszaniny: PMMA na powierzchniach mieszanin z PVC, chitozan na powierzchniach mieszanin z PEO, poliDPEPA na powierzchniach mieszanin z PLA [H6-H8, H10],
- badane mieszaniny były niemieszalne lub charakteryzowały się częściową mieszalnością przy względnie małym udziale jednego składnika: chitozan/PEO (80/20); PCV/PMMA (80/20), (60/40); pektyna/PVP (20/80) [H3, H7, H8, H10],
- fotostabilność kompleksów polielektrolitowych chitozan/pektyna oraz PLA/poliDPEPA semi-IPNs była większa niż wyjściowych polimerów, co wynikało z obecności silnych oddziaływań w PEC i dużego stopnia usieciowania semi-IPNs [H6, H9],
- polimery badane osobno i w mieszaninach ulegały innym reakcjom fotochemicznym, np.
 PMMA, chitozan, PLA [H6, H7, H10],
- fotodegradacja utleniająca polimerów w mieszaninach związana było ściśle ze składem i obecnością fazy krystalicznej [H3, H6-H10]
- wpływ promieniowania UV na każdy układ dwóch polimerów należy rozpatrywać oddzielnie; komponenty w badanych mieszaninach oddziaływały na siebie w degradującej mieszaninie stabilizująco, destabilizująco, lub rzadziej zgodnie z regułą addytywności; zależnie od rodzaju tworzonego fotoproduktu [H3, H6-H10].
- hydrofilowość filmów z PVA zależała od ilości dodanego chlorku żelaza (III), w przeciwieństwie do morfologii [H11],
- chlorek żelaza (III) przyspieszał fotodegradację utleniającą PVA; zwłaszcza wyraźny efekt był w obecności 5 % dodatku tej soli [H11].

Wszystkie badania dotyczące wpływu promieniowania UV na zaprezentowane układy stanowią nowość naukową. Wcześniej takie analizy nie były przeprowadzone. Uzyskane wyniki badań pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu fotodegradacji utleniającej w testowanych układach i stanowią ważny wkład w wiedzę o degradacji mieszanin polimerowych. Pomimo zainteresowania mieszaninami polimerowymi niewiele jest badań obejmujących degradację mieszanin polimerowych.

Nowością są również badania działania plazmy niskotemperaturowej na jonomery styrenowe otrzymane z kopolimerów styrenu z kwasem akrylowym metodą kopolimeryzacji w emulsji lub masie. W literaturze można znaleźć kilka prac, w których opisany był wpływ PSII lub plazmy na rożne jonomery. Różnice między techniką PSII a plazmą przekładają się na inne wyniki eksperymentu.

4.3.5. Plany badawcze

Obecnie biorę udział w badaniach właściwości powierzchniowych folii polipropylenowych z dodatkami mineralnymi. Folie te poddawane są przyspieszonemu starzeniu w specjalnej komorze starzeniowej, a następnie oceniana jest zmiana ich struktury, hydrofobowości, morfologii. Prace prowadzone są w ramach grantu NCN (Opus 9, DEC-2015/17/B/ST8/03396, kierownik prof. dr hab. H. Kaczmarek), a celem jest otrzymanie polimerowych kompozytów piezoelektrycznych do zastosowań w mikroelektronice.

Następnie planuję zajmować się fotostabilnością układów na bazie biopolimerów do zastosowań w medycynie, przemyśle kosmetycznym czy farmaceutycznym, gdzie układy takie mogą być wykorzystane jako nośniki substancji aktywnych.

4.3.6. Literatura

- 1. M. Żenkiewicz, Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych, WNT, Warszawa, 2000.
- 2. C.-M. Chan, T.-M. Ko, H. Hiraoka, Surf. Sci. Rep. 24 (1996) 1-54.
- F. Weilnboeck, R. L. Bruce, S. Engelmann, G. S. Oehrleina, D. Nest, T.-Y. Chung, D. Graves, M. Li, D. Wang, C. Andes, E. A. Hudson, J. Vac. Sci. Technol. B 28 (2010) 993-1004.
- 4. K. Cho, Y. Setsuhara, K. Takenaka, M. Shiratani, M. Sekine, M. Hori, Thin Solid Films 519 (2011) 6810-6814.
- 5. N. S. Mahmoud, A. E. Ghaly, Appl. Biochem. Biotechnol. 126 (2005) 157-175.
- 6. S. Lerouge, A. Simmons, *Sterilization of Biomaterials and Medical Devices*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, 2012.
- 7. T. Bintsis, E. Lotopoulou-Tzanetaki, R. K. Robinson, J. Sci. Food. Agric. 80 (2000) 637-645.
- 8. J. F. Rabek, *Polymer Photodegradation, Mechanisms and Experimental Methods*, Chapman & Hall, Londyn, 1995.
- 9. A. Eisenberg, B. Hird, R. B. Moore, Macromolecules 23 (1990) 4098-4107.
- 10. A. Eisenberg, J.-S. Kim, *Introduction to ionomers*, Wiley-Interscience Publication, Nowy Jork, 1999.
- 11. K. Suchocka-Gałaś, *Jonomery. Struktura, właściwości i zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń, 2010.

- 12. J.-S. Kim, M.-Ch. Hong, Y. H. Nah, Y. Lee, S. Han, H. E. Lim, J. Appl. Polym. Sci. 83 (2002) 2500-2504.
- 13. J.-M. Song, Y. Kim, S. Han, Y. Lee, J.-S. Kim, J. Appl. Polym. Sci. 89 (2003) 3100-3106.
- 14. H. Lim, Y. Lee, S. Han, Y. Kim, J.-M. Song, J.-S. Kim, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 41 (2003) 1791-1797.
- 15. Y. Lee, S. Han, M.-H. Kwon, H. Lim, Y.-S. Kim, H. Chun, J.-S. Kim, Appl. Surf. Sci. 203-204 (2003) 875-879.
- 16. M. Świtała, Rozprawa doktorska, UMK, Toruń, 1983.
- 17. J. Ostrowska-Czubenko, B. Ostrowska-Gumkowska, Eur. Polym. J. 24 (1988) 65-69.
- 18. V. D. Mattera Jr., W. M. Risen Jr., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 22 (1985) 67-77.
- 19. S. H. Hamid, Handbook of Polymer Degradation, Marcel Decker, Inc, Nowy Jork, 2000.
- 20. W. Zieliński, Metody spektroskopowe i ich zastosowanie w identyfikacji związków organicznych, Warszawa, WNT, 1995.
- 21. M. Szfran, Z. Dega-Szafran, Określanie struktury związków organicznych metodami spektroskopowymi, PWN, Warszawa, 1998.
- 22. K. Suchocka-Gałaś, Cz. Ślusarczyk, A. Włochowicz, Eur. Polym. J. 36 (2000) 2175-2184.
- 23. K. Suchocka-Gałaś, J Appl. Polym. Sci. 89 (2003) 55-62.
- 24. Y. Lee, S. Han, J.-H. Lee, J.-H. Yoon, H. E. Lim, K.-J. Kim, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (1998) 1710-1715.
- 25. S. Han, Y. Lee, H. Kim, G.-h. Kim, J. Lee, J.-H. Yoon, G. Kim, Surf. Coat. Technol. 93 (1997) 261-264.
- 26. R. R. Deshmukh, A. R. Sherty, J. Appl. Polym. Sci. 104 (2007) 449-457.
- 27. J. Pospíšil, Z. Horák, Z. Kruliš, S. Nešpůrek, S.-I. Kuroda, Polym. Degrad. Stab. 65 (1999) 405-414.
- 28. F. P. La Mantia, M. Morreale, L. Botta, M.C. Mistretta, M. Ceraulo, R. Scaffaro, Polym. Degrad. Stab. 145 (2017) 79-92.
- 29. I. Armentano, N. Bitinis, E. Fortunati, S. Marttioli, N. Rescignano, R. Verdejo, M. A. Lopez-Manchado, Prog. Polym. Sci. 38 (2013) 1720-1747.
- 30. H. Kaczmarek, I. Vuković-Kwiatkowska, eXPESS Polym. Lett. 6 (2012) 78-94.
- H. Kaczmarek, M. Nowicki, I. Vuković-Kwiatkowska, S. Nowakowska, J. Polym. Res. 20 (2013) 91, 1-12.
- 32. I. Vuković-Kwiatkowska, H, Kaczmarek, J. Dzwonkowski, Chemik 68 (2014) 11-14.
- 33. M. Mucha, S. Białas, H. Kaczmarek, J. Appl. Polym. Sci. 131 (2014) 1-8.
- 34. E. Ikada, J. Photopolym. Sci. Technol. 10 (1997) 265-270.
- 35. A. Jonorkar, A. Metters, D. Hirt, J. Appl. Polym. Sci. 106 (2007) 1042-1047.
- 36. L. Zaidi, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Boumaud, Y. Grohens, Polym. Degrad, Stab. 95 (2010) 1751-1758.
- 37. J. F. Parmer, L. Ch. Dickinson, J. C. W. Chien, R. S. Porter, Macromolecules 22 (1989) 1078-1083.
- 38. E. Fekete, E. Földes, B. Pukánszky, Eur. Polym. J. 41 (2005) 727-736.
- 39. D. S. Kelkar, V. V. Soman, Radiat. Eff. Defects Solids 167 (2012) 120-130.
- 40. J. J. Schmidt, A. Joseph, Gardella Jr, L. Salvati Jr, Macromolecules 22 (1989) 4489-4495.
- 41. S. T. Jackson, R. D. Short, J. Mater. Chem. 2 (1992) 259-260.
- 42. K. Kunze, M. Stamm, M. Hartshorne, S. Affrossman. Acta Polymer 47 (1996) 234-242.
- 43. Z. Ahmad, N. A. Al-Awadi, F. Al-Sagheer, Polym. Degrad. Stab. 93 (2008) 456-465.
- 44. M. Veronelli, M. Mauro, S. Bresadola, Polym. Degrad. Stab. 66 (1999) 349-357.
- 45. C. Decker, Eur. Polym. J. 20 (1984) 149-155.
- 46. M. Beltraná, A. Marcilla, Eur. Polym. J. 33 (1997) 1135-1142.
- 47. O. Chiantore, L. Trossarelli, M. Lazzari, Polymer 41 (2000) 1657-1668.
- 48. R. H. Krämer, M. A. Raza, U. W. Gedde, Polym. Degrad. Stab. 92 (2007) 1795-1802.

- 49. H. Kaczmarek, A. Kamińska, A. van Herk, Eur. Polym. J. 36 (2000) 767-777.
- 50. R. D. Boyd, J. P. S. Badyal, Macromolecules 30 (1997) 5437-5442.
- 51. D. O. H. Teare, C. Ton-That, R. H. Bradley, Surf. Interface Anal. 29 (2000) 276-283.
- 52. C. Ton-That, D. O. H. Teare, R. H. Bradley, Chem. Matter. 12 (2000) 2106-2111.
- 53. E. D. Owen, *Degradation and Stabilization of PVC*, Elsevier Applied Science Publishers, Londyn, 1984.
- 54. J.-L. Gardette, S. Gaumet, J. L. Philippart, J. Appl. Polym. Sci. 48 (1993) 1885-1893.
- 55. S. Gaumet, J.-L. Gardette, Polym. Degrad. Stab. 33 (1991) 17-34.
- 56. M. Shirai, T. Yamamoto, M. Tsunooka, Polym. Degrad. Stab. 63 (1999) 481-487.
- 57. F. E. Bailey Jr, J. V. Koleske, Poly(ethylene oxide), Academic Press, Nowy Jork, 1976.
- 58. I. Hamed, F. Özogul, J. M. Regenstein, Trends Food Sci. Technol. 48 (2016) 40-50.
- 59. M. Morra, *Water in Biomaterials Surface Science*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2001.
- 60. E. S. Sashina, A. V. Vnuchkin, N. P. Novoselov, Russ. J. Appl. Chem. 79 (2006) 1643-1646.
- 61. S. Morlat, J.-L. Gardette, Polymer 42 (2001) 6071-6079.
- 62. S. Morlat, J.-L. Gardette, Polymer 44 (2003) 7891-7897.
- 63. N. Rakkapao, V. Vao-Soongnern, J. Polym. Res. (2014) 21:606.
- 64. A. L. Andrady, A. Torikai, T. Kobatake, J. Appl. Polym. Sci. 62 (1996) 1465-1471.
- 65. M. Mucha, A. Pawlak, Polimery 47 (2002) 7-8.
- 66. M. S. Rabello, J. R. White, Polymer 38 (1997) 6379-6387.
- 67. M. Doytcheva, D. Dotcheva, R. Stamenova, A. Orahovats, Ch. Tsvetnov, J. Leder, J. Appl. Polym. Sci. 64 (1997) 2299-2307.
- 68. R. Erdem, M. Akalin, Industrial Textiles 44 (2015) 553-571.
- 69. M. T. M. Bazarria, M. A. d'Ávila, L. H. I. Mei, Braz. J. Chem. Eng. 31 (2014) 57-68.
- 70. A. Nesic, J. Ruzic, M. Gordic, S. Ostojic, D. Micic, Composites Part B 110 (2017) 56-61.
- 71. Y. Maeda, T. Nakamura, I. Ikeda, Macromolecules 35 (2002) 217-222.
- 72. R. Gnanasambandam, A. Proctor, Food Chem. 68 (2000) 327-332.
- 73. S. Sh. Rashidova, R. Yu. Milusheva, L. N. Semenova, M. Yu. Mukhamedjanova, N. L. Voropaeva, S. Vasilyeva, R. Faizieva, I. N. Ruban, Chromatographia 59 (2004) 779-782.
- 74. K. Barck, M. F. Butler, J. Appl. Polym. Sci. 98 (2005) 1581-1593.
- 75. V. B. V. Maciel, C. M. P. Yoshida, T. T. Franco, Carbohydr. Polym. 132 (2015) 537-545.
- 76. A. Ghaffari, K. Navaee, M. Oskoui, K. Bayati, M. Rafiee-Tehrani, Eur. J. Pharm. Biopharm. 67 (2007) 175-185.
- 77. J. F. Rabek, L. Å. Linden, H. Kaczmarek, B. J. Qu, W. F. Shi, Polym. Degrad. Stab. 37 (1992) 33-40.
- 78. J. F. Rabek, J. Lucki, B. J. Qu, W. F. Shi, Macromolecules 24 (1991) 836-843.
- 5. Wskaźniki dokonań naukowych z dnia 5.07.2018r.

Sumaryczny *impact factor* według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania: 55,088

Liczba cytowań publikacji wg bazy Web of Science (WoS): 400 (bez autocytowań)

Indeks Hirscha wg bazy WoS: 12

Johaneta Howalsmeta