

Wpływ wyładowań koronowych na właściwości warstwy wierzchniej polilaktydu

Magdalena Stepczyńska^{1),*}, Marian Żenkiewicz²⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.220

Streszczenie: Zbadano wpływ oddziaływania wyładowań koronowych (WK) na właściwości warstwy wierzchniej (WW) folii z polilaktydu (PLA). Modyfikowanie PLA prowadzono w atmosferze powietrza lub helu. Efekty modyfikowania w powietrzu lub w helu porównano na podstawie oceny zwilżalności, obliczonej — metodą Owensa-Wendta — swobodnej energii powierzchniowej (SEP) oraz, wyznaczonego z zastosowaniem spektroskopii fotoelektronowej, stopnia utlenienia (O/C) modyfikowanej WW.

Słowa kluczowe: polilaktyd, modyfikowanie warstwy wierzchniej, wyładowania koronowe, elektroda wysokonapięciowa.

Effects of corona treatment on the properties of the surface layer of polylactide

Abstract: The paper investigates the effect of corona discharge (CD) treatment on the properties of surface layer (SL) of polylactide (PLA) film. The modification of PLA was carried out in the air and helium atmosphere and the results were compared on the basis of the assessment of wettability, surface free energy (SFE) calculated using Owens–Wendt method as well as the degree of oxidation (O/C) of the modified SL, determined by photoelectron spectroscopy.

Keywords: polylactide, surface layer modification, corona discharges, high voltage electrode.

Materiały polimerowe, ze względu na niską cenę, cieszą się dużym zainteresowaniem w przemyśle opakowaniowym, gdzie są stosowane najczęściej, jako opakowania żywności i napojów. Niestety, ich odporność na czynniki środowiskowe stanowi poważny problem ekologiczny, ponieważ nieustannie zwiększająca się ilość odpadów z tworzyw polimerowych obciąża środowisko naturalne [1]. Nowe przepisy prawne, obowiązujące w Polsce od 1 stycznia 2002 r. [2–5], rosnąca świadomość zagrożeń związanych z zanieczyszczeniem środowiska, a także wyczerpujące się zasoby ropy naftowej, przyczyniły się do poszukania nowych metod zagospodarowania odpadów poużytkowych. Zgodnie z Dyrektywą 2005/20/WE [6], do 2014 roku poziom recyklingu opakowań z tworzyw polimerowych powinien wynosić 25 %. Dlatego, w ostatnich latach wzrasta zainteresowanie polimerami biodegradowalnymi, ponieważ w odróżnieniu od większości tradycyjnych polimerów syntetycznych produkowanych z ropy naftowej, w warunkach kompostowania przemysłowego ulegają one rozkładowi na wodę, ditlenek węgla i składniki mineralne. Koszty recyklingu opakowań z tradycyjnych materiałów polimero-

wych są ponadto około 6-krotnie większe niż koszty kompostowania odpadów z tworzyw biodegradowalnych [7–9].

Polilaktyd (PLA) jest polimerem biodegradowalnym, otrzymywanym z surowców odnawialnych. Wykorzystywano go głównie w medycynie, obecnie znalazł również zastosowanie w przemyśle opakowaniowym, jako materiał opakowań jednorazowego użytku. Korzystne właściwości użytkowe oraz biodegradowalność PLA wpływają na duże zainteresowanie nim środowisk zarówno naukowych, jak i przemysłowych. Aktualnie prognozuje się masowe wykorzystywanie PLA do wytwarzania opakowań produktów spożywczych [10–13]. Jednym z warunków zastosowania PLA do takich celów jest jednak odpowiednie przygotowanie jego warstwy wierzchniej (WW) do drukowania, klejenia lub zdobienia. Warstwę wierzchnią PLA modyfikuje się, m.in. za pomocą plazmy niskotemperaturowej, w tym metodą wyładowań koronowych [14, 15].

Wyładowania koronowe (WK) zachodzą na skutek różnicy potencjałów w przestrzeni międzyelektrodowej, wypełnionej gazem (najczęściej powietrzem), znajdującym się pod ciśnieniem atmosferycznym. Powstające i poruszające się w przestrzeni międzyelektrodowej elektrony, o energii kinetycznej od kilku do kilkunastu eV, uderzają w łańcuchy polimeru powodując rozrywanie niektórych wiązań chemicznych. Kreowane w ten sposób rodniki zapoczątkowują reakcje chemiczne, głównie utleniania, w wyniku których następuje modyfikacja

¹⁾ Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz.

²⁾ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

^{*} Autor do korespondencji, e-mail: m.stepczynska@ukw.edu.pl

WW polimeru. Rodniki takie, reagując m.in. z tlenem, ozonem, grupami OH, cząsteczkami wody, tworzą związki polarne, wpływające na zmianę właściwości powierzchniowych modyfikowanych wytworów [16–19]. Efekty procesu utleniania WW, spowodowane wyładowaniami koronowymi, można badać za pomocą spektroskopii fotoelektronowej (XPS) lub spektroskopii jonów wtórnych (SIMS) [20].

Modyfikowanie WW materiałów polimerowych prowadzi się głównie w celu zmiany właściwości tej warstwy, z hydrofobowych na hydrofilowe, poprawy właściwości adhezyjnych, zwiększenia czystości powierzchni oraz poprawy zwilżalności. Równomierność WK, a także ograniczenie strimerów, mogących powodować uszkodzenia modyfikowanego materiału, można uzyskać w wyniku zmniejszenia wartości jednostkowej energii (E_j) modyfikowania, zwężenia szczeliny międzyelektrodowej, a także generowania WK w gazie obojętnym [18, 21–23].

Celem niniejszego artykułu było zbadanie efektów modyfikowania WW folii z PLA, metodą wyładowań koronowych generowanych w powietrzu lub w helu. Modyfikowanie w atmosferze helu pozwala na poprawę równomierności WK, co ma szczególnie duże znaczenie w przypadku cienkich folii polimerowych. W tym celu konieczne było skonstruowanie pięcioostrzowej elektrody (EWN) wysokiego napięcia, umożliwiającej doprowadzenie helu w przestrzeń wyładowań koronowych. Wybór PLA do tych badań jest uzasadniony dynamicznym wzrostem produkcji tego polimeru w ostatnich latach, a także optymistycznymi prognozami dotyczącymi szerokich jego zastosowań, jako materiału przeznaczonego na opakowania żywności i przedmioty jednorazowego użytku.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiał

Polilaktyd 2002 D (NatureWorks®, USA); udział merów D — 3,5 % i merów L — 96,5 %, masowy wskaźnik

szybkości płynięcia 4,2 g/10 min (2,16 kg, 190 °C), gęstość 1,24 g/cm³, folia o grubości ok. 100 μm.

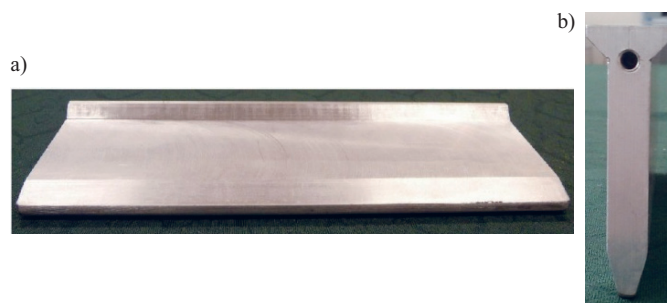
W procesie modyfikowania warstwy wierzchniej PLA zastosowano hel (Linde Gaz, Polska) o czystości 4,0 i zawartości He — min 99,99 %.

W pomiarach kąta zwilżania, w charakterze cieczy pomiarowych używano wody dwukrotnie destylowanej (Akchem, Polska) i dijdometanu (Sigma – Aldrich, Niemcy).

Aparatura

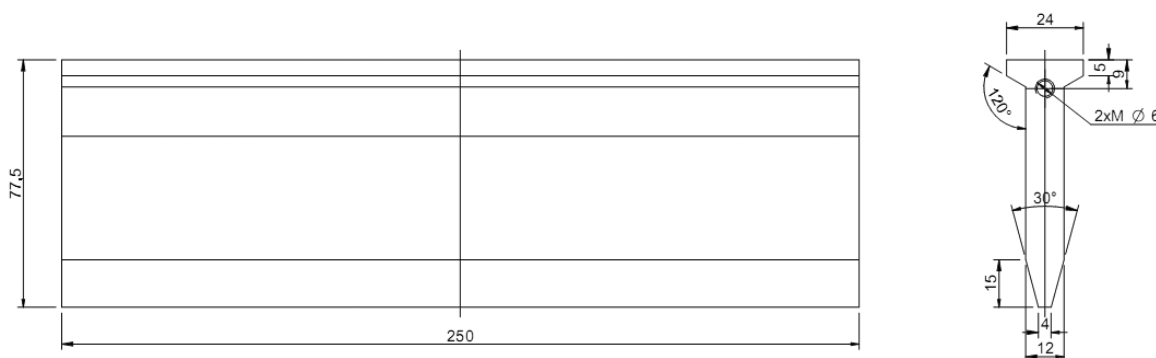
W procesie modyfikowania warstwy wierzchniej PLA wykorzystywano aktywator folii AF2 (Metalchem, Toruń), charakteryzujący się:

- generatorem o mocy 2 kW,
- dokładnością regulacji szczeliny międzyelektrodowej aktywatora: $\pm 0,1$ mm,
- częstotliwością wyładowań ok. 30 kHz, napięciem międzyelektrodowym ok. 15 kV,
- wymiennymi elektrodami wysokiego napięcia (EWN) — jednoostrzową do wyładowań w powietrzu (o długości 0,25 m) oraz wieloostrzową, z doprowadzeniem gazu (o długości 0,25 m),
- prędkością przesuwu folii od 0 do 100 m/min.



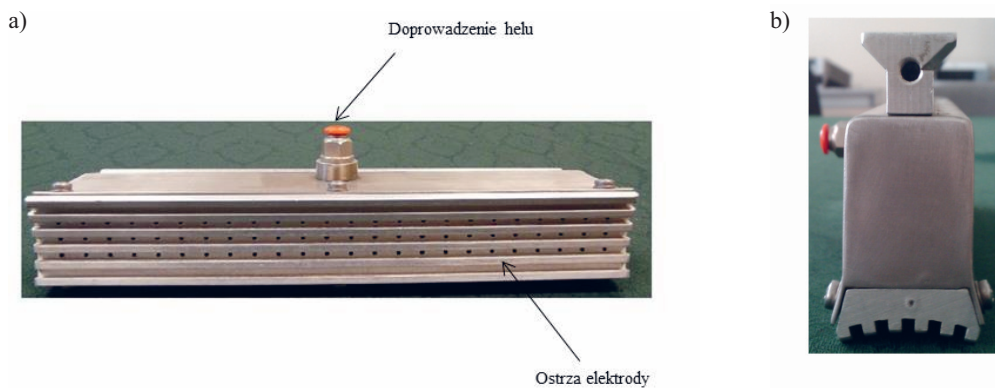
Rys. 1. Jednoostrzowa elektroda wysokiego napięcia: a) widok z dołu, b) widok z boku

Fig. 1. High-voltage edge electrode: a) bottom view, b) side view

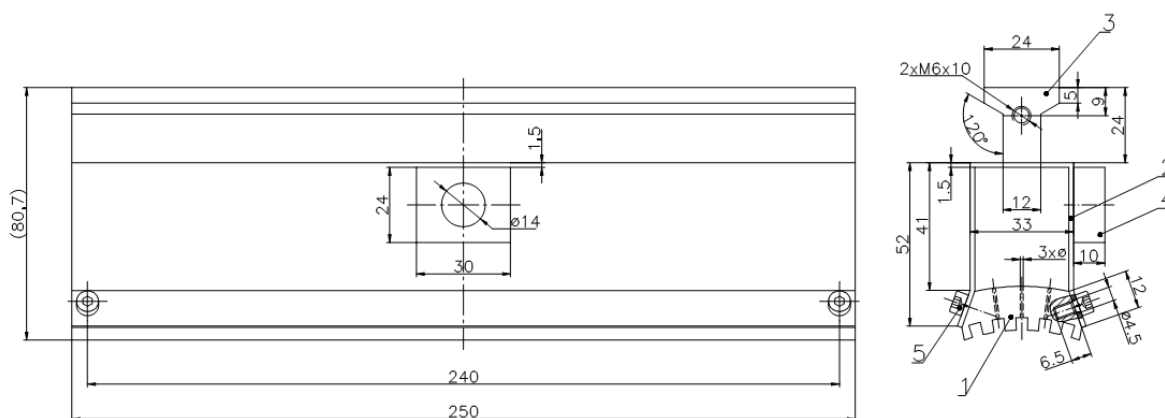


Rys. 2. Szkic jednoostrzowej elektrody wysokiego napięcia

Fig. 2. Technical drawing of high-voltage electrode



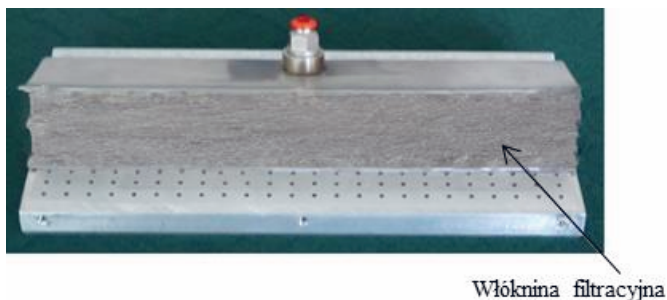
Rys. 3. Pięcioostrzowa elektroda wysokiego napięcia: a) widok z dołu, b) widok z boku
 Fig. 3. High-voltage electrode with five edges: a) a bottom view, b) side view



Rys. 4. Szkic pięcioostrzowej elektrody wysokiego napięcia: 1 – elektroda, 2 – uchwyt elektrody, 3 – uchwyt, 4 – puszka, 5 – śruba M4x6-8.8

Fig. 4. Technical drawing of high-voltage electrode with five edges: 1 – electrode, 2 – electrode holder, 3 – holder, 4 – casing, 5 – screw M4x6-8.8

Do modyfikowania próbek PLA w powietrzu stosowano jednoostrzową EWN (rys. 1), wykonaną z aluminium odporne na utleniające działanie ozonu. Szkic jednoostrzowej EWN przedstawia rys. 2.



Rys. 5. Wnętrze pięcioostrzowej elektrody wysokiego napięcia
 Fig. 5. The interior of high-voltage electrode with five edges

Modyfikowanie próbek PLA w helu prowadzono, wykorzystując pięcioostrzową EWN (rys. 3). Elektrode tę

również wykonano z aluminium. Szkic pięcioostrzowej EWN przedstawia rys. 4.

Szerokość i promień krzywizny powierzchni czynnej EWN ma wpływ na efektywność procesu modyfikowania, natomiast długość elektrody wynika z konstrukcji aktywatora. Energia kinetyczna cząstek plazmy rośnie wraz ze zwiększaniem się niejednorodności pola elektromagnetycznego. Ponieważ ta niejednorodność zależy od kształtu powierzchni wyładowczej (głównie od promieni krzywizny i liczby ostrzy), skonstruowano EWN wyposażoną w pięć ostrzy.

Wnętrze elektrody (rys. 5) wyścielone jest włókniną filtracyjną, która ułatwia równomierny przepływ gazu (helu) przez poszczególne otwory elektrody, tym samym zwiększa równomierność WK.

Pięcioostrzowa EWN umożliwiła efektywny przebieg procesu modyfikowania folii PLA metodą WK, równomiernie na całej jej długości. Zastosowanie helu wpłynęło na znaczne ograniczenie możliwości uszkodzeń folii, eliminując powstawanie strimerów o dużej mocy (wytwarzają się w szczelinie międzyelektrodowej w powietrzu).

Proces modyfikacji

Modyfikowanie warstwy wierzchniej PLA metodą WK prowadzono w powietrzu (warunki normalne, powszechnie stosowane w procesach przemysłowych) oraz w helu. Hel wybrano ze względu na to, że jest to gaz obojętny, ulegający znacznie łatwiej niż powietrze, jonizacji w szybkozmiennym polu elektromagnetycznym. Przed modyfikowaniem folię PLA myto za pomocą typowej myjki ultradźwiękowej, a następnie suszono w temperaturze pokojowej przez 24 h.

T a b e l a 1. Parametry procesu modyfikowania warstwy wierzchniej PLA

T a b l e 1. Process parameters for surface layer modification of PLA

E_j , kJ/m ²	P , W	v , m/min
0,5	200	96,0
1,0	400	96,0
1,5	400	64,0
2,0	400	48,0
3,5	400	27,4
5,0	400	19,2
7,0	400	13,7
10,0	400	9,6
20,0	400	4,8

Parametry realizowanego procesu modyfikacji warstwy wierzchniej PLA przedstawia tabela 1.

Metodyka badań

Próbki modyfikowane w powietrzu, przeznaczone do badań stopnia utleniania, oznaczono następująco: P1 ($E_j = 1$ kJ/m²), P3.5 ($E_j = 3,5$ kJ/m²), P7 ($E_j = 7$ kJ/m²), P20 ($E_j = 20$ kJ/m²). Próbki PLA, modyfikowane w atmosferze helu, oznaczono następująco: H1 ($E_j = 1$ kJ/m²), H3.5 ($E_j = 3,5$ kJ/m²), H7 ($E_j = 7$ kJ/m²) oraz H20 ($E_j = 20$ kJ/m²). Niemodyfikowane próbki PLA oznaczono symbolem L0.

— Do pomiarów kąta zwilżania wykorzystano goniometr DSA 100 (Krüss GmbH, Niemcy).

Krople wody lub diiodometanu umieszczano na środku powierzchni badanej próbki PLA. Objętość kropli podczas pomiaru zwiększano w sposób ciągły i jednocześnie następował pomiar dynamicznego kąta zwilżania.

W tabeli 2 przedstawiono zakres zmian objętości (V) kropli, szybkość (ΔV) jej napływu, oraz przedział czasu (τ) upływający między pomiarami kąta zwilżania przy użyciu poszczególnych cieczy pomiarowych.

W celu ograniczenia siły grawitacji, deformującej kulisty kształt kropli diiodometanu, którego ciężar właściwy, w przybliżeniu jest trzykrotnie większy od ciężaru

właściwego wody, w badaniach zastosowano krople diiodometanu o objętości prawie trzykrotnie mniejszej niż objętość kropli wody.

T a b e l a 2. Warunki pomiaru dynamicznego kąta zwilżania

T a b l e 2. Experimental conditions for dynamic contact angle measurements

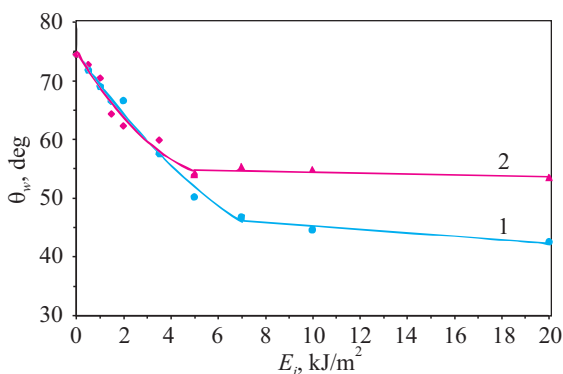
	V , μ l	ΔV , μ l/min	τ , s
Woda	3 ÷ 7	5	0,5
Dijodometan	1 ÷ 3	5	0,5

W przypadku każdej z próbek wykonano po 12 pomiarów kąta zwilżania wodą i diiodometanem, a następnie odrzucano dwie skrajne wartości najmniejszą i największą. W celu wyznaczenia kąta napływu, w odniesieniu do każdej kropli pomiarowej wykonano 96 pomiarów kąta zwilżania wodą i 45 — diiodometanem. Liczba pomiarów wynika z zakresu objętości (V) kropli oraz przyjętego przedziału czasu (τ) między pomiarami. Liczba pomiarów kąta zwilżania diiodometanem jest mniejsza ze względu na mniejszy zakres zmiany objętości kropli tej cieczy. Na podstawie uzyskanych danych odnoszących się do danej próbki, obliczano średnią wartość kąta zwilżania, odchylenie standardowe oraz przedział ufności.

— Badania stopnia utlenienia WW polilaktydu prowadzono metodą spektroskopii fotoelektronowej XPS, przy użyciu spektrofotometru elektronowego typu Escalab 210 (VG Scientific, Anglia), wyposażonego w anodę Al emitującą promieniowanie rentgenowskie o energii fotonów 1486,6 eV, przy czym maksymalna moc źródła promieniowania wynosiła 200 W. Ciśnienie w komorze analizatora podczas pomiaru wzrastało od $6 \cdot 10^{-7}$ do $8 \cdot 10^{-6}$ Pa, co było spowodowane desorpcją substancji gazowych z badanych próbek. Pomiary wykonano przy kącie emisji fotoelektronów $\alpha = 90^\circ$, któremu odpowiada średnia grubość warstwy badanej równa ok. 4 nm.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na rys. 6 przedstawiono zależność kąta (θ_w) zwilżania wodą badanej folii PLA, modyfikowanej w powietrzu lub w helu, od wartości jednostkowej energii (E_j) modyfikowania. Wraz ze wzrostem wartości E_j , kąt zwilżania wodą maleje. W przypadku próbek modyfikowanych w powietrzu zmiany θ_w mieszczą się w zakresie 74,5—42,5 deg, natomiast w helu 74,5—53,4 deg. Odchylenia standardowe od wartości średniej θ_w , w odniesieniu do próbek modyfikowanych w powietrzu, były mniejsze niż 2,4 deg, połowa przedziału ufności wyznaczonego z prawdopodobieństwem 0,95 mieściła się w zakresie od 0,2 do 1,6 deg. W odniesieniu do próbek modyfikowanych w helu, odchylenia standardowe od wartości średniej θ_w były mniejsze niż 2,1 deg, a połowa przedziału

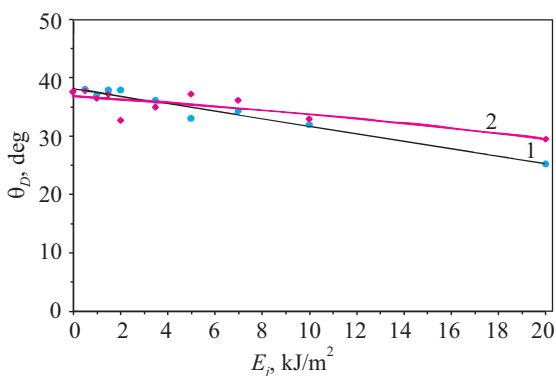


Rys. 6. Wpływ wartości jednostkowej energii (E_j) modyfikowania na kąt (θ_w) zwilżania wodą próbek modyfikowanych w powietrzu (1) lub helu (2)

Fig. 6. Effect of unit energy (E_j) on water contact angle (θ_w) of the samples modified in air (1) or in helium (2)

ufności wyznaczonego z prawdopodobieństwem 0,95 mieściła się w zakresie od 0,2 do 1,5 deg. Przedziały ufności określono na podstawie rozkładu normalnego t -Studenta.

Większe zmiany wartości kąta zwilżania wodą próbek modyfikowanych w powietrzu mogą być spowodowane powstającymi w powietrzu strimerami, wpływającymi na wzrost chropowatości badanej powierzchni, a w konsekwencji na zmniejszenie kąta zwilżania [24].



Rys. 7. Wpływ wartości jednostkowej energii (E_j) modyfikowania na kąt (θ_d) zwilżania diiodometanem próbek modyfikowanych w powietrzu (1) lub helu (2)

Fig. 7. Effect of unit energy (E_j) on diiodomethane contact angle (θ_d) of the samples modified in air (1) or in helium (2)

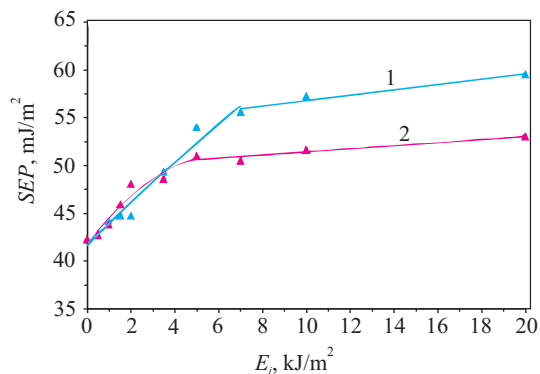
Rys. 7 przedstawia uzyskane wartości kąta (θ_d) zwilżania diiodometanem próbek PLA modyfikowanych w powietrzu lub helu, w funkcji E_j . W obu przypadkach kąty θ_d maleją w podobny sposób. Zakres zmian kąta zwilżania diiodometanem próbek modyfikowanych w powietrzu mieści się w zakresie od 37,6 do 25,2 deg, natomiast modyfikowanych w helu — od 37,6 do 29,5 deg. Odchylenia standardowe od wartości średniej θ_d próbek modyfikowanych w powietrzu były mniejsze niż 4,9 deg,

połowa przedziału ufności wyznaczonego z prawdopodobieństwem 0,95, mieściła się w zakresie od 0,2 do 3,2 deg. W odniesieniu do próbek modyfikowanych w helu, odchylenia standardowe od wartości średniej θ_d były mniejsze niż 2 deg, a połowa przedziału ufności wyznaczonego z prawdopodobieństwem 0,95 mieściła się w zakresie od 0,2 do 1,6 deg. Przedziały ufności określono na podstawie rozkładu normalnego t -Studenta.

Wraz ze wzrostem jednostkowej energii modyfikowania następuje zmniejszenie wartości kątów zwilżania wodą lub diiodometanem, próbek modyfikowanych w powietrzu lub helu. Większe zmiany następujące w przypadku zwilżania folii wodą są spowodowane większym udziałem sił polarnych w oddziaływaniach międzycząsteczkowych. Znacznie większy wzrost oddziaływań z modyfikowaną folią PLA, cieczy polarnej niż dyspersyjnej, jest efektem procesu modyfikacji, tzn. powstaniem w warstwie wierzchniej PLA grup polarnych silnie oddziałujących z cząsteczkami wody. Oddziaływania o charakterze dyspersyjnym mają tu mniejsze znaczenie.

Na rys. 8 przedstawiono zależność, obliczonej na podstawie wartości θ_w i θ_d swobodnej energii powierzchniowej (SEP) próbek PLA modyfikowanych w powietrzu lub w helu, od wartości jednostkowej energii E_j modyfikowania. W obu przypadkach wraz ze wzrostem wartości E_j rośnie też SEP . Zmiany wartości SEP próbek PLA modyfikowanych w powietrzu mieszczą się w przedziale 42,3–59,5 mJ/m², natomiast w helu — od 42,3 do 53,0 mJ/m². Odchylenia standardowe od wartości średniej SEP próbek modyfikowanych w powietrzu były mniejsze niż 1,5 deg, połowa przedziału ufności wyznaczonego z prawdopodobieństwem 0,95 mieściła się w zakresie od 0,1 do 0,9 deg, natomiast w odniesieniu do próbek modyfikowanych w helu, wartości odchylenia standardowego od wartości średniej SEP były mniejsze niż 0,95 deg, a połowa przedziału ufności mieściła się w przedziale 0,05–0,6 deg.

Zwiększenie wartości SEP wynika głównie ze wzrostu składowej polarnej, na skutek powstania grup polar-

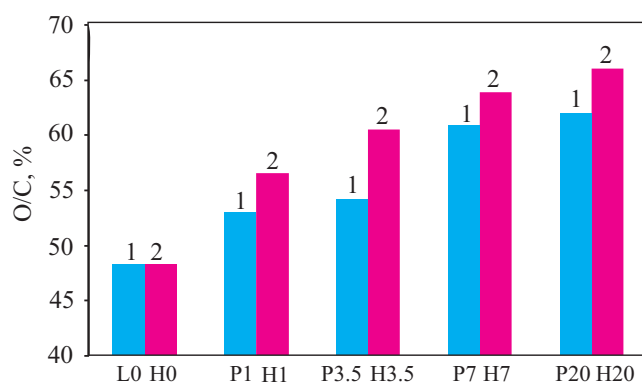


Rys. 8. Wpływ wartości jednostkowej energii (E_j) modyfikowania na swobodną energię powierzchniową (SEP) próbek modyfikowanych w powietrzu (1) lub w helu (2)

Fig. 8. Effect of unit energy (E_j) on surface free energy (SEP) of the samples modified in air (1) or in helium (2)

nych, silnie oddziałujących z cząsteczkami wody i wpływających na poprawę zwilżalności. Większy wzrost wartości SEP próbek modyfikowanych w powietrzu może mieć, jak już wspomniano, związek z powstającymi w powietrzu strimerami, które zwiększając chropowatość powierzchni badanej, powodują zmniejszenie kąta zwilżania, a tym samym wzrost SEP [25].

Wyznaczony metodą analizy ilościowej stopień utlenienia WW próbek PLA, modyfikowanych w powietrzu lub w helu z zastosowaniem różnych wartości E_j , przedstawia rys. 9.



Rys. 9. Stopień utlenienia (O/C) warstwy wierzchniej próbek PLA modyfikowanych w powietrzu (1) lub w helu (2)

Fig. 9. Oxidation degree (O/C) of the surface layer of PLA samples modified in air (1) or in helium (2)

Stopień utlenienia (O/C), wyrażony w procentach, jest określony jako iloraz liczby atomów tlenu i węgla występujących w badanej WW. Wraz ze wzrostem E_j wartości O/C warstwy wierzchniej PLA zwiększają się, podczas modyfikowania jej w atmosferze zarówno powietrza, jak i helu. Wzrost O/C jest spowodowany rosnącym udziałem grup tlenowych, których powstawanie inicjują wolne rodniki, wchodzące w reakcję z tlenem z otoczenia i generowane pod wpływem energii elektronów uderzających w modyfikowaną folię.

Wzrost liczby atomów tlenu w WW próbek modyfikowanych w helu jest większy niż w WW próbek modyfikowanych w powietrzu, a tym samym większa jest wartość O/C. Źródłem atomów tlenu w procesie modyfikacji w helu jest powietrze przedostające się do obszaru szczeliny międzyelektrodowej. Większy wzrost liczby atomów tlenu jest spowodowany tym, że wyładowania koronowe w helu są bardziej równomierne, a zatem pokrywają większą powierzchnię modyfikowanej folii niż ma to miejsce w przypadku WK generowanych w powietrzu. Powstające w powietrzu, tzw. strimery (rozgałęzione kanały plazmy) powodują nierównomierne modyfikowanie WW, czyli pokrycie mniejszej powierzchni próbek, co skutkuje mniejszym wzrostem stopnia ich utlenienia.

Zmiany stopnia utlenienia ($\Delta O/C$) warstwy wierzchniej próbek modyfikowanych w powietrzu lub w helu przed-

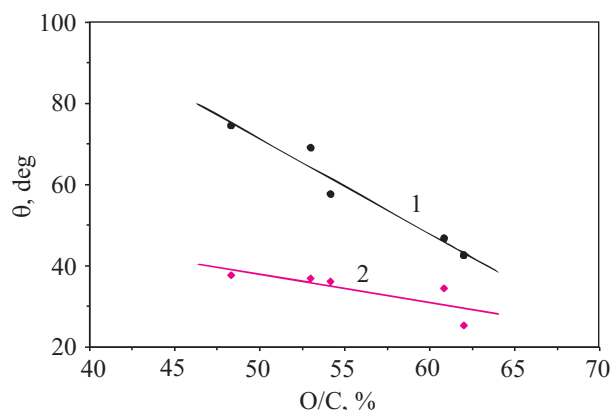
stawiono w tabeli 3. Wielkość $\Delta O/C$ zdefiniowano jako różnicę wartości O/C próbki modyfikowanej w powietrzu lub w helu i wartości O/C próbki niemodyfikowanej.

T a b e l a 3. Zmiany stopnia utlenienia ($\Delta O/C$) folii PLA, w zależności od zastosowanego gazu i wartości E_j

T a b l e 3. Dependence of $\Delta O/C$ values of PLA films on type the applied gas and unit energy E_j

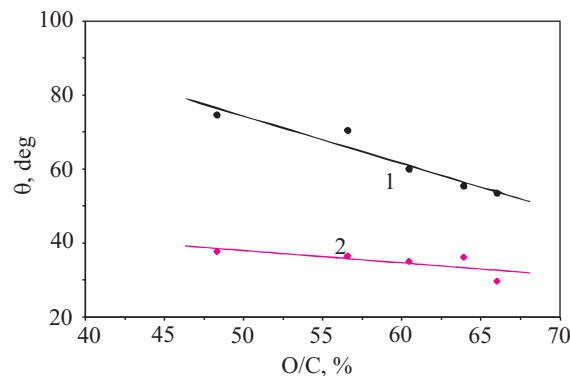
E_j , kJ/m ²	$\Delta O/C$, %	
	modyfikacja w powietrzu	modyfikacja w helu
1	4,7	8,2
3,5	5,8	12,2
7	12,5	15,6
20	13,7	17,7

Wzrost wartości $\Delta O/C$ modyfikowanych próbek PLA jest efektem pożądanym pod względem właściwości



Rys. 10. Zależność kątów θ_w (1) i θ_d (2) od stopnia utlenienia WW folii PLA modyfikowanej w powietrzu

Fig. 10. Dependence of contact angles θ_w (1) and θ_d (2) on oxidation degree of the surface layer of PLA samples modified in air



Rys. 11. Zależność kątów θ_w (1) i θ_d (2) od stopnia utlenienia WW folii PLA modyfikowanej w helu

Fig. 11. Dependence of contact angles θ_w (1) and θ_d (2) on oxidation degree of the surface layer of PLA samples modified in helium

adhezyjnych tego polimeru. Implementacja tlenu w strukturę cząsteczkową PLA powoduje powstanie fragmentów łańcucha charakteryzujących się momentem dipolowym, wynikającym z dużej różnicy elektroujemności atomów tlenu i węgla lub wodoru. Makrocząsteczki zawierające grupy polarne zmieniają właściwości powierzchniowe PLA, powodując wzrost SEP, a zwłaszcza jej składowej polarnej.

Rysunki 10 i 11 przedstawiają zależność kąta zwilżania wodą (θ_w) lub dijdometanem (θ_d) od stopnia utlenienia WW próbek modyfikowanych, odpowiednio, w atmosferze powietrza lub helu.

Kąty zwilżania wodą próbek modyfikowanych w powietrzu lub w helu maleją znacznie wraz ze wzrostem wartości O/C, natomiast kąty zwilżania dijdometanem próbek modyfikowanych w powietrzu lub helu, ze wzrostem wartości O/C maleją w mniejszym stopniu. Wraz ze wzrostem O/C, kąty zwilżania wodą lub dijdometanem maleją liniowo znacznie wyraźniej w przypadku próbek PLA modyfikowanych w powietrzu niż w helu.

PODSUMOWANIE

Zastosowanie pięcioostrzowej elektrody wysokiego napięcia umożliwia generowanie wyładowań koronowych w atmosferze helu (a także innych gazów) i skuteczne modyfikowanie warstwy wierzchniej PLA. Elektroda ta nie eliminuje w pełni dostępu powietrza (a tym samym i tlenu) do przestrzeni szczeliny międzyelektrodowej, co w przypadku modyfikowania warstwy wierzchniej PLA jest efektem korzystnym.

Wartości kątów zwilżania wodą lub dijdometanem próbek modyfikowanych w powietrzu lub w helu, maleją ze wzrostem wartości E_p , przy czym charakter tych zmian jest podobny. Większy spadek wartości θ_w i θ_d próbek modyfikowanych w powietrzu niż próbek modyfikowanych w helu, może być związany z większą chropowatością ich powierzchni.

W przedziale stosowanych wartości E_p , wartość swobodnej energii powierzchniowej PLA modyfikowanego w powietrzu lub w helu rośnie, odpowiednio, o 28,9 % lub o 20,2 % w stosunku do swobodnej energii powierzchniowej PLA niemodyfikowanego, co spowodowane jest wzrostem polarnej składowej tej energii.

Wraz ze wzrostem wartości E_p wzrasta stopień utlenienia warstwy wierzchniej PLA modyfikowanego w powietrzu lub w helu. Większy wzrost stopnia utlenienia (dochodzący do 27,3 % w stosunku do stopnia utlenienia próbki niemodyfikowanej) jest zauważalny w warstwie wierzchniej PLA modyfikowanego w helu.

LITERATURA

- [1] Żakowska H.: „Systemy recyklingu odpadów opakowaniowych w aspekcie wymagań ochrony środowiska”, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego, Poznań 2008.
- [2] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach, Dz. U. 2001, Nr 62, poz. 628; zmiany: Dz. U. 2002, Nr 199, poz. 1671; Dz. U. 2003, Nr 7, poz. 78.
- [3] Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o opakowaniach i odpadach opakowaniowych, Dz. U. 2001, Nr 63, poz. 638; zmiana Dz. U. 2003, Nr 7, poz. 78.
- [4] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 30 czerwca 2001 r. w sprawie rocznych poziomów odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych i użytkowych, Dz. U. 2001, Nr 69, poz. 719.
- [5] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 14 czerwca 2007 r. w sprawie rocznych poziomów odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych i użytkowych, Dz. U. 2007, Nr 109, poz. 752.
- [6] Dyrektywa 2005/20/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 9 marca 2005 r. zmieniająca dyrektywę 94/62/WE w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych.
- [7] Stepczyńska M.: „Wpływ wyładowań koronowych na właściwości warstwy wierzchniej polilaktidu”, Rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska, Poznań 2012.
- [8] Żuchowska D., Steller R., Meissner W.: *Polimery* 2007, 52, 524.
- [9] Gołębiowski J., Gibas E., Malinowski R.: *Polimery* 2008, 53, 799.
- [10] „Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing and Application”, (Eds. Auras R., Lim L., Selke S., Tsuji H.), Wiley, Hoboken 2010.
- [11] Lunt J.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, 59, 145, [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00148-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00148-1)
- [12] Vink E.T.H., Rábago K.R., Glassner D.A., Gruber P.R.E.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, 80, 403, [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00372-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00372-5)
- [13] Żakowska H.: *Chem. Rev.* 2006, 7, 1.
- [14] Żenkiewicz M., Richert J., Rytlewski P., Moraczewski K.: *Plasma Processes Polym.* 2009, 6, 387, <http://dx.doi.org/10.1002/ppap.200930901>
- [15] Żenkiewicz M., Rytlewski P., Malinowski R.: *Polimery* 2011, 56, 185.
- [16] Belevtsev A.A., Biberman L.M.: *Beitr. Plasmaphys.* 1983, 23, 313, <http://dx.doi.org/10.1002/ctpp.19830230310>
- [17] Napartovich A.P.: *Plasmas Polym.* 2001, 6, 1, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1011313322430>
- [18] Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
- [19] Stepczyńska M., Żenkiewicz M.: *Przetwórstwo Tworzyw* 2009, 1, 7.
- [20] Stepczyńska M., Żenkiewicz M.: *Przem. Chem.* 2011, 90, 1774.
- [21] Pandiyaraj K.N., Selvarajan V., Deshmukh R.R., Gao C.: *Vacuum* 2009, 83, 332.
- [22] Gilbertson T.J.: *Polym. Laminat. Coat.* 1992, 75, 137.
- [23] Sutherland I., Popat R.P., Brewis D.M., Calder R.: *J. Adhes.* 1994, 46, 79, <http://dx.doi.org/10.1080/00218469408026651>
- [24] Marmur A.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 1992, 6, 689, <http://dx.doi.org/10.1163/156856192X01042>
- [25] Stepczyńska M., Żenkiewicz M.: *Przem. Chem.* 2010, 89, 1637.