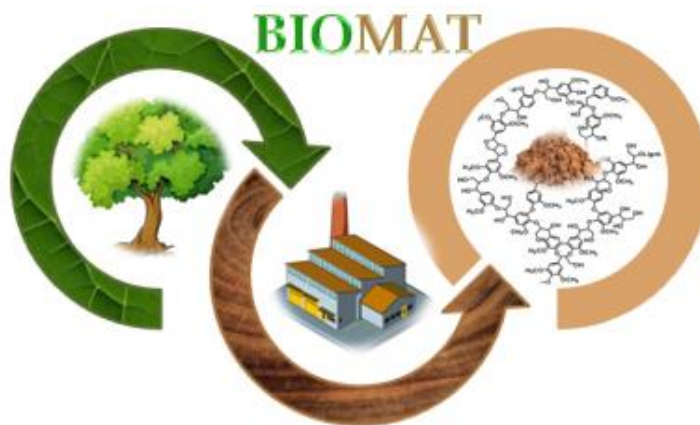


UNIWERSYTET ŚW. CYRYLA I METODEGO W SKOPJE, MACEDONIA



Część 3

Zielone kompozyty oparte na ligninie z odpadów drzewnych: proces waloryzacji i charakterystyka

autorzy:

JADRANKA BLAZHEVSKA GILEV, MARIJA PROSHEVA, ANDREA PETANOVA

Skopje 2025

E-skrypt powstał
w ramach projektu zatytułowanego

*„Doskonalenie kompetencji dydaktycznych w zakresie projektowania
biomateriałów nowej generacji z odpadów drzewnych”*

Nr projektu: 2024-1-PL01-KA220-HED-000246133

Program Erasmus+:

KA220-HED – Partnerstwa na rzecz współpracy w szkolnictwie wyższym.

1. Ablacja laserowa

Wstęp

Akronim **LASER** pochodzi od wyrażenia Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Lasery charakteryzują się monochromatycznością, czyli generowaniem wiązki o jednej długości fali, koherencją polegającą na tym, że wszystkie fotony posiadają tę samą polaryzację, oraz kolimacją, co oznacza, że wiązka laserowa nie rozprasza się i może być skupiona w punkt o małej średnicy (Claverie, 2020). Termin **ablacja** odnosi się do usuwania materiału, poprzez topnienie lub parowanie, spowodowanego absorpcją energii z zewnętrznego źródła, na przykład z wyładowań elektrycznych lub wiązki laserowej. **Ablacja laserowa** wykorzystuje energię lasera do usuwania materiału z powierzchni ciała stałego poprzez topnienie, sublimację, jonizację, erozję lub eksplozję, tworząc parę, plazmę lub drobne cząstki. Ablacja laserowa może być procesem termicznym lub nietermicznym, umożliwiającym usuwanie atomów z ciał stałych przy użyciu lasera pracującego w trybie ciągłym (CW) lub pulsacyjnym. Lasery pracujące w trybie ciągłym emitują ciągłą, nieprzerwaną wiązkę promieniowania, podczas gdy lasery pulsacyjne emitują wiązkę o krótkim czasie trwania impulsów (Russo et al., 2007; Zhang and Guan, 2014). Gdy powierzchnia stała jest naświetlana laserem ciągłym lub pulsacyjnym, materiał zaczyna się nagrzewać w wyniku absorpcji energii. W rezultacie przyspiesza się ruch termiczny niektórych cząstek. Gdy pochłonięta energia przekracza energię sublimacji, cząstki materiału stałego zaczynają parować lub sublimować, tworząc chmurę „pary” nad materiałem, czyli część materiału ulega ablacji. **Szybkość ablacji laserowej** $\dot{N}$ definiuje się jako liczbę cząstek usuwanych w procesie ablacji na jednostkę powierzchni w jednostce czasu (wzór 1):

$$\dot{N} = \rho d / \tau m \quad (1)$$

gdzie: τ – czas trwania impulsu laserowego, ρ – gęstość materiału docelowego, d – grubość warstwy materiału podlegającej ablacji, m – masa atomu usuwanego w procesie ablacji (Zhang and Guan, 2014).

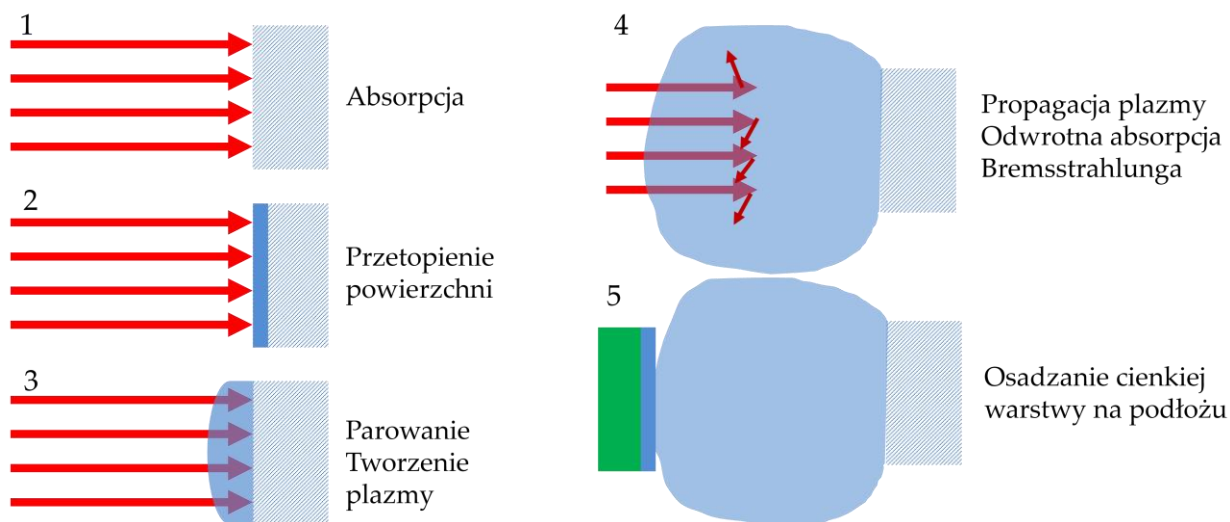
W zależności od czasu trwania wiązki laserowej oraz oddziaływań między fotonami lasera, a materiałem, mechanizmy ablacji laserowej można sklasyfikować w następujący sposób:

- ablacja termiczna – materiał absorbuje energię promieniowania laserowego i przekształca ją w ciepło, co prowadzi do parowania lub topnienia. Ten mechanizm zależy od właściwości termicznych materiału (przewodność cieplna i temperatura topnienia). Ablacja termiczna zachodzi głównie przy użyciu impulsów laserowych o dużej mocy (Ravi-Kumar et al., 2019).
- ablacja fotochemiczna – zachodzi, gdy energia wiązki laserowej jest wystarczająco wysoka, aby bezpośrednio zerwać wiązania chemiczne w materiale bez istotnego wzrostu temperatury. W rezultacie materiał poddawany ablacji doznaje minimalnych uszkodzeń termicznych. Ablacja fotochemiczna jest charakterystyczna dla laserów ultrafioletowych, które posiadają wysoką energię fotonów (Ravi-Kumar et al., 2019).

Pulsacyjna ablacja laserowa jest powszechnie stosowaną techniką do wytwarzania cienkich warstw. Proces nanoszenia cienkich warstw za pomocą lasera zwany depozycją laserową impulsową przebiega w kilku etapach:

- 1) ablacja laserowa i tworzenie plazmy: wiązka laserowa o wysokiej energii jest skupiona na powierzchni tarczy (materiału poddanego ablacji), co powoduje szybkie pochłanianie energii i podgrzewanie powierzchni do punktu parowania. Prowadzi to do parowania i jonizacji materiału, tworząc plazmę o wysokiej gęstości na powierzchni.
- 2) izotermiczne i adiabatyczne rozszerzanie plazmy: powstała chmura plazmy nadal absorbuje energię lasera, co prowadzi do wzrostu temperatury i ciśnienia wewnętrznego. W wyniku tego plazma rozszerza się prostopadle do powierzchni tarczy, tworząc eliptyczną chmurę.
- 3) nanoszenie cienkiej warstwy: plazma porusza się przez reaktor i gdy dociera do powierzchni podłoża, cząstki gazowe łączą się i agregują, tworząc cienką warstwę na powierzchni podłoża (Zhang and Guan, 2014).

Rysunek 1.1 przedstawia proces nanoszenia cienkiej warstwy za pomocą pulsacyjnej ablacji/nanoszenia laserowego.



Rysunek 1.1. Schematyczne przedstawienie procesu osadzania cienkich warstw metodą ablacji/osadzania laserem impulsowym.

Charakterystyka wiązki laserowej, taka jak: czas trwania impulsu, długość fali, częstotliwość impulsów, gęstość energii, pozycja ogniskowania oraz tryb skanowania, ma istotny wpływ na proces ablacji. Krótsze impulsy umożliwiają większy stopień parowania przy minimalnym topieniu, natomiast dłuższe impulsy powodują większą dyfuzję ciepła i większe uszkodzenia termiczne. Dla większej wydajności ablacji i ograniczenia uszkodzeń termicznych, długość fali lasera powinna być dopasowana do właściwości optycznych materiału, ponieważ różne materiały absorbują promieniowanie o różnych długościach fal. Istotna jest również częstotliwość powtarzania impulsów – optymalna częstotliwość zapobiega nagrzewaniu i pozwala chmurze plazmy rozproszyć się między impulsami. Gęstość energii musi przekraczać próg ablacji materiału, aby możliwe było skuteczne oddzielenie cząstek. Dodatkowo wiązka laserowa musi być odpowiednio skupiona, aby skoncentrować energię na tarczy, co umożliwia

skuteczną ablację materiału i tworzenie plazmy, która następnie osadza się na odpowiednim podłożu (Ravi-Kumar et al., 2019).

Ze względu na prostotę, szybkość i możliwość precyzyjnej kontroli, ablacja/osadzanie laserowe znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle, nauce i technologii do produkcji wysokiej jakości folii i struktur.

Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest osadzanie cienkich warstw ligniny poprzez ablację laserową.

Sprzęt

Impulsowy laser CO₂ typu TEA (ang. Transversely Excited Atmospheric = wzbudzany poprzecznie atmosferycznie) działający w zakresie podczerwieni

Prasa hydrauliczna

Pompa turbomolekularna

Odczynniki

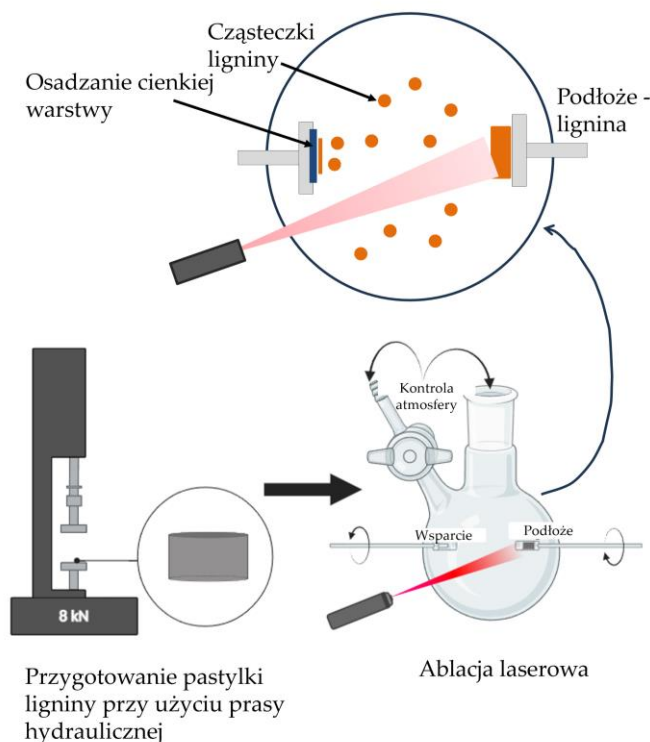
Lignina

Wykonanie ćwiczenia

Przed rozpoczęciem osadzania cienkich warstw ligninę sprasowano w kompaktową tabletkę (tarcza) za pomocą prasy hydraulicznej. Osadzanie cienkich warstw przeprowadzono w szklanym reaktorze zamkniętym soczewką wykonaną z NaCl. Tarcza i odpowiadające jej podłoża, na które nanoszono warstwę, umieszczono w odległości około 45 mm. Za pomocą pompy turbomolekularnej wytworzono próżnię 10⁻³ Pa. Aby uzyskać równomierne osadzanie warstw, a także zoptymalizować właściwości materiału, uchwyty, na których umieszczano tarczę i podłoże, były ręcznie obracane w trakcie eksperymentu. Wiązka laserowa była ogniskowana na powierzchni tarczy za pomocą soczewki ZnSe (F = 500 mm) zamontowanej na diafragmie o średnicy 25 cm. Natężenie wiązki wynosiło 15 J/m². Częstotliwość impulsów wynosiła 1 Hz; czas trwania eksperymentu to 80 minut. Jako podłoże wykorzystano płytki miedziane, szkło i korund, aby umożliwić skuteczną analizę osadzonej warstwy różnymi technikami spektroskopowymi. Rysunek 1.2. przedstawia schematyczną prezentację procesu osadzania cienkich warstw metodą ablacji laserowej.

Interpretacja wyników

- Zbadać właściwości optyczne uzyskanego materiału za pomocą spektroskopii absorpcyjnej UV-Vis.
- Ocenic morfologię powstałej cienkiej warstwy za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej.



Rysunek 1.2. Schematyczne przedstawienie procesu osadzania cienkich warstw metodą ablacji laserowej.

2. Przygotowanie kompozytów lignina/polimer metodą mieszania emulsji

Wstęp

Polimeryzacja w środowisku wodnym stanowi wydajną i przyjazną dla środowiska alternatywę dla tradycyjnych technik polimeryzacji. Woda, jako faza ciągła, nie tylko przyczynia się do zwiększenia bezpieczeństwa podczas syntezy, lecz także obniża lepkość ośrodka reakcyjnego. Poprawia to transfer ciepła, umożliwiając bardziej efektywną kontrolę warunków temperaturowych, a więc daje większą elastyczność w przygotowywaniu formulacji. W porównaniu z metodami polimeryzacji wykorzystującymi rozpuszczalniki organiczne, podczas polimeryzacji w środowisku wodnym emisja lotnych związków organicznych jest znacząco mniejsza, co stanowi o ekologicznej przewadze tej metody (Pieters i Mekonnen, 2024; Prosheva i in., 2025). Najczęściej stosowanym rodzajem polimeryzacji do syntezy wodnych dyspersji polimerowych jest polimeryzacja emulsyjna (Prosheva i in., 2025). Polimeryzacja emulsyjna ma ogromne znaczenie przemysłowe, ponieważ pozwala na istotną kontrolę morfologii i struktury polimeru. Polimery stosowane jako powłoki, kleje, farby itp. są najczęściej

otrzymywane właśnie tą metodą (Cummings i in., 2019). **Polimeryzacja emulsyjna** jest heterogeniczną polimeryzacją rodnikową, która polega na przygotowaniu stabilnej emulsji hydrofobowych monomerów zdyspergowanych w fazie wodnej przy pomocy surfaktantu. Konwersja monomerów do polimeru rozpoczyna się w momencie dodania do układu inicjatora, który generuje rodniki. Po zakończeniu reakcji uzyskuje się stabilną dyspersję cząstek polimeru w wodzie, nazywaną *dyspersją polimerową* lub *lateksem* (Cummings i in., 2019). W polimeryzacji emulsyjnej prowadzonej w warunkach laboratoryjnych stosuje się kilka podstawowych reagentów: monomery, wodę, surfaktant i inicjator. W warunkach przemysłowych formułacje do polimeryzacji emulsyjnej są znacznie bardziej złożone i mogą zawierać ponad 20 różnych składników (Van Herk, 2013).

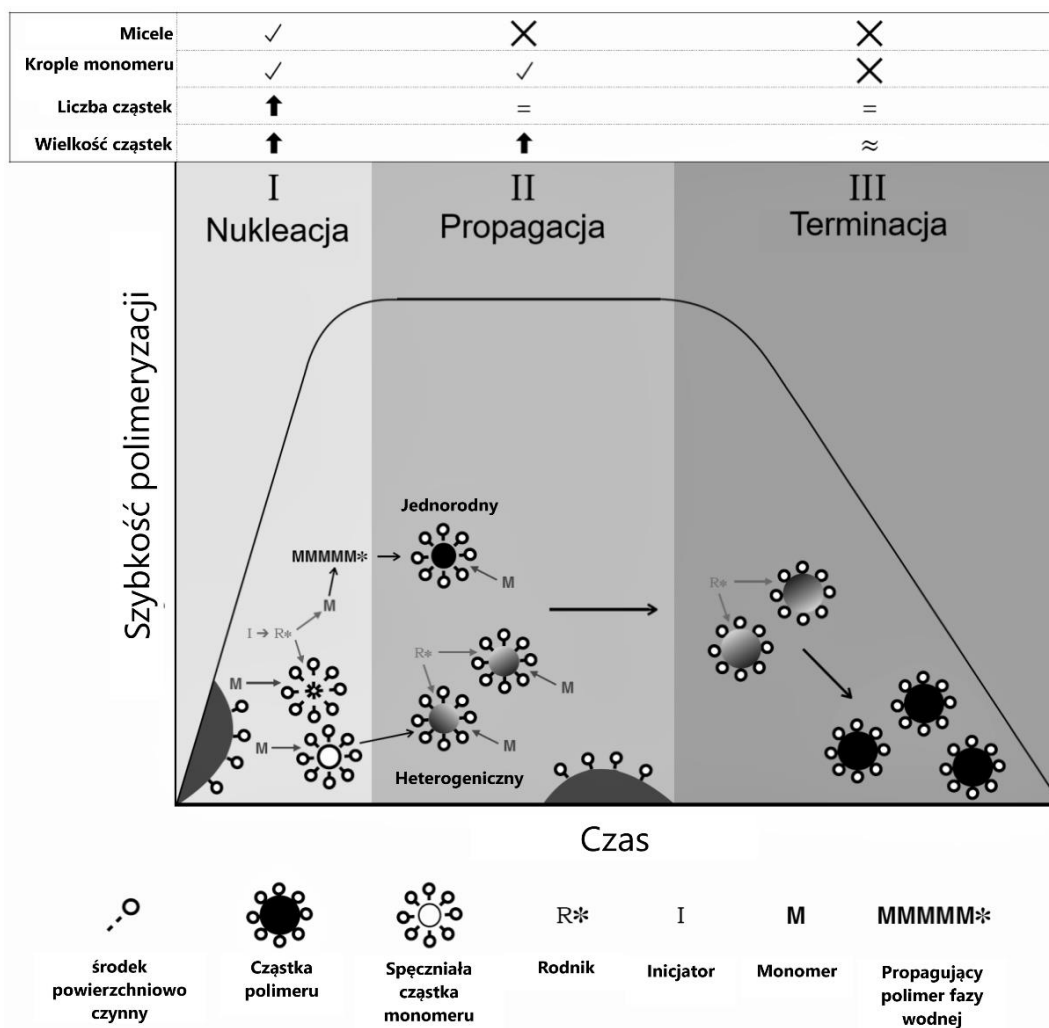
Jak już wspomniano, woda stosowana jest jako medium dyspergujące i posiada wiele zalet, takich jak niska lepkość i dobre przewodzenie ciepła, a także niski koszt i ograniczony negatywny wpływ na środowisko (Berber, 2013). Monomery używane w tym procesie cechują się ograniczoną rozpuszczalnością w wodzie – najczęściej są to monomery akrylanowe i metakrylanowe, styren, chlorek winylu i podobne. Często dodaje się również monomery funkcyjne, zwykle w bardzo małych ilościach, które pełnią określone funkcje, np. poprawiają kompatybilność, zwiększają stopień usieciowania, reaktywność, stabilność, itp. (Berber, 2013).

Jeśli chodzi o inicjatory, stosuje się zarówno inicjatory rozpuszczalne w fazie wodnej (nadsiarczany potasu, sodu i amonu), jak i inicjatory rozpuszczalne w fazie organicznej (fazie monomerowej) (azobisisobutyronitryl). W niektórych przypadkach mogą być również stosowane inicjatory typu redoks. W przypadku surfaktantów, stosowane są różne ich rodzaje: anionowe, kationowe, niejonowe lub amfoteryczne (Van Herk, 2013).

Poniższe informacje krótko wyjaśniają mechanizm polimeryzacji emulsyjnej. Polimeryzacja emulsyjna rozpoczyna się od tworzenia miceli w fazie wodnej. Micele są agregatami surfaktantu i powstają, gdy stężenie surfaktantu osiąga krytyczne stężenie micelizacji, przy czym znaczna ilość surfaktantu pozostaje rozpuszczona w fazie wodnej. Po dodaniu monomerów, znikoma ich ilość rozpuszcza się w wodzie, podczas gdy reszta tworzy duże krople monomeru stabilizowane nadmiarem surfaktantu, a niewielka część monomerów, około 1%, dyfunduje do wnętrza miceli (Berber, 2013; Cummings i in., 2019; Lovell i Schork, 2020). W związku z tym, zanim dodany zostanie inicjator, powstaje emulsja składająca się z trzech części: fazy wodnej, dużych kropli monomeru zdyspergowanych w fazie wodnej oraz miceli zawierających rozpuszczone monomery. Reakcja rozpoczyna się od dodania inicjatora, który dysocjuje na swobodne rodniki. Rodniki te reagują z monomerami rozpuszczonymi w wodzie, tworząc rozpuszczalne w wodzie rodniki oligomerowe. Gdy oligomery osiągną krytyczną długość, stają się hydrofobowe i zaczynają wnikać do miceli napełnionych monomerem, co prowadzi do nukleacji cząstki polimeru (Cummings i in., 2019; Lovell i Schork, 2020). Ponieważ micle mają większą powierzchnię właściwą w porównaniu z kroplami monomeru, nukleacja wewnątrz miceli jest mechanizmem dominującym; ten typ nukleacji nazywa się micelną lub heterogeniczną i dominuje w przypadkach, gdy stężenie surfaktantu jest wyższe od krytycznego stężenia micelnego. Nukleacja homogeniczna zachodzi przy niższych stężeniach surfaktantu. W tym przypadku wolne rodniki reagują z monomerami stabilizowanymi w fazie wodnej, tworząc oligomery. Oligomery te są również stabilizowane przez surfaktant i kontynuują wzrost w fazie wodnej aż do osiągnięcia pewnego

krytycznego stopnia polimeryzacji, po czym łańcuchy stają się nierozpuszczalne w wodzie i zaczynają się wytrącać (Cummings i in., 2019; Lovell i Schork, 2020).

Rysunek 2.1 przedstawia trzy fazy polimeryzacji emulsyjnej.



Rysunek 2.1. Schematyczne przedstawienie trzech faz polimeryzacji emulsyjnej (Cummings i in., 2019).

Pierwsza faza odnosi się do nukleacji cząstek polimeru. W tym etapie liczba cząstek wzrasta, a tym samym szybkość polimeryzacji rośnie z czasem. Przemiana monomeru na końcu tego etapu wynosi mniej niż 20% wagowych, a faza ta uznawana jest za zakończoną, gdy w układzie nie ma już miceli napęczniałych monomerem (Berber, 2013; Cummings i in., 2019). W drugiej fazie szybkość polimeryzacji jest stała. W tym czasie zachodzi dyfuzja monomerów z kropli monomeru do rosnących cząstek polimeru, przy czym stężenie monomeru w cząstkach pozostaje niezmiennione. W rezultacie długość łańcuchów polimeru zwiększa się, a objętość kropli monomeru maleje. Druga faza uznawana jest za

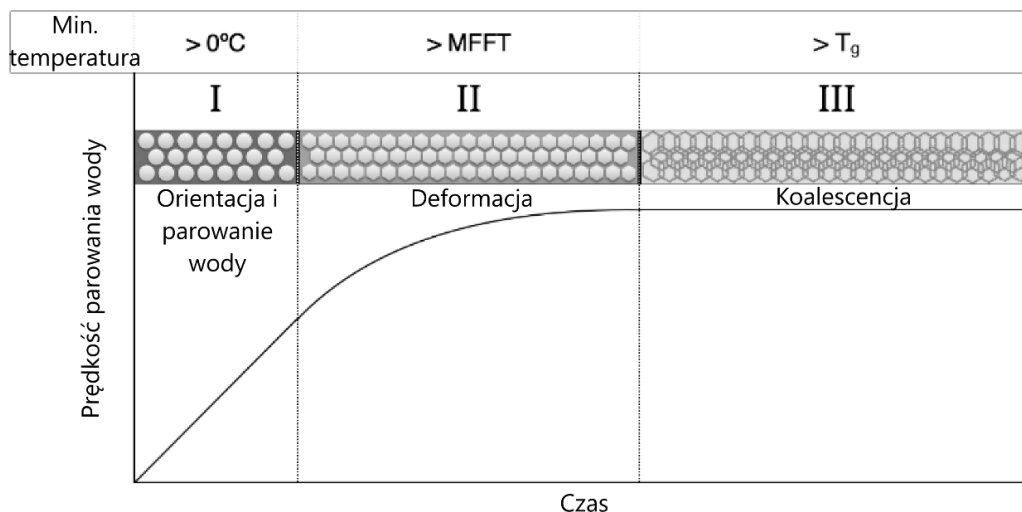
zakończoną, gdy krople monomeru znikną. Na końcu tej fazy przemiana monomeru wynosi od 50 do 80% wagowych. W trzeciej fazie szybkość polimeryzacji zaczyna maleć, podczas gdy stężenie polimeru w utworzonych cząstkach rośnie, aż cały monomer, który zdążył przeniknąć do cząstek, zostanie zużyty. Po zakończeniu reakcji otrzymuje się wodną dyspersję cząstek polimeru, zwaną lateksem (Berber, 2013; Cummings i in., 2019). Morfologia polimeru oraz jego pozostałe właściwości zależą od inicjacji, temperatury reakcji, dodanych reagentów, obecności wypełniaczy itp. (Cummings i in., 2019).

W zależności od wielkości kropli monomeru i rodzaju nukleacji, polimeryzację emulsyjną dzieli się na trzy typy. *Polimeryzacja emulsyjna konwencjonalna*, zwana także polimeryzacją makroemulsji, charakteryzuje się kroplami monomeru o wymiarach od 1 do 100 μm oraz zachodzącą nukleacją micelną (heterogeniczną). Kolejnym typem jest *polimeryzacja mikroemulsyjna*, w której krople monomeru mają wymiary od 10 do 100 nm, a nukleacja może być micelarna (heterogeniczna) lub jednorodna w zależności od ilości surfaktantu. Trzecim typem jest *miniemulsja*, w której krople monomeru mają wymiary od 50 do 500 nm, a nukleacja przebiega jednorodnie (Berber, 2013).

Podziału polimeryzacji emulsyjnej można także dokonać ze względu na stopień ciągłości procesu, wyróżniając procesy okresowe, półciągłe i ciągłe. W procesie okresowym wszystkie reagenty są mieszane w reaktorze, podgrzewane, a po dodaniu inicjatora rozpoczyna się polimeryzacja. Proces półciągły zapewnia większą kontrolę nad reakcją polimeryzacji, ponieważ część reagentów (monomery, inicjator lub woda) jest stale dodawana do układu reakcyjnego. W procesie ciągłym reagenty są nieprzerwanie dodawane, a produkt jednocześnie oddzielany, przy czym objętość reagentów w reaktorze pozostaje stała (Berber, 2013).

Przejście z lateksu do stałej powłoki zachodzi w trzech etapach, przedstawionych na Rysunku 2.2. Pierwszy etap obejmuje suszenie, czyli odparowanie wody w stałym tempie. Podczas suszenia łańcuchy polimeru zaczynają tworzyć uporządkowaną strukturę. Gdy większość wody wyparuje, rozpoczyna się drugi etap – deformacja. W tym etapie łańcuchy polimeru układają się gęsto obok siebie, a proces ten zachodzi powyżej minimalnej temperatury tworzenia filmu (MFFT). Najpierw na powierzchni tworzy się bardzo cienka warstwa, a pozostała woda odparowuje na drodze dyfuzji przez tę cienką powłokę. Sąsiadujące łańcuchy polimeru zaczynają się odkształcać. W trzecim etapie łańcuchy polimeru dyfundują przez granice cząstek, aby zmniejszyć energię powierzchniową, a kule łączą się w ciągłą powłokę (koalescencja) (Cummings i in., 2019).

Produkcja kompozytów metodą polimeryzacji emulsyjnej może być przeprowadzana na drodze reakcji in-situ lub poprzez mieszanie emulsyjne. W polimeryzacji in-situ kompozytu wypełniacz wprowadzany jest do reaktora wraz z monomerami i innymi reagentami niezbędnymi do przebiegu reakcji, przy czym przemiana monomerów w polimery zachodzi w obecności wypełniacza. Ta synteza prowadzi do powstania stabilnych wiązań między wypełniaczem, a polimerem, takich jak wiązania wodorowe, polarne, a w niektórych przypadkach kowalencyjne (Prosheva i in., 2023). Mieszanie emulsyjne jest metodą, która zapewnia większą kontrolę nad właściwościami polimeru, ponieważ najpierw syntezowana jest matryca polimerowa, a następnie wprowadzany jest wypełniacz podczas ciągłego mieszania (Prosheva i in., 2025).



Rysunek 2.2. Schematyczne przedstawienie mechanizmu tworzenia powłoki (Cummins i in. 2019).

Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

Celem tego ćwiczenia jest otrzymanie kompozytów lignina/polimer metodą mieszania emulsyjnego.

Sprzęt

Zlewki laboratoryjne
 Mieszadło magnetyczne
 Sonikator z końcówką
 Reaktor
 Mieszadło mechaniczne
 Łaźnia wodna
 Skraplacz
 Termometr
 pH-metr
 Waga laboratoryjna

Odczynniki

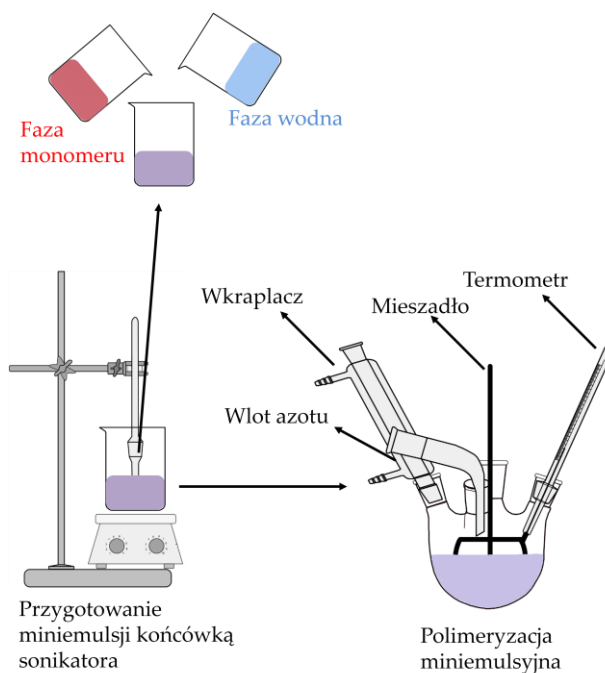
Monomer – akrylan butylu (BA)
 Monomer – metakrylan metylu (MMA)
 Ko-stabilizator – akrylan oktadecylu (ODA)
 Surfactant – Dowfax 2A1, roztwór 45% (alkilodifenylotlenek disulfonian)
 Inicjator – nadsiarczan potasu (KPS)

Lignina
 0,1 M NaOH
 Woda destylowana

Wykonanie ćwiczenia

Synteza matrycy polimerowej

10,0 g BA i 10,0 g MMA odważono do zlewki, następnie dodano do nich 1,2 g ODA, po czym odczynniki wymieszano za pomocą mieszadła magnetycznego w celu rozpuszczenia ODA (faza monomerowa). W międzyczasie do osobnej zlewki odważono 0,4 g Dowfaxu oraz 75,0 g wody dejonizowanej i krótko wymieszano (faza wodna). Następnie fazę monomerową i wodną połączono, mieszając za pomocą mieszadła magnetycznego (200 obr./min), a następnie zhomogenizowano przy użyciu sonikatora. Homogenizację prowadzono przy ciągłym mieszaniu i w kąpeli lodowej. Parametry sonikacji: 15 minut czasu efektywnego, amplituda 70% oraz cykl pracy 50%. W ten sposób otrzymano miniemulsję. Miniemulsję przeniesiono następnie do reaktora wyposażonego w mieszadło mechaniczne, termometr oraz dopływ azotu. Reaktor ogrzewano przy użyciu łaźni wodnej. Po osiągnięciu temperatury 70°C w reaktorze dodano do miniemulsji 0,1 g KPS rozpuszczonego w 5,0 g wody dejonizowanej. Następnie miniemulsję pozostawiono do polimeryzacji przez 60 minut w temperaturze 70°C. Całkowita ilość dodanej wody powinna zapewnić uzyskanie dyspersji polimerowej (lateksu) o zawartości substancji stałych wynoszącej 20%. Rysunek 2.3 przedstawia schematyczne zobrazowanie procedury syntezy matrycy polimerowej.



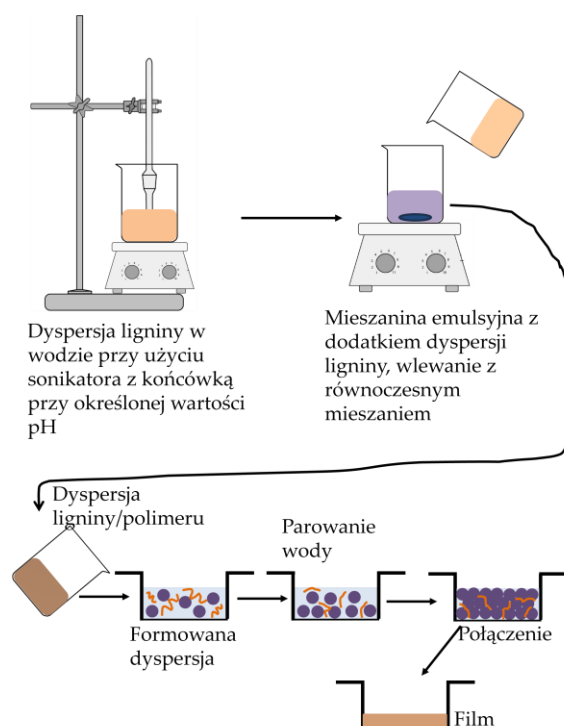
Rysunek 2.3. Polimeryzacja miniemulsji.

Dyspersja ligniny

Do zlewki odważono 2,0 g ligniny oraz 50,0 g wody destylowanej. Podczas ciągłego mieszania za pomocą mieszadła magnetycznego (200 obr./min) dodawano 0,1 M NaOH, aż pH osiągnęło wartość 10. Dyspersję ligniny poddano następnie dalszej homogenizacji przy użyciu sonikatora z końcówką, przy ciągłym mieszaniu, w następujących warunkach: 10 minut czasu efektywnego, amplituda 70% oraz cykl pracy 50%.

Mieszanie emulsyjne

Aby otrzymać kompozyt lignina/polimer zawierający 2% wagowe ligniny w stosunku do polimeru, do zlewki odważono 50,0 g dyspersji polimerowej. W osobnej zlewce odważono 5,2 g zdyspergowanej ligniny. Zdyspergowaną ligninę dodawano kroplami do dyspersji polimerowej, przy ciągłym mieszaniu. Po dodaniu ligniny dyspersję polimerową, już jako kompozyt, pozostawiono do mieszania przez kolejne 10 minut. Następnie dyspersję wylano do silikonowych form i pozostawiono do wyschnięcia przez pięć dni w temperaturze 23 °C i przy wilgotności względnej 55%. Po wyschnięciu otrzymano stałą folię, którą poddano odpowiedniej charakterystyce. Rysunek 2.4 przedstawia schematyczne przygotowanie kompozytów lignina/polimer metodą mieszania emulsyjnego.



Rysunek 2.4. Przygotowanie kompozytów lignina/polimer metodą mieszania emulsyjnego.

Interpretacja wyników

- Obliczyć stopień konwersji monomeru.

3. Charakterystyka kompozytów lignina/polimer

3.1 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją transformatą Fouriera – FTIR

Wstęp

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) to technika stosowana do identyfikacji wiązań chemicznych i grup funkcyjnych w materiałach poprzez absorpcję promieniowania podczerwonego (IR). Gdy promieniowanie IR przechodzi przez próbkę, cząsteczki absorbują energię na określonych częstotliwościach odpowiadających ich drganiom. Wynikiem pomiaru jest widmo absorpcji w funkcji częstotliwości, które stanowi „molekularny odcisk palca” próbki. Spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera oznaczana jako ATR-FTIR (z ang. Attenuated Total Reflectance) opiera się na technice pozwalającej na analizę bezpośrednio na powierzchni próbki, bez wcześniejszego przygotowania (Liu i Kazarian, 2022; Tiernan i in., 2020). Promieniowanie IR odbija się od powierzchni poprzez kryształ o wysokim współczynniku załamania, z głębokością penetracji wynoszącą zaledwie kilka mikrometrów (Tiernan i in., 2020). Dzięki temu technika ATR jest dedykowana badaniom cienkich warstw, takich jak folie lub polimery, a także do monitorowania wybranych modyfikacji powierzchni. Otrzymane widma można łatwo porównać ze standardowymi bibliotekami widm FTIR w celu identyfikacji grup funkcyjnych, co czyni tę technikę szybkim i praktycznym narzędziem do kontroli jakości i czystości materiałów oraz monitorowania reakcji chemicznych i zmian strukturalnych.

Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

Potwierdzenie skutecznego wbudowania ligniny do matrycy polimerowej poprzez porównanie widm spektroskopowych ligniny, polimeru oraz kompozytu lignina/polimer.

Sprzęt

Spektrometr ATR-FTIR

Odczynniki

Lignina

Polimer

Kompozyt lignina/polimer

Wykonanie ćwiczenia

Charakterystykę kompozytu przeprowadza się za pomocą spektrometru FTIR wyposażonego w przystawkę ATR. Pomiary wykonuje się, umieszczając próbkę na kryształach ATR. Aparat jest podłączony do odpowiedniego oprogramowania, za pomocą którego ustawia się parametry analizy.

Oprócz widma kompozytu lignina/polimer należy zarejestrować widma ligniny użytej do przygotowania kompozytu oraz polimeru otrzymanego zgodnie z procedurą opisaną w sekcji **Synteza matrycy polimerowej**. Zarejestrowane widma przetwarza się w odpowiednim oprogramowaniu.

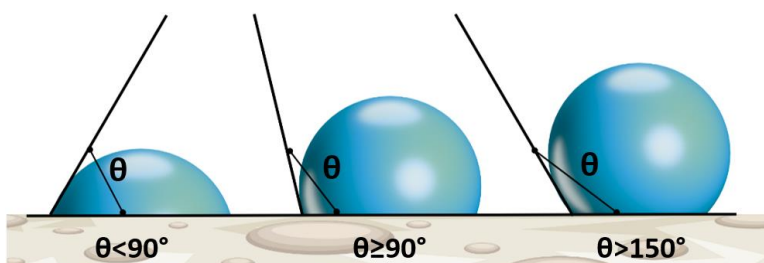
Interpretacja wyników

- Porównać widma spektroskopowe ligniny, polimeru oraz kompozytu lignina/polimer.
- Korzystając z odpowiedniej bazy danych lub literatury, określić, jakim grupom funkcyjnym przypisane są charakterystyczne pasma drgań pojawiające się w widmach ligniny, polimeru oraz kompozytu lignina/polimer.
- Czy w kompozycie lignina/polimer pojawiają się nowe pasma? Czy wbudowanie ligniny w structure kompozytu było skuteczne?

3.2 Pomiar kąta zwilżania

Wstęp

Kąt zwilżania to termin związany z kątem utworzonym w punkcie styku cieczy i powierzchni stałej, na której ciecz się znajduje, oraz otaczającego medium (gazu), przy czym ciecz znajduje się na poziomo ustawionej powierzchni stałej. Powstała w tym miejscu granica między trzema fazami nazywana jest również „linią kontaktu trójfazowego” (Akbari i Antonini, 2021; Torbus i in., 2019). Podczas pomiaru kąta zwilżania obserwuje się trzy możliwe zjawiska, co przedstawiono na Rysunku 3.1.



Rysunek 3.1. Rodzaje kątów zwilżania utworzonych przez ciecz na jednorodnej powierzchni stałej.

Analizując powyższy rysunek można wyciągnąć następujące wnioski:

- 1) jeśli kąt jest mniejszy niż 90° , ciecz rozlewa się, a powierzchnia jest dobrze zwilżona.
- 2) jeśli kąt jest większy niż 90° , ciecz pozostaje w postaci kropli, a zwilżanie jest słabe.
- 3) na powierzchniach superhydrofobowych kąt wynosi $>150^\circ$, niemal bez kontaktu z powierzchnią („efekt lotosu” – (Farzam i in., 2022)). Kształt kropli tworzącej się na powierzchni stałej zależy bezpośrednio od napięcia powierzchniowego. Cząsteczki wewnątrz kropli osiągnęły równowagę, ale te na powierzchni są pod wpływem oddziaływania z sąsiednimi cząsteczkami, co powoduje powstanie ciśnienia wewnętrznego. Z powodu tego ciśnienia kropla dąży do zmniejszenia swojej powierzchni, aby utrzymać niską energię swobodną, co wyjaśnia, dlaczego krople i pęcherzyki przyjmują kształt kulisty (Torbus i in., 2019).

W rzeczywistości siły zewnętrzne (głównie grawitacja) odkształcają kroplę, więc kąt zwilżania można uznać za wynik połączenia napięcia powierzchniowego i sił zewnętrznych. Z punktu widzenia teoretycznego jest on charakterystyczny dla konkretnego układu ciecz–ciało stałe w określonym środowisku.

Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie wpływu ligniny na hydrofilowość/hydrofobowość kompozytów lignina/polimer poprzez określenie kąta zwilżania wodą oraz porównanie kątów zwilżania polimeru i kompozytu lignina/polimer.

Sprzęt

Przyrząd do pomiaru kąta zwilżania z odpowiednim oprogramowaniem

Odczynniki

Polimer

Kompozyt lignina/polimer

Woda dejonizowana

Wykonanie ćwiczenia

Próbkę umieszcza się na uchwycie przed kamerą. Za pomocą cyfrowej mikropipety na próbkę nanosi się 0,5 μ l wody dejonizowanej. Kropla wody jest fotografowana, a następnie analizowana przy użyciu odpowiedniego oprogramowania (tj. SEE System). Do określenia kąta zwilżania stosuje się metodę trzech punktów. Dwa punkty umieszcza się na granicy ciecz–ciało stałe w obrazie kropli, aby wyznaczyć linię odniesienia podłoża, a trzeci punkt umieszcza się na konturze kropli (w środku wierzchołka kropli). Po kliknięciu trzeciego punktu kąt zwilżania jest natychmiast obliczany. Dla polimeru oraz kompozytu lignina/polimer wykonuje się dziesięć pomiarów, z których wyznacza się wartość średnią w celu zwiększenia dokładności.

Interpretacja wyników

Wyjaśnij jaki jest wpływ obecności ligniny na hydrofilowość/hydrofobowość kompozytów lignina/polimer?

3.3 Test na rozciąganie

Wstęp

Właściwości mechaniczne są jednym z parametrów określających zastosowanie materiałów. Opisują one odporność na odkształcenia (twardość, elastyczność) oraz zdolność do odkształcania się (plastyczność).

Jeśli działająca siła jest wystarczająco duża, może również spowodować pęknięcie badanego materiału, dlatego ważne jest poznanie zależności między siłą, a odkształceniem.

W przypadku polimerów właściwości mechaniczne zależą od rodzaju działającej siły, dlatego wyróżnia się rozciąganie, ściskanie i ścinanie, a także bardziej złożone obciążenia, takie jak zginanie i skręcanie.

Kluczowe parametry opisujące właściwości mechaniczne to:

- 1) moduł sprężystości (E) – moduł Younga,
- 2) wytrzymałość na rozciąganie ($\sigma_{\max}$) – maksymalne naprężenie przed zerwaniem,
- 3) granica plastyczności (σ_y) – punkt, w którym zaczyna się trwałe odkształcenie.

Te właściwości i ich zmiany są przedstawiane na wykresie naprężenie–odkształcenie, który najczęściej uzyskuje się w teście rozciągania. Badana próbka, zwana próbką testową (w kształcie „psiej kości”), jest rozciągana do momentu zerwania, a wyniki są rejestrowane przy użyciu maszyny wytrzymałościowej wyposażonej w ekstensometr, który mierzy siłę i wydłużenie. Próbka, której wymiary są określone przez normę (należy je podać, ponieważ mają bezpośredni wpływ na wyniki, (Zhang i in., 2023)), jest odpowiednio zamocowana w aparacie i rozciągana ze stałą prędkością. Podczas rozciągania ekstensometr monitoruje wydłużenie oraz przyłożoną siłę.

Aby wyeliminować wpływ geometrii, stosuje się parametry znormalizowane (Faridmehr i in., 2014):

- 1) naprężenie nominalne: $\sigma = F/A_0$ (N/m² or MPa),
- 2) odkształcenie nominalne: $\varepsilon = (L - L_0)/L_0$ (bezwymiarowo lub w %).

Stosunek tych dwóch parametrów, naprężenia i odkształcenia, daje moduł sprężystości (E).

Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest ocena wpływu obecności ligniny na właściwości mechaniczne kompozytów lignina/polimer poprzez oraz porównanie właściwości mechanicznych polimeru i kompozytu lignina/polimer.

Sprzęt

Aparat do badania właściwości mechanicznych

Prasa hydrauliczna

Suwmiarka

Odczynniki

Polimer

Kompozyt lignina/polimer

Wykonanie ćwiczenia

Przed rozpoczęciem pomiaru polimer oraz kompozyt lignina/polimer wycina się na odpowiednie kształtki za pomocą prasy hydraulicznej. Aparat do badania właściwości mechanicznych podłączony

jest do odpowiedniego oprogramowania, w którym wprowadza się dane dotyczące grubości, szerokości i długości próbki. Wprowadza się również dane dotyczące warunków przeprowadzania pomiaru, takie jak prędkość wydłużania. Próbkę umieszcza się w odpowiednich klamrach, a następnie mocuje extensometr, po czym można rozpocząć pomiar.

Interpretacja wyników

Korzystając z odpowiedniego oprogramowania, sporządzić wykres naprężenie vs odkształcenie i odczytać dane dotyczące modułu sprężystości, wytrzymałości na rozciąganie, granicy plastyczności oraz wydłużenia. Następnie porównać wykres oraz dane dla polimeru i kompozytu lignina/polimer. Wyjaśnić jaki wpływ ma obecność ligniny na właściwości mechaniczne powstałego kompozytu?

Literatura:

Akbari, R., Antonini, C. (2021). Contact angle measurements: from existing methods to an open-source tool. *Adv. Colloid Interface Sci.* 294, 102470. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102470>.

Berber, H. (2013). Emulsion polymerization: effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers, in: Yilmaz, F. (Ed.), *Polymer Science*. InTech, Rijeka. <https://doi.org/10.5772/51498>

Claverie, F. (2020). Laser ablation, in: Beauchemin, D. (Ed.), *Sample introduction systems in ICP-MS and ICP-OES*. Elsevier, Amsterdam, pp. 469–531. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59482-2.00010-5>

Cummings, S., Zhang, Y., Smeets, N., Cunningham, M., Dubé, M.A. (2019). On the use of starch in emulsion polymerizations. *Processes* 7, 140. <https://doi.org/10.3390/pr7030140>.

Faridmehr, I., Osman, M.H., Adnan, A.B., Nejad, A.F., Hodjati, R., Azimi, M.A. (2014). Correlation between engineering stress-strain and true stress-strain curve. *Am. J. Civ. Eng. Archit.* 2, 53–59. <https://doi.org/10.12691/ajcea-2-1-6>.

Farzam, M., Beitollahpoor, M., Solomon, S.E., Ashbaugh, H.S., Pesika, N.S. (2022). Advances in the fabrication and characterization of superhydrophobic surfaces inspired by the lotus leaf. *Biomimetics* 7, 196. <https://doi.org/10.3390/biomimetics7040196>.

Liu, G.L., Kazarian, S.G. (2022). Recent advances and applications to cultural heritage using ATR-FTIR spectroscopy and ATR-FTIR spectroscopic imaging. *Analyst* 147, 1777–1797. <https://doi.org/10.1039/d2an00005a>.

Lovell, P.A., Schork, F.J. (2020). Fundamentals of emulsion polymerization. *Biomacromolecules* 21, 4396–4441. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00769>.

Pieters, K., Mekonnen, T.H. (2024). Progress in waterborne polymer dispersions for coating applications: commercialized systems and new trends. *RSC Sustain.* 2, 3704–3729. <https://doi.org/10.1039/d4su00267a>.

Prosheva, M., Ehsani, M., Joseph, Y., Tomovska, R., Blazhevskia Gilev, J. (2023). Waterborne polymer composites containing hybrid graphene/carbon nanotube filler: Effect of graphene type on properties and performance. *Polym. Compos.* 44, 5188–5200. <https://doi.org/10.1002/pc.27483>.

Prosheva, M., Ozmen-Monkul, B., Gumus, G., Taskin, D.K., Trajcheva, A., Blazevska-Gilev, J., Tomovska, R. (2025). Waterborne advanced optical coatings based on polymer composite with hybrid graphene–metal phthalocyanine nanofiller. *Prog. Org. Coat.* 204, 109260. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2025.109260>.

Ravi-Kumar, S., Lies, B., Lyu, H., Qin, H. (2019). Laser ablation of polymers: a review. *Procedia Manuf.* 34, 316–327. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.155>.

Russo, R.E., Mao, X.L., Yoo, J.H., Gonzalez, J.J. (2007). Laser ablation, in: Singh, J.P., Thakur, S.N. (Eds.), *Laser-induced breakdown spectroscopy*, second ed. Elsevier, Amsterdam, pp. 41–70. ISBN 978-0-12-818829-3.

Tiernan, H., Byrne, B., Kazarian, S.G. (2020). ATR-FTIR spectroscopy and spectroscopic imaging for the analysis of biopharmaceuticals. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 241, 118636. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118636>.

Torbus, S., Dolata, M., Jakiela, S., Michalski, J.A. (2019). Analysis of existing thermodynamic models of the liquid drop deposited on the substrate – a sufficient condition of the minimum free energy of the system. *Coatings* 9, 791. <https://doi.org/10.3390/coatings9120791>.

Van Herk, A.M. (2013). *Chemistry and technology of emulsion polymerisation*, 2nd ed. Wiley-Blackwell, Oxford. ISBN 978-1-118-63836-1.

Zhang, D., and Guan, L. (2014). Laser Ablation. In *Comprehensive Materials Processing: Thirteen Volume Set* (Vol. 4, pp. V4-125-V4-169). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00406-4>.

Zhang, G., Wang, Q., Ni, Y., Liu, P., Liu, F., Leguillon, D., Xu, L.R. (2023). A systematic investigation on the minimum tensile strengths and size effects of 3D printing polymers. *Polym. Test.* 117, 107845. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107845>.