

Czesława Paluszkiewicz¹, Ewa Stodolak^{2*}, Piotr Jeleń³

^{1,3} Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

² Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Biomateriałów, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

* Corresponding author. E-mail: stodolak@agh.edu.pl

Otrzymano (Received) 18.02.2010

ZASTOSOWANIE TECHNIK FTIR W BADANIACH NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWO-CERAMICZNYCH

W pracy zbadano nanokompozytowe tworzywa polimerowo-ceramiczne, w których jako osnowę zastosowano biopolimer naturalny należący do grupy polisacharydów (chitosan, CS). Jako nanonapełniacz wykorzystano komercyjny glinokrzemian warstwowy - montmorylonit w dwóch odmianach: MMT-K5 i MMT-K10. Nanometryczne cząstki ceramiczne scharakteryzowano ze względu na powierzchnię rozwinięcia (BET), wielkość nanocząstek w roztworze rozpuszczalnika (DLS) i morfologię (TEM). Materiały wyjściowe: chitosan, MMT K5 i K10 poddano również analizie fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni (FTIR) ze względu na późniejszy zakres badań otrzymanych na ich bazie tworzyw. Materiały nanokompozytowe otrzymano techniką odlewania, stosując kilkustopniową metodę dyspersji nanocząstek w matrycy. Udział nanonapełniacza był stały i nie przekraczał 3% wag. MMT. Folie nanokompozytowe (CS/MMT-K5 i CS/MMT-K10) poddano badaniom FTIR. Materiałem odniesienia była niemodyfikowana folia CS. Widma badanych materiałów rejestrowano w zakresie środkowej podczerwieni techniką transmisyjną i refleksyjną techniką całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR). Wykorzystując techniki FTIR, przedstawiono oddziaływania na granicy faz: nanocząstka a matryca biopolimerowa. Wykazano, że dzięki zastosowanym technikom FTIR można otrzymać informacje na temat rozłożenia nanonapełniacza w osnowie, jednorodności folii nanokompozytowej, skłonności nanonapełniacza do sedymentacji w trakcie procesu suszenia. Dobrane techniki badawcze pozwoliły na otrzymanie informacji uśrednionych (transmisja) oraz informacji z powierzchni tworzywa przy różnej głębokości penetracji (ATR z kryształem germanowym i diamentowym) i wielkości badanej powierzchni.

Słowa kluczowe: nanokompozyty, nanocząstki, spektroskopia FTIR

APPLICATION OF FTIR TECHNIQUE IN STUDY ON POLYMER - CERAMIC NANOCOMPOSITES

The nanocomposites from renewable sources are considered to be a group of perspective materials. The main advantage of the nanocomposite materials based on natural biopolymers such as polysaccharides e.g. alginates or chitosane is their simple utilization and safe products of degradation. The additional advantage of nanocomposites based on chitosane and montmorillonite (MMT) is availability and low cost of the component materials. However, successful preparation of the nanocomposites still encounters many problems mainly related to proper dispersion of nano-fillers. High surface area, and high free surface energy are the cause of agglomeration of the nanoparticles, which then lose ability to create first-, and second-order interactions with a polymer matrix. In the result, the nano-filler becomes submicron or micron phase which because of its low fraction, not exceeding 10% (volume or weight), act as a defect weakening the polymer matrix. The situation between nanofiller and polymer matrix can be observed used the most popular measurement technique: thermal analyses (DSC, TG, DTA), microscopic methods such as: AFM, SEM, TEM, and spectroscopic methods; FTIR, Raman, XPS. In order to follow the structural changes in the nanocomposites materials a variety of investigative methods suitable for verification of complex phenomena taking place in the materials is utilized.

The spectroscopy techniques FTIR can be relatively easily applied both to powder and foil samples on nanocomposite materials. Obtained result can be averaged in the case of transmission techniques or it may describe an area of a sample in the case of ATR technique. FTIR techniques enables better observation and interpretation of subtle changes taking place in the polymer matrix than XRD and SEM/EDS methods, especially when the investigated material is a nanocomposite polymer foil.

In the work efforts of production of a series of nanocomposites based on natural chitosane and nano-clay (MMT) were taken. The nanocomposites materials was obtaining by casting method. Mechanical and ultrasound stirrer was used to better homogenization between nano-clay particles and biopolymer matrix. Two types of MMT (MMT-K5 and MMT-K10) with different particle size (DLS) and specific surface area (BET) were used. The nanoparticles morphology was examined with transmission electron microscopy (TEM). In each nanocomposite, the nano-filler amount was 3% wt. Dispersion of the nano-filler within the polymer matrix was investigated with the use of FTIR method (transmission mode, FTIR microscopy). FTIR measurements of the samples were carried out on the transmission mode in the region from 400 to 4000 cm^{-1} and ATR method in the region from 700 to 4000 cm^{-1} . For the transmission mode powder samples were prepared in the form of potassium bromide (KBr), whereas the foils of the polymer samples were placed directly in the spectrometer. In the ATR method which allow to analyze the deep of penetration of the samples two different crystals were used: german and diament. In this way were observed how the clay (MMT-K5 or MMT-K10) influenced on the chemical structure of biopolymer chain.

Keywords: nanocomposite, nanoparticles, FTIR spectroscopy

WPROWADZENIE

Długotrwałe i nieprzewidywalne skutki degradacji syntetycznych tworzyw sztucznych są wyznacznikiem poszukiwania nowych rozwiązań materiałowych, bazujących na materiałach naturalnych, takich jak: biopolimery, naturalne włókna, cząstki mineralne itp. Coraz częściej jako matryce tworzyw nanokompozytowych stosowane są polisacharydy ze względu na możliwość nadawania lub poprawiania szeregu właściwości, np.: mechanicznych, fizykochemicznych, termicznych, barierowych, a także odpowiedniej trwałość w warunkach środowiska naturalnego (degradację). Szczególnie niedostateczne właściwości mechaniczne mogą ulegać zmianie po wprowadzeniu nanometrycznego modyfikatora, którym są najczęściej ceramiczne nanonapełniacze w postaci: kaolinitu, montmorylonitu czy krzemionki [1-4]. Należy jednak pamiętać, że poprawę właściwości osnowy w przypadku dodatku nieprzekraczającego 10% wagowych osiągnąć można jedynie poprzez homogeniczne rozłożenie nanonapełniaczy w matrycy i obecność licznych aktywnych grup funkcyjnych w łańcuchu polimerowym skłonnych do interakcji z rozwiniętą powierzchnią nanonapełniacza odznaczającą się nadmiarową energią powierzchniową [5, 6]. Wysoki stopień dyspersji, reaktywne grupy chemiczne stwarzają bowiem możliwość wytworzenia pierwszo- i drugorzędowych oddziaływań chemicznych pomiędzy nanocząstką a osnową polimerową. Trudności w wytwarzaniu materiałów nanokompozytowych idą w parze z problemami w doborze metod służących identyfikacji oddziaływań i interpretacji wyników uzyskanych w trakcie badań nad nanomateriałami. Charakterystyka materiałów nanokompozytowych jest zagadnieniem trudnym ze względu na specyfikę samego tworzywa. Niewielki udział nanowypełniacza w osnowie powoduje lokalne zmiany strukturalne matrycy. Najczęściej w badaniach nad tworzywami nanokompozytowymi wykorzystuje się metody mikroskopowe: AFM, SEM, TEM, metody termiczne (DSC, TG/DTA), a także metody spektroskopowe (FTIR, Raman, XPS) [7-11]. Często okazuje się, że weryfikacja zachodzących zmian w tworzywie wymaga korelacji wyników badań wykonanych różnymi technikami, które wzajemnie się uzupełniają.

Stosowanymi metodami potwierdzającymi otrzymanie materiału nanokompozytowego są metody termiczne. Niestety metody te wykorzystują tylko niewielką ilość tworzywa, co powoduje konieczność wielokrotnego ich powtarzania [12, 13]. Metody mikroskopowe pozwalają wprawdzie obserwować obecność nanocząstek w matrycy, niestety trudna preparatyka materiałów (TEM) lub środowisko pracy mikroskopu - próżnia (SEM) są mocnym ograniczeniem tych technik [14, 15]. W aspekcie tych doniesień dobrze plasują się techniki spektroskopowe FTIR, którymi można badać materiały zarówno w postaci folii, jak i proszków [16-18]. Otrzymywany wynik może mieć charakter uśredniony (techniki transmisyjne) lub może dotyczyć niewielkiego obszaru powierzchni (techniki ATR). Techniki FTIR

lepiej niż XRD czy EDS pozwalają na obserwację i interpretację subtelnych zmian matrycy, jeśli badanym materiałem jest polimerowa folia nanokompozytowa.

W pracy przedstawiono wyniki badań nad nanokompozytowymi układami na bazie chitozanu. Wybór matrycy podyktowany był dwoma czynnikami. W pierwszej kolejności sugerowano się budową chemiczną biopolimeru; obecność licznych grup funkcyjnych w łańcuchu polimerowym (hydroksylowe, karboksylowe, karbonylowe, aminowe, amidowe) stwarzała możliwość licznych interakcji z nanocząstkami MMT, znanymi z literatury ze skłonności do interkalacji, flokulacji czy eksfoliacji. W drugiej kolejności wyboru pary CS-MMT dokonano na podstawie możliwości tworzywa, które może być stosowane jako materiał przeznaczony na membrany półprzepuszczalne, membrany do oczyszczania wody, materiały chelatujące metale ciężkie, biosensory [19, 20]. Ze względu na biogodność i antybakteryjność coraz częściej bywa również wykorzystywany w materiałach opatrunkowych i materiałach przeznaczonych dla inżynierii tkankowej [21].

MATERIAŁY I METODY BADAŃ

W pracy zastosowano chitozan o stopniu deacetylacji DD na poziomie 75÷85% oraz lepkości ok. 200÷800 cP (Sigma-Aldrich). Jako nanowypełniacz wykorzystano dwa rodzaje montmorylonitu: MMT-K5 i MMT-K10 (Sigma-Aldrich). Charakterystyka proszków podawana przez producenta wskazuje, że cząstki glinki posiadają rozmiary nanometryczne w zakresie: K5 ok. 10÷30 nm i K10 ok. 20÷60 nm. Ze względu na zastosowaną matrycę biopolimerową i wybraną technikę otrzymywania tworzyw nanokompozytowych (*tape casting*) rozkład wielkości cząstek MMT przeprowadzono w środowisku polarnego rozpuszczalnika, stosując metodę dynamicznego rozpraszania światła laserowego (DLS). Badania przeprowadzono na aparacie NanoSizer-ZS (Malvern Inc.). Rozwinięcie powierzchni MMT określono na podstawie badań BET. Morfologie nanonapełniaczy obserwowano z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego JOEL NanoTEM 200.

Próbki nanokompozytowe w postaci cienkich folii zostały otrzymane metodą odlewania. Stosowanym rozpuszczalnikiem chitozanu był 2% roztwór kwasu octowego. Mieszaninę CS/CH₃COOH/MMT homogenizowano przez 2 h na drodze wielostopniowego mieszania: mechanicznie na przemian z mieszaniem ultradźwiękowym. Celem zastosowanej procedury było uzyskanie lepszej dyspersji nanododatku w matrycy. Folie nanokompozytowe suszono w powietrzu przez 48 h. Jako materiał odniesienia zastosowano folię chitozanową pozbawioną obecności MMT (próbka referencyjna).

Pomiary materiałów wyjściowych przeprowadzono techniką transmisyjną w zakresie 400÷4000 cm⁻¹

w spektrometrze Excalibur firmy Bio-Rad z detektorem DTGS z zastosowaniem metody dyspersji badanego materiału w KBr.

Charakterystykę folii nanokompozytowych przeprowadzono dwoma rodzajami metod spektroskopowych: transmisyjną i refleksyjną wewnętrznego odbicia (ATR). Pomiary zarejestrowano w spektrometrze Excalibur z detektorem DTGS firmy Bio-Rad sprzężonym z mikroskopem UMA500. Mikroskop wyposażony był w detektor MCT oraz przystawkę ATR z kryształem germanowym. Pomiarów techniką ATR dokonano również w spektrometrze, stosując przystawkę wysokociśnieniową firmy PIKE z kryształem diamentowym. Badania na foliach nanokompozytowych przeprowadzono w zakresach zależnych od zastosowanej techniki badawczej: technika transmisyjna w zakresie $400\div 4000\text{ cm}^{-1}$ i technika refleksyjna w zakresie: $700\div 4000\text{ cm}^{-1}$ (na kryształach germanowych) oraz $600\div 4000\text{ cm}^{-1}$ (na kryształach diamentowych). Wszystkie pomiary FTIR wykonywano przy jednakowej zdolności rozdzielczej wynoszącej 4 cm^{-1} .

WYNIKI I DYSKUSJA

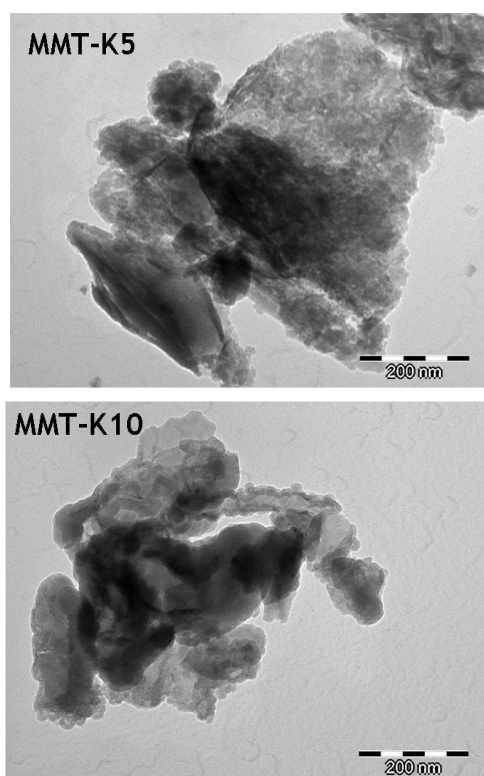
Badania techniką DLS wykazały, że nanocząstki montmorylonitu zarówno K5, jak i K10 w roztworze CH_3COOH wykazują się większym rozmiarem cząstek niż wskazują na to dane producenta. Prawdopodobnie jest to spowodowane silniejszą aglomeracją nanocząstek w środowisku polarnego rozpuszczalnika. Średnia wielkość nanocząstek MMT-K5 (DLS) wynosiła ok. $90\div 180\text{ nm}$ (75% populacji), drugi zakres wielkości cząstek wahał się w granicach 60 nm (ok. 23% populacji). W przypadku nanocząstek MMT-K10 średnia wielkość cząstek to ok. 80 nm (25% populacji), przy czym liczniejszą populację stanowią nanocząstki o średniej wielkości ok. 250 nm . Wyniki uzyskane z badań nad rozwinięciem powierzchni wskazują, że nanocząstki MMT-K5 wykazują się mniejszym rozwinięciem powierzchni niż MMT-K10 (tab. 1).

TABELA 1. Średnia wielkość ziaren MMT-K5 i MMT-K10 oraz rozwinięcie powierzchni wg danych producenta i wyznaczone eksperymentalnie

TABLE 1. Average particle size of MMT-K5 and MMT-K10 and specific surface area. Producer data and experimental results

	d (producenta)	d (DLS)	BET (producenta)	BET (zmierzone)
MMT-K5	40 nm	$90\div 180\text{ nm}$	$240\text{ m}^2/\text{g}$	$155,7\text{ m}^2/\text{g}$
MMT-K10	70 nm	$80\div 250\text{ nm}$	$250\text{ m}^2/\text{g}$	$230,7\text{ m}^2/\text{g}$

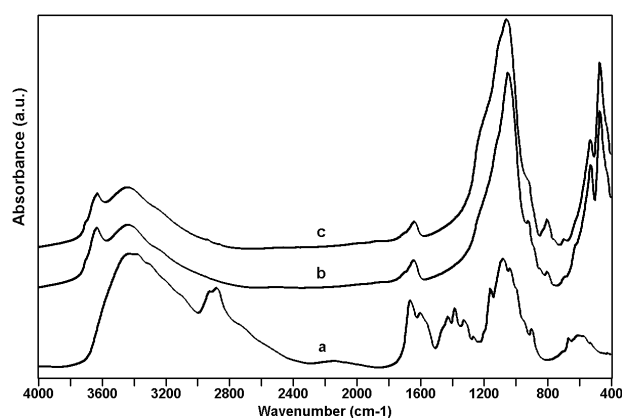
Nanocząstki MMT-K5 i MMT-K10 obserwowane w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM) wykazują, że obydwa proszki nanokompozytowe mają charakterystyczną morfologię płatkową, przy czym MMT-K5 jest materiałem o drobniejszych ziarnach (rys. 1).



Rys. 1. Mikrofotografie TEM obrazujące morfologie nanocząstek MMT: K5 i K10

Fig. 1. TEM image of MMT nanoparticles: K5 and K10

Przed przystąpieniem do badań nad charakterystyką tworzyw nanokompozytowych CS/MMT metodami FTIR wykonano widma związków bazowych: chitozanu (CS) oraz proszków MMT, wykorzystując w tym celu technikę transmisyjną (rys. 2).



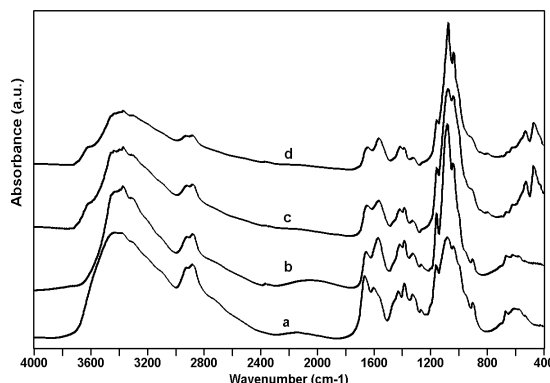
Rys. 2. Widma transmisyjne FTIR chitozanu (a), MMT-K5 (b), MMT-K10 (c)

Fig. 2. FTIR spectra in transmission mode: of chitosane (a), MMT-K5 (b), MMT-K10 (c)

Analiza widma FTIR wskazuje, że MMT-K5 i K10 są do siebie spektralnie podobne, niewielkie różnice pojawiają się w intensywności drgań wiązań zginających AlMgOH ($\nu = 830\div 840\text{ cm}^{-1}$) oraz wiązań Si-O ($\nu = 1110\div 1035\text{ cm}^{-1}$). Różnice te wynikają z udziału w MMT-K10 zanieczyszczenia SiO_2 oraz niewielkiej

obecności podstawienia magnezowego w przestrzeniach międzypakietowych jonami Mg [22]. Widmo chitozanu bogate jest w pasma charakterystyczne dla tego związku, które są związane z występującymi w strukturze biopolimeru grupami funkcyjnymi, tj.: hydroksylowe, karbonylowe, karboksylowe, aminowe, amidowe.

Badania nad nanokompozytowymi tworzywami w postaci folii rozpoczęto, wykorzystując technikę transmisyjną FTIR, dającą informacje uśrednione o materiale (pastylka KBr z dodatkiem materiału badanego). Analiza otrzymanych w ten sposób widm pozwala na stwierdzenie zmian w pasmach charakterystycznych chitozanu wywołanych obecnością nanocząstek MMT. Pojawiające się pasma w zakresie niższych liczb falowych $600\div400\text{ cm}^{-1}$ świadczą o drganiach zginających charakterystycznych dla wspomnianych wcześniej grup: Si-O, AlAlOH czy AlMgOH obecnych w MMT (rys. 3). Potwierdzeniem uzyskania tworzywa nanokompozytowego są pojawiające się zarówno w widmie CS/MMT-K5, jak i CS/MMT-K10 drgania wiązania O-H (ok. 3600 cm^{-1}). Z wykonanych tą techniką widm nanokompozytów nie można otrzymać większej ilości informacji, różnicujących układy CS/MMT-K5 od CS/MMT-K10. W tym celu posłużono się inną techniką spektroskopii FTIR, jaką są badania ATR.

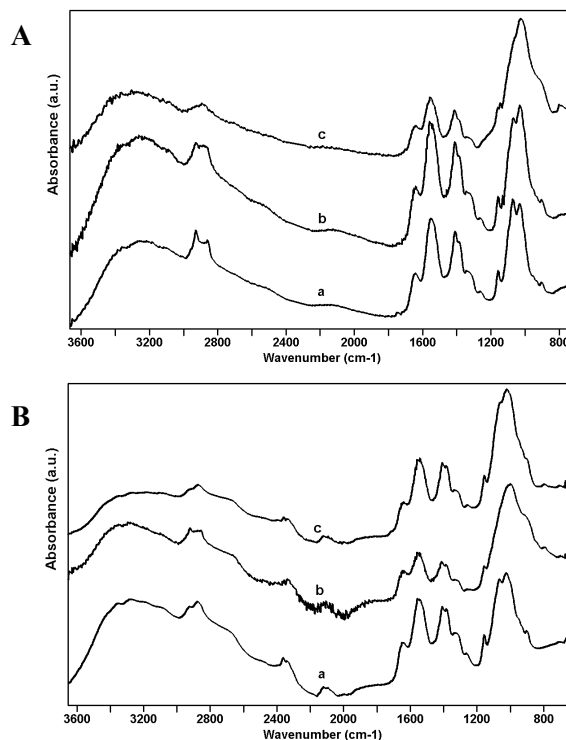


Rys. 3. Widma transmisyjne FTIR chitozanu (a), chitozanu z kwasem octowym (b), tworzyw nanokompozytowych: CS/MMT-K5 (c), CS/MMT-K10 (d)

Fig. 3. FTIR spectra in transmission mode: of chitosane (a), chitosane in acetic acid (b), nanocomposites materials; CS/MMT-K5 (c), CS/MMT-K10 (d)

Zastosowana technika pomiarowa pozwala na zebranie informacji z powierzchni materiału. Głębokość penetracji w powierzchni próbki zależy od zastosowanego kryształu (jego współczynnika załamania światła, kąta promieniowania), z którym styka się bezpośrednio materiał badany i wynosi kolejno: dla kryształu dla Ge $0,66\ \mu\text{m}$, a dla diamentu $2,01\ \mu\text{m}$. Ponadto otrzymuje się widma różniące się zakresem spektralnym, np. dla Ge $700\div3600\text{ cm}^{-1}$, a dla diamentu zakres ten wynosi $600\div3600\text{ cm}^{-1}$ z wyłączeniem zakresu charakterystycznego dla samego kryształu, tj. $1800\div2400\text{ cm}^{-1}$. Analiza widm wykonanych dla badanych układów nanokompozytowych na kryształach germanowym i dia-

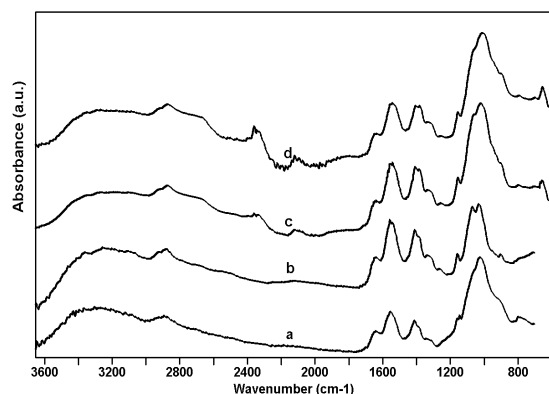
mentowym wykazuje subtelne różnice pomiędzy tworzywami (rys. 4). Poszerzenie pasma charakterystycznego dla drgań wiązań AlAlOH i wiązań Si-O obserwuje się w tworzywie CS/MMT-K10. W widmie tym obserwuje się również spadek intensywności pasm w zakresie $1300\div1600\text{ cm}^{-1}$, co jest związane z możliwością wytworzenia wiązań pomiędzy grupami amidowymi chitozanu a grupami Si-O nanonapełniacza (rys. 4A-c). Informacji takich nie dostarcza widmo tworzywa CS/MMT-K5, które jednak różni się od folii chitozanowej. W widmie tym obserwuje się zmianę korelacji pasm w zakresie 1000 cm^{-1} , potwierdzających obecność modyfikatora w matrycy (drgania grup Si-O-Si, rys. 4A-b). Rozpatrując widma otrzymane tą samą techniką, gdzie kryształem kontaktowanym z tworzywem był diament, stwierdzić można, że zakres liczb falowych $800\div1700\text{ cm}^{-1}$ ma charakter bardzo podobny. Dla obu materiałów widoczne jest poszerzenie pasma przy ok. 1000 cm^{-1} oraz spadek intensywności pasma amidowego, widocznego na poprzednim rysunku tylko dla układu CS/MMT-K10 (rys. 4B). W tworzywie, gdzie modyfikatorem był MMT-K5 (rys. 4B-b), zauważyć można zmianę korelacji pasm przy $1300\div1600\text{ cm}^{-1}$, odpowiadającą za zaangażowanie grup amidowych chitozanu w wiązania z aktywnymi grupami MMT, np. w wiązania typu SiO-R. Potwierdzeniem istnienia nowych wiązań obecnych w nanokompozycie CS/MMT-K5 jest poszerzenie pasma odpowiedzialnego za drgania grup hydroksylowych oraz prawdopodobnych wiązań wodorowych powstających na linii nanonapełniacz-osnowa.



Rys. 4. Widma FTIR/ATR wykonane na kryształach germanowym (A) i diamentu (B). Widma na rysunkach A i B dotyczą folii chitozanowej (a), tworzyw nanokompozytowych: CS/MMT-K5 (b), CS/MMT-K10 (c)

Fig. 4. FTIR/ATR spectra Ge (A) and diament crystal (B). Spectra in A and B figures containing: chitosane foil (a), nanocomposites materials: CS/MMT-K5 (b), CS/MMT-K10 (c)

Techniki FTIR/ATR oraz ich możliwość obserwacji tworzywa na różnej głębokości penetracji pozwalają na porównanie i scharakteryzowanie materiału w zakresie jego homogeniczności odnoszącej się zarówno do dyspersji nanonapełniacza w matrycy, jak i do jednorodności folii uwzględniającej rozmieszczenie MMT na obu stronach folii. Otrzymane tą drogą informacje wskazują na skłonności nanonapełniacza do aglomeracji MMT w trakcie procesu suszenia.



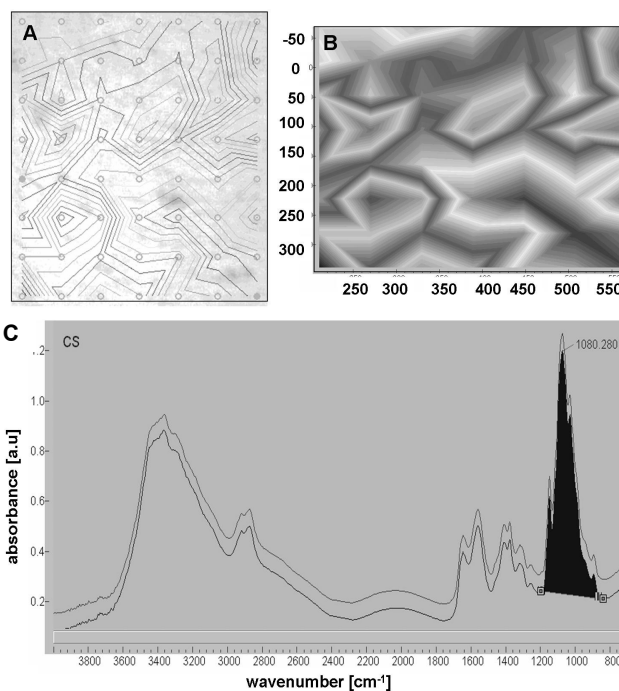
Rys. 5. Widma FTIR/ATR wykonane na kryształach germanowym (a,b) i diament (c,d). Widma folii nanokompozytowej CS/MMT-K10 z uwzględnieniem stron folii: strona A (a,c), strona B (b,d)

Fig. 5. FTIR/ATR spectra Ge (a,b) and diamond crystal (c,d). Spectra nanocomposites foil CS/MMT-K10 allow for material sides: A (a,c) B site (b,d)

W tworzywie nanokompozytowym otrzymanym na drodze odlewania wyróżnić można stronę (powierzchnię), która skierowana jest bezpośrednio do otoczenia i z której następuje bezpośrednie odparowywanie rozpuszczalnika (dalej oznaczona jako strona A), oraz stronę, która przylega do podłoża szklanego, na którym odlewana jest folia (dalej oznaczona jako strona B). Jak widać z analizy widm wykonanych na jednym z badanych układów; CS/MMT-K10, zastosowanie różnych kryształów w technice ATR uwidacznia subtelne różnice na stronach A i B folii nanokompozytowej. Widma FTIR tego samego tworzywa wskazują, że strona B (gdzie folia przylega do szklanego podłoża) jest bogatsza w pasma pochodzące od nakładających się drgań wiązania amidowego oraz od wiązań SiO-R będących wynikiem oddziaływania nanonapełniacza z osnową (rys. 5b-d). Natomiast strona A (powierzchnia odparowania rozpuszczalnika) wykazuje większą intensywność pasm chitozanowych (rys. 5a-c). Zmienny zakres spektralny potwierdza jednak, że w układzie obecny jest MMT (drgania w zakresie $650\text{--}700\text{ cm}^{-1}$) (rys. 5c,d).

Techniki mikroskopowe FTIR pozwalają również na obserwację rozmieszczenia nanonapełniacza w matrycy polimerowej. Wyższość tych metod pomiarowych sprowadza się do możliwości obserwacji różnej wielkości powierzchni tworzywa (tu $250\times 250\text{ }\mu\text{m}$) oraz na połączeniu tradycyjnego mikroskopu optycznego z możliwością pomiaru widm zarówno w modzie transmisyjnym, jak i refleksyjnym w wielu miejscach (punk-

tach) tworzywa (w badanym układzie zastosowano 64 punkty pomiarowe zaznaczone na rys. 6A jako kropki). Dodatkowym atutem metody jest jej charakter nieniszczący. Rezultatem badania mogą być widma uśrednione z badanej powierzchni (rys. 6C) lub obraz 2D lub 3D uzyskany na podstawie analizy pasm pojedynczych widm zbieranych punkt po punkcie z powierzchni badanej (rys. 6B).



Rys. 6. Widma FTIR zarejestrowane w modzie transmisyjnym folii CS: zaznaczone punkty pomiarowe dające informacje o lokalnych zmianach widma CS (A), wykonana na ich podstawie mapa 2D (B), efekt uśrednienia pomiarów punktowych (C)

Fig. 6. FTIR spectra in transmission mode of CS foil with measurement points (A), 2D map made with this points (B), and mean spectra FTIR

PODSUMOWANIE

Zastosowane metody spektroskopowe pozwoliły na uchwycenie zmian dotyczących objętości całej próbki. Uśredniony wynik metod transmisyjnych FTIR, a także wyniki poszczególnych pomiarów ATR wykonanych przy różnych zakresach spektralnych i głębokości penetracji źródła promieniowania we wnętrzu tworzywa pozwalają na diagnozę subtelnych zmian w matrycy polimerowej wywołanych obecnością nanocząstek ceramicznych w postaci MMT. Informacje będące rezultatem badań wskazują, że w badanych układach zarówno CS/MMT-K5, jak i CS/MMT-K10 mamy do czynienia z pojawieniem się nowych wiązań, a tym samym drgań związanych z ich obecnością. Ilość i jakość oddziaływań związana jest z charakterem samej nanocząstki; jej rozwinięciem powierzchni, wielkością i skłonnością do aglomeracji w środowisku hydrofilowym, jakim jest matryca biopolimerowa. Na podstawie wykonanych badań oraz analizy otrzymanych wyników spektralnych można weryfikować przydatność

tych układów, wzajemne dopasowanie nanonapełniacz - osnowa, a także tłumaczyć potencjalne możliwości tworzyw nanokompozytowych z układu CS/MMT.

Podziękowania

Praca została sfinansowana ze środków Ministerstwa Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu N N507 370735.

LITERATURA

- [1] Yu L., Li L., Wei'an Z., Yue'e F., Radiation Physics and Chemistry 2004, 69, 467-471.
- [2] Devendra V., Kalpana K., Dinesh B., Bedabibhas M., Materials Science & Engineering C 2008, 28, 399-405.
- [3] Wang X., Du Y., Luo J., Lin, Kennedy J.F., Carbohydrate Polymers 2007, 69, 41-49.
- [4] Zhang Y., Venugopal J.R., El-Turki A., Ramakrishna S., Su B., Lim Ch.T., Biomaterials 2008, 29, 4314-4322.
- [5] Baochun G., Demin J., Changgeng C., European Polymer Journal 2004, 40, 1743-1748.
- [6] García-López D., Picazo O., Merino J.C., Pastor J.M., European Polymer Journal 2003, 39, 945-950.
- [7] Wang J., Du J., Zhu J., Wilkie Ch.A., Polymer Degradation and Stability 2002, 77, 249-252.
- [8] Monticelli O., Musina Z., Russo S., Bals S., Materials Letters 2007, 61, 3446-3450.
- [9] Zhang W., Blackburn R.S., Dehghani-Sanij A., Scripta Materialia 2007, 57, 949-952.
- [10] Lingaiah S., Sadler R., Ibeh C., Shivakumar K., Composites Part B 2008, 39, 196-201.
- [11] Liu D., Shi Z., Matsunaga M., Yin J., Polymer 2006, 47, 2918-2927.
- [12] Gestí S., Zanetti M., Lazzari M., Franco L., Puiggali J., European Polymer Journal 2009, 45, 398-409.
- [13] Jeon K., Lumata L., Tokumoto T., Steven E., Brooks J., Alamo R.G., Polymer 2007, 48, 4751-4764.
- [14] Samyn F., Bourbigot S., Jama Ch., Bellayer S., Nazare S., European Polymer Journal 2008, 44, 1642-1653.
- [15] Garcia-Serrano J., Galindo A.G., Pal U., Solar Energy Materials and Solar Cells 2004, 82, 291-298.
- [16] Thakur A.K., Pradhan D.K., Samantaray B.K., Choudhary R.N.P., Journal of Power Sources 2006, 159, 272-276.
- [17] Lu H., Hu Y., Li M., Chen Z., Fan W., Composites Science and Technology 2006, 66, 3035-3039.
- [18] Sonawane S.H., Chaudhari P.L., Ghodke S.A., Parande M.G., Bhandari V.M., Mishra S., Kulkarni R.D., Ultrasonics - Sonochemistry 2009, 16, 351-355.
- [19] Uragami T., Tanaka Y., Nishida S., Desalination 2002, 147, 449-454.
- [20] Sundararajan V.M., Howard, M.W.T., Biomaterials 1999, 20, 1133-1142.
- [21] Zhifeng D., Chengchao L., Limiao L., Ming Z., Shoujiang X., Taihong W., Materials Science & Engineering C 2009, 29, 1794-1797.
- [22] Tyagi B., Chudasama Ch., Jasra R., Spectrochimica Acta Part A 2006, 64, 273-278.