

Mariusz Kłonica ¹⁾

MODYFIKACJA WARSTWY WIERZCHNIEJ TWORZYW POLIMEROWYCH (PP-H I PE 300) OZONEM

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań stanu energetycznego warstwy wierzchniej polipropylenu PP-H oraz polietylenu PE 300. Porównano wartości swobodnej energii powierzchniowej po rozwinięciu struktury geometrycznej powierzchni płótnem ściernym (P320), odfuszczeniu oraz ozonowaniu. Stężenie ozonu w czasie (5, 10, 20) minut wynosiło 8 g/m³. Pracę zakończono wnioskami.

Słowa kluczowe: modyfikacja powierzchni, ozon, swobodna energia powierzchniowa, polimery.

WSTĘP

Dużą rolę w konstytuowaniu cech eksploatacyjnych połączeń adhezyjnych odgrywa stan energetyczny warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych [1, 7-9, 14, 16]. Dotyczy to głównie procesów technologicznych takich jak: klejenie, nanoszenie powłok ochronnych i dekoracyjnych, uszczelniania i innych. Obecnie ważniejsze sposoby przygotowania warstwy wierzchniej dla potrzeb technologii adhezyjnych są następujące: mechaniczne, chemiczne, elektrochemiczne, aktywowanie wyładowaniami koronowymi, aktywowanie płomieniem oraz łączenie wymienionych metod [3, 5, 16].

Tworzywa polimerowe (polipropylen PP-H oraz polietylen PE 300) należą do grupy materiałów, których aktywowanie energetyczne warstwy wierzchniej jest niezbędne do uzyskania odpowiednich właściwości połączeń adhezyjnych z ich udziałem [2-4, 6, 10, 12, 13].

Jednym z głównych kierunków podczas projektowania procesów technologicznych na początku XXI wieku jest ochrona środowiska naturalnego. Dlatego ważne jest, aby w procesie przygotowania materiałów konstrukcyjnych dla technologii, gdzie dominujące znaczenie odgrywa zjawisko adhezji, zużywać minimalne ilości związków chemicznych. Stosowane obecnie w przemyśle metody przygotowania warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych wykorzystują w dużej mierze kąpiele o odczynie kwaśnym lub zasadowym, negatywnie wpływające na stan środowiska naturalnego [16]. Dużym problemem jest ilość związków chemicznych zużywanych w przemyśle oraz sposób ich utylizacji. Ozonowanie

¹ Katedra Podstaw Inżynierii Produkcji, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska.

jest obiecującą metodą aktywowania warstwy wierzchniej bez negatywnego wpływu na stan środowiska naturalnego.

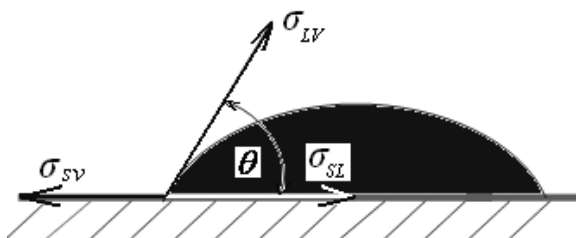
WYZNACZANIE WARTOŚCI SWOBODNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ

Najczęściej wartość swobodnej energii powierzchniowej materiałów konstrukcyjnych wyznaczana jest w sposób pośredni. W metodzie tej wykorzystuje się pomiary kątów zwilżania wybranymi cieczami pomiarowymi. Wybór cieczy pomiarowych ściśle zależy od przyjętej metody wyznaczania wartości swobodnej energii powierzchniowej. Istotę oddziaływania pomiędzy ciałem stałym i cieczą opisuje charakterystyczne równanie Younga (1) [9, 16]:

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \Theta_V \quad (1)$$

gdzie: σ_{SV} - napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe – gaz, σ_{SL} - napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe – ciecz, σ_{LV} - napięcie powierzchniowe na granicy faz ciecz – gaz, Θ_V - równowagowy kąt zwilżania.

Na rys. 1 przedstawiono graficzną interpretację równania Younga wraz z zaznaczonym sposobem pomiaru kąta zwilżania.



Rys. 1. Uproszczony model przedstawiający graficzną interpretację równania Younga oraz pomiar kąta zwilżania

Fig. 1. Simplified model of graphic interpretation of Young's equation and wetting angle measurement

Pożądane jest uzyskanie warstwy wierzchniej o jak najwyższej wartości swobodnej energii powierzchniowej, co jest warunkiem dobrego zwilżania. Z bilansu energetycznego dla punktu równowagi trzech faz równanie to jest zapisane w postaci (4):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \Theta_V \quad (2)$$

gdzie: symbol γ oznacza swobodną energię powierzchniową, a pozostałe symbole zachowują znaczenie jak w równaniu (1).

Najczęściej stosowaną metodą do wyznaczania wartości swobodnej energii powierzchniowej jest metoda Owensa – Wendta [9, 16]. W metodzie tej przyjęto,

że swobodna energia powierzchniowa jest sumą dwóch składowych: dyspersyjnej i polarnej oraz, że istnieje zależność między nimi:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (3)$$

gdzie: symbol γ oznacza swobodną energię powierzchniową.

$$\left(\gamma_s^d\right)^{0,5} = \frac{\gamma_d(\cos \Theta_d + 1) - \sqrt{\frac{\gamma_d^p}{\gamma_w^p}} \gamma_w(\cos \Theta_w + 1)}{2\left(\sqrt{\gamma_d^d} - \sqrt{\gamma_d^p \frac{\gamma_w^d}{\gamma_w^p}}\right)} \quad (4)$$

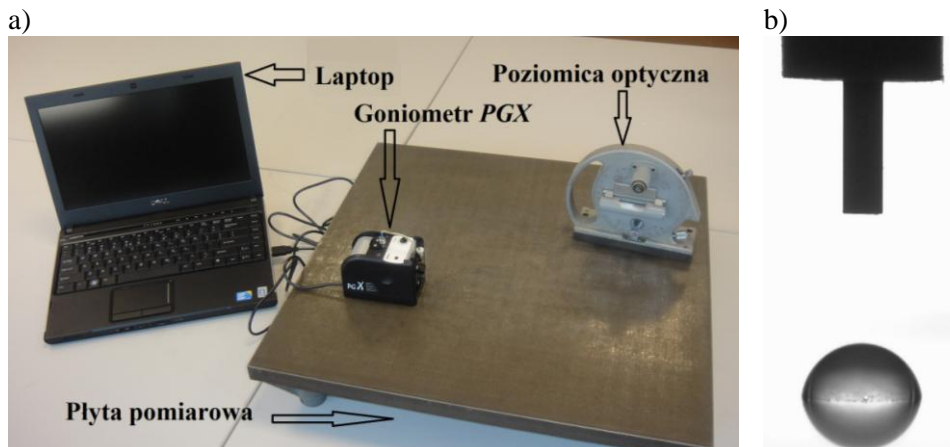
$$\left(\gamma_s^p\right)^{0,5} = \frac{\gamma_w(\cos \Theta_w + 1) - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_w^d}}{2\sqrt{\gamma_w^p}} \quad (5)$$

gdzie: γ_s^d - składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów, γ_s^p - składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów, γ_d - swobodna energia powierzchniowa diiodometanu, γ_d^d - składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej diiodometanu, γ_d^p - składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej diiodometanu, γ_w - swobodna energia powierzchniowa wody, γ_w^d - składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej wody, γ_w^p - składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej wody, Θ_d - kąt zwilżania diiodometanem, zaś Θ_w - kąt zwilżania wodą.

MATERIAŁY ORAZ STANOWISKO BADAWCZE

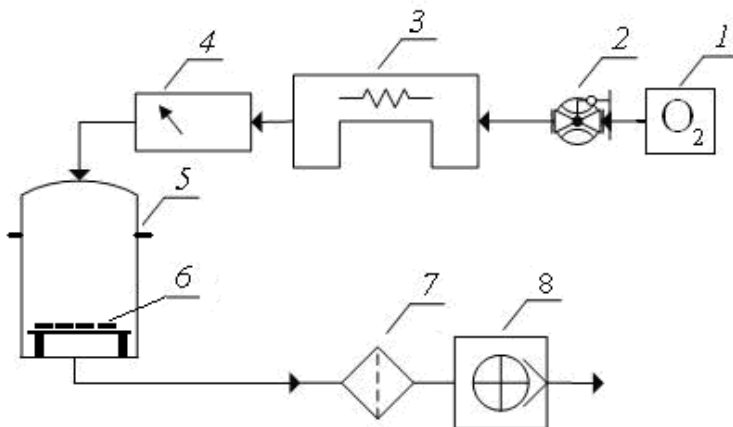
Próbki wykonano z polipropylenu PP-H (o wysokiej wytrzymałości i sztywności) oraz polietylenu PE 300 (o wysokiej odporności chemicznej) o wymiarach 25x100 mm i grubości 4 mm. Każda grupa materiałowa badanych próbek liczyła po 10 sztuk.

Do pomiarów kątów zwilżania oraz wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej użyto goniometru PGX firmy Fibro Systems AB. Ciecze pomiarowe (woda destylowana oraz diiodometan) były наносzone w postaci kropli o stałej objętości 4 μ l na badaną powierzchnię w sposób automatyczny przez mechanizm goniometru. Na rysunku 2a przedstawiono widok stanowiska badawczego z wyszczególnieniem goniometru PGX oraz na rysunku 2b pokazano przykładowy widok naniesionej kropli cieczy pomiarowej na badaną powierzchnię tworzywa polimerowego. Na każdej z badanych powierzchni próbek postawiono minimum po 10 kropli każdej z cieczy pomiarowej.



Rys. 2. Widok: a) stanowiska badawczego, b) kropli
Fig. 2. View: a) research position, b) drop

Na rysunku 3 przedstawiono schemat stanowiska do syntezy ozonu i modyfikacji warstwy wierzchniej badanych próbek. W skład stanowiska laboratoryjnego wchodzi: 1 – koncentrator tlenu, 2 – przepływomierz z regulacją, 3 – generator ozonu, 4 – miernik stężenia ozonu, 5 – komora reakcyjna, 6 – próbki poddawane modyfikacji warstwy wierzchniej, 7 – destruktor ozonu, 8 – pompka ssąca.

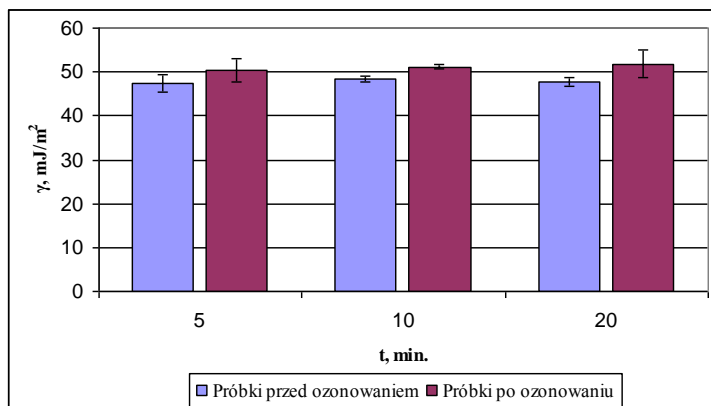


Rys. 3. Schemat stanowiska do ozonowania
Fig. 3. Model of ozonization work-stand

Przepływ ozonu podczas ozonowania próbek wynosił $0,90 \text{ dm}^3/\text{min}$. Stężenie ozonu wynosiło 8 g/m^3 , a czas ekspozycji próbek w komorze reakcyjnej wynosił (5, 10, 20) minut. Do pomiaru stężenia ozonu użyto miernika ozonu Ozone ANALYZER BMT 964. Próbkę poddane modyfikacji warstwy wierzchniej były umieszczone w komorze reakcyjnej (5).

WYNIKI BADAŃ

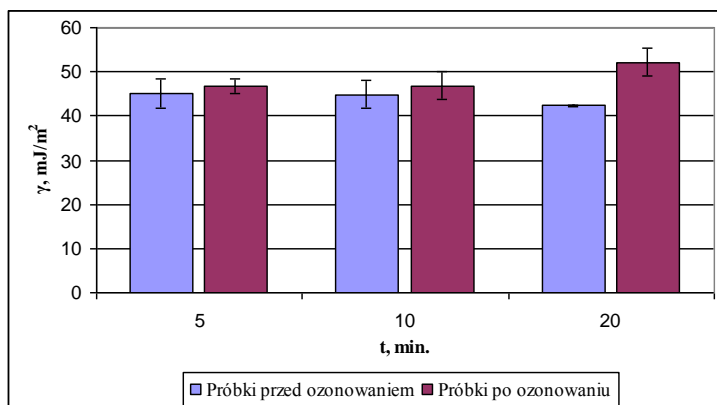
Podczas badań analizowano po dziesięć próbek wykonanych z poszczególnych materiałów. Wartości swobodnej energii powierzchniowej dla polipropylenu PP-H po szorstkowaniu płótnem ściernym P320, wyznaczonej na podstawie pomiarów kąta zwilżania cieczami pomiarowymi, uśredniono i przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Wpływ ozonu na wartość swobodnej energii powierzchniowej polipropylenu PP-H po szorstkowaniu

Fig. 4. Influence of ozone on value of surface free energy of polypropylene PP-H after roughen

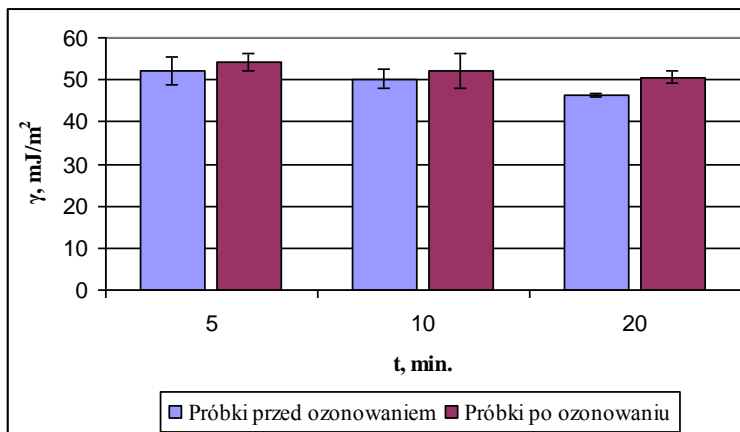
Na rysunku 5 przedstawiono wartości swobodnej energii powierzchniowej dla polipropylenu PP-H po szorstkowaniu płótnem ściernym P320 oraz odtłuszczeniu Loctitem 7061.



Rys. 5. Wpływ ozonu na wartość swobodnej energii powierzchniowej polipropylenu PP-H po szorstkowaniu i odtłuszczeniu

Fig. 5. Influence of ozone on value of surface free energy of polypropylene PP-H after roughen and remove fat

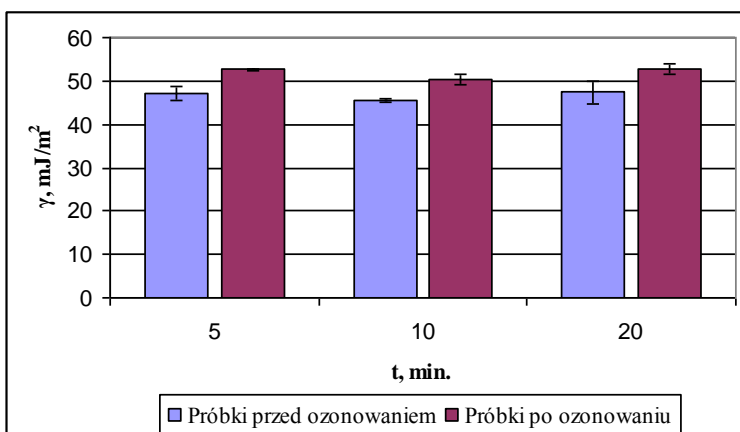
Próbki wykonane z tworzyw polimerowych (polipropylen PP-H i polietylen PE-300) szorstkowane jak i szorstkowane oraz odfuszczone poddano modyfikacji w atmosferze ozonu w czasie (5, 10, 20) min. odpowiednio dla poszczególnych serii. Rysunek 6 przedstawia wartości swobodnej energii powierzchniowej dla polietylenu PE-300 po szorstkowaniu płótnem ściernym P320.



Rys. 6. Wpływ ozonu na wartość swobodnej energii powierzchniowej polietylenu PE-300 po szorstkowaniu

Fig. 6. Influence of ozone on value of surface free energy of polyethylene PE-300 after roughen

Na rysunku 7 przedstawiono wartości swobodnej energii powierzchniowej dla polietylenu PE-300 po szorstkowaniu płótnem ściernym P320 oraz odfuszczeniu Loctitem 7061.



Rys. 7. Wpływ ozonu na wartość swobodnej energii powierzchniowej polietylen PE-300 po szorstkowaniu i odfuszczeniu

Fig. 7. Influence of ozone on value of surface free energy of polyethylene PE-300 after roughen and remove fat

WNIOSKI

Na podstawie analizy przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Ozonowanie badanych tworzyw polimerowych powoduje wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej w porównaniu do wartości tej energii uzyskanej po obróbce płótnem ściernym o ziarnistości P=320.
2. Ozonowanie może być ekologiczną technologią stosowaną w przemyśle, wszędzie tam gdzie mamy do czynienia ze zjawiskiem adhezji.
3. Dla pełniejszej oceny przydatności ozonowania jako metody aktywowania energetycznego warstwy wierzchniej tworzyw polimerowych potrzebne są dalsze badania przy różnych parametrach tego procesu.

PIŚMIENNICTWO

1. Blicharski M. Inżynieria powierzchni. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa 2009. ISBN 978-83-204-3421-7.
2. Cataldo F., Angelini G.: Some aspects of the ozone degradation of poly(vinyl alcohol). *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 2793 – 2800.
3. Cataldo F.: Stability of polyynes in air and their degradation by ozonolysis. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 317 – 323.
4. Cataldo F.: The action of ozone on polymers having unconjugated and cross – or linearly conjugated unsaturation: chemistry and techno-logical aspects. *Polymers Degradations and Stability* 73 (2001) 511-520.
5. Chibowski E., Gonzalez-Caballero F.: Interpretation of contact angle hysteresis. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 11 (1993) 1195-1209.
6. Jańczuk B., Białopiotrowicz T.: Swobodna energia powierzchniowa niektórych polimerów. *Polimery*. 32 (1987) 269-271.
7. Kłonica M., Kuczmaszewski J.: Analiza energetyczna warstwy wierzchniej po ozonowaniu materiałów konstrukcyjnych stosowanych w przemyśle lotniczym. *Inżynieria powierzchni. Wybrane zagadnienia. Monografie, Studia, Rozprawy M17 pod redakcją Bogdana Antoszewskie-go. Politechnika Świętokrzyska, Kielce 2011 PL ISSN 1897-2691, s. 171-180.*
8. Kłonica M., Kuczmaszewski J., Ozonek J.: Ocena porównawcza właściwości energetycznych warstwy wierzchniej stopu tytanu. *Inżynieria materiałowa*. Nr 5 (171) 2009 s. 396-399.
9. Kuczmaszewski J.: *Fundamentals of metal-metal adhesive joint design*. Politechnika Lubelska. Oddział PAN w Lublinie, 2006.
10. Kwiatkowski M., Kłonica M., Kuczmaszewski J., Ozonek J.: Zastosowanie procesu ozonowania do modyfikacji właściwości energetycznych warstwy wierzchniej poliamidu PA6. *Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk vol. 59. III Kongres Inżynierii Środowiska, Polska inżynieria środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej. Tom 2 pod redakcją J. Ozonka, A. Pawłowskiego, Lublin 2009. s. 71-80.*

11. Ozonek J.: Laboratorium syntezy ozonu. Wydawnictwa Uczelniane, Politechnika Lubelska, Lublin 1993.
12. Ozonek J.: Ozon w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu zanieczyszczeń przemysłowych. *Ekoinżynieria*, 7(1996), 20-24.
13. Ozonek J., Fijałkowski S.: Energetyczne i procesowe aspekty produkcji i zastosowań ozonu w technice., Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Lublin 2007.
14. Shalel-Levanon S., Marmur A.: Validity and accuracy in evaluating surface tension of solids by additive approaches. *Journal of Colloid and Interface Science* 262 (2003) 489-499.
15. Żenkiewicz M.: Porównawcza ocena niektórych metod obliczania swobodnej energii powierzchniowej aktywowanej folii polietylenowej. *Polimery* 33 (1988) 328-331.
16. Żenkiewicz M.: Adhezja i modyfikowanie warstw wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych. WNT, Warszawa 2000.

SURFACE LAYER MODIFICATION OF (PP-H AND PE 300) POLYMERS AFTER OZONIZATION

Summary:

The purpose of the article was to present results of energetic properties of the surface layer of polypropylene PP-H and polyethylene PE-300. Values of free surface energy after machining with abrasive cloth of P320 granularity, degreasing and ozonization were compared. Concentration ozone for $t=(5, 10, 20)$ min. it equals 8 g/m^3 . The paper ends with conclusions.

Keywords: surface modification, ozone, surface free energy, polymer.

Badania realizowane w ramach Projektu Nr POIG.0101.02-00-015/08 w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka (POIG). Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.