

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

MARIAN ŻENKIEWICZ

Uniwersytet Kazimierza Wielkiego
Instytut Techniki
Katedra Inżynierii Materiałowej
ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz
e-mail: marzenk@ukw.edu.pl

Wyładowania koronowe w powietrzu jako metoda modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów polimerowych

Streszczenie — Omówiono fizyczne i chemiczne podstawy procesu modyfikowania warstwy wierzchniej (WW) materiałów polimerowych metodą wykorzystującą wyładowania koronowe (WK) w powietrzu. Opisano zjawisko tworzenia się plazmy niskotemperaturowej i sposób jej oddziaływania z powierzchnią polimeru. Przedstawiono podstawowe cele stawiane procesowi modyfikowania za pomocą WK oraz uzyskiwane na tej drodze efekty w odniesieniu do poszczególnych rodzajów polimerów, m.in. PE, PP, PVC, PET. W przypadku PE i PP uwzględniono również materiały kompozytowe z poliolefinową osnową bądź poliolefinowym włóknistym napełniaczem. Wskazano na możliwość zastosowania wyładowań koronowych w polimeryzacji szczepionej oraz na liczne kierunki wykorzystania w praktyce zmian WW tworzyw wywołanych wyładowaniami koronowymi.

Słowa kluczowe: materiały polimerowe, wyładowania koronowe, warstwa wierzchnia, modyfikacja.

CORONA DISCHARGE IN AN AIR AS A METHOD OF MODIFICATION OF POLYMERIC MATERIALS' SURFACE LAYERS

Summary — The physical and chemical principles of the process of polymeric material surface layer (WW) modification using corona discharge (WK) in an air were discussed. The phenomenon of low temperature plasma formation and the way of its interaction with polymer surface were described. Basic aims of the process of modification with WK were presented as well as the results obtained this way for particular polymers, among others PE, PP, PVC, PET. In case of PE and PP also the composite materials with polyolefine matrix or fiber filler were considered. The possibilities of corona discharge use in graft polymerization were noticed. Also numerous directions of practical use of the changes of polymers' surface layers caused by corona discharge were marked.

Key words: polymeric materials, corona discharge, surface layer, modification.

Metodę wyładowań koronowych (WK) zastosowano po raz pierwszy do modyfikowania warstwy wierzchniej (WW) materiałów polimerowych już w pierwszej połowie lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku. Istotną rolę odegrały tu amerykańskie patenty [1, 2] opisujące

zarówno koncepcję modyfikowania WW polietylenu (PE) przy użyciu metody WK, jak i urządzenie służące do tego celu zwane aktywatorem. Podstawy fizyczne i chemiczne tej metody opisane w [3—6] początkowo dotyczyły przede wszystkim PE i do chwili obecnej

pozostały one niezmienione; w okresie 40 lat nastąpił jednak olbrzymi rozwój w dziedzinie konstrukcji aktywatorów, umożliwiając bardzo szerokie zastosowania omawianego sposobu postępowania. Jest on teraz najpowszechniejszą techniką modyfikowania materiałów polimerowych, głównie w celu odpowiedniego przygotowania ich WW do procesów klejenia, drukowania, metalizowania i zdobienia [7, 8]. Pomimo dość dobrej znajomości wpływu wyładowań koronowych na przebieg wspomnianych procesów nadal prowadzi się intensywne badania w tym zakresie [9].

Zastosowania metody WK obejmują obecnie nie tylko modyfikowanie WW folii lub płyt polimerowych, ale także rur, profili i różnych elementów tworzywowych o złożonych kształtach oraz włókien polimerowych stanowiących składnik kompozytów. Wyładowania koronowe są również wykorzystywane do inicjowania i przyspieszania procesów polimeryzacji szczepionej na podłożu rozmaitych polimerów [10–12].

Niniejszy artykuł przedstawia niektóre specyficzne zastosowania metody WK w procesach modyfikowania WW materiałów polimerowych, zwłaszcza zaś polietyleny. Analizę budowy oraz zasadę działania różnych aktywatorów omówiliśmy szczegółowo w [8] i w związku z tym zagadnienia te nie są tu już poruszane.

PLAZMA NISKOTEMPERATUROWA

Zrozumienie mechanizmów modyfikowania WW materiałów polimerowych za pomocą WK wymaga znajomości właściwości plazmy niskotemperaturowej powstającej podczas tych wyładowań. Dotychczas opublikowano wiele monografii i rozpraw naukowych dotyczących warunków tworzenia się, właściwości i zastosowania takiej plazmy. Poniżej przedstawiono skrócony opis niskotemperaturowej plazmy, otrzymywanej pod wpływem WK i stanowiącej podstawowy czynnik modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów polimerowych [8, 13, 14].

Plazmę powstającą podczas WK stanowi zjonizowane powietrze, obejmujące w swym składzie równą (w przybliżeniu) liczbę elektronów i jonów oraz obojętne atomy bądź cząsteczki poszczególnych gazów — głównie azotu i tlenu. W plazmie znajdują się także fotony promieniowania elektromagnetycznego towarzyszącego tym wyładowaniom. Jony oraz atomy i cząsteczki obojętne występują tu w stanie zarówno wzbudzonym, jak i w podstawowym.

W naturalnych warunkach ziemskich plazmę spotyka się rzadko (tworzy się podczas wyładowań atmosferycznych), natomiast we wszechświecie jest to najczęściej spotykany stan materii, różny jednak pod względem składu i temperatury od omawianej tu plazmy niskotemperaturowej.

Plazma powstająca podczas WK w przestrzeni między dwiema elektrodami aktywatora i stosowana do modyfikowania WW materiałów polimerowych jest ge-

nerowana przez szybkozmienne pole elektromagnetyczne o częstotliwości najczęściej 10–40 kHz. Pole to powoduje drgania cząsteczek i atomów gazów znajdujących się w przestrzeni międzyelektrodowej, w wyniku czego ulegają one jonizacji, dysocjacji i/lub wzbudzeniu.

Zależności między energią kinetyczną (E_k) dowolnej cząstki a jej masą (m), prędkością (v) i temperaturą bezwzględną (T) opisuje powszechnie znane równanie:

$$E_k = 0,5 mv^2 = 1,5 kT \quad (1)$$

gdzie: $k \approx 1,381 \cdot 10^{-23}$ (J/K) — stała Boltzmanna.

Z zależności tej wynika, że temperatura bezwzględna może być przyjmowana jako miara energii kinetycznej cząsteczek i atomów. Masa elektronów — znacznie mniejsza niż jonów, atomów lub cząsteczek gazu — umożliwia im uzyskanie dużo większych prędkości w przestrzeni międzyelektrodowej, co pozwala na osiągnięcie większej energii kinetycznej.

Z zależności (1) wynika także, że temperatura elektronu o energii kinetycznej 1 eV wynosi ok. 11 600 K. Elektrony w przestrzeni międzyelektrodowej aktywatora uzyskują średnio energię kinetyczną wynoszącą ok. 10 eV, a więc ich temperatura sięga aż 10^5 K. Pomimo tak wysokiej temperatury elektrony te nie powodują bezpośrednio zniszczenia elektrod aktywatora gdyż ich pojemność cieplna jest bardzo mała, mogą natomiast powodować lokalne uszkodzenia cienkich folii i włókien polimerowych poddawanych działaniu WK, co jest jedną z wad omawianej tu metody.

Energia kinetyczna elektronów w plazmie generowanej wyładowaniami koronowymi jest na ogół większa niż energia podstawowych wiązań występujących w większości łańcuchów polimerowych (energia takich wiązań jak C-C, C-H, C-Cl, C-N, C-O jest mniejsza niż 5 eV). Powoduje to, że elektrony uderzając w makrocząsteczki polimeru rozrywają niektóre z tych wiązań. W ten sposób powstają rodniki zapoczątkowujące reakcje chemiczne i modyfikujące WW danego polimeru. Są to głównie procesy utleniania i następcze tworzenie się albo przejściowy rozpad różnych grup polarnych, sieciowanie oraz degradacja i/lub destrukcja polimeru. Te dwie ostatnie reakcje są niekorzystne, a ich udział zwiększa się wraz ze wzrostem intensywności WK. Opis tych — zachodzących w toku WK — zjawisk dotyczących podstawowych tworzyw polimerowych powszechnego użytku zawierają publikacje [5–8, 13, 14].

Podczas modyfikowania WW materiałów polimerowych metodą WK zwłaszcza istotną rolę odgrywa tlen znajdujący się w powietrzu, albowiem w strefie wyładowań koronowych, przekształca się on m.in. w tlen atomowy oraz ozon. Obie te postacie tlenu charakteryzują się bardzo dużą aktywnością chemiczną i wchodzi — natychmiast po powstaniu — w reakcje z modyfikowanym materiałem, przebiegające przede wszystkim w miejscach pęknięcia wiązań między atomami substancji tworzącej ten materiał. Azot, pomimo czterokrotnie

większej jego zawartości w powietrzu, nie odgrywa w omawianym procesie takiej roli jak tlen, gdyż jego atomy i jony są znacznie mniej reaktywne. Ta mniejsza aktywność chemiczna azotu jest także przyczyną ograniczonej degradacji np. WW PE modyfikowanego za pomocą WK w atmosferze azotu w porównaniu z degradacją w atmosferze tlenu [15].

W plazmie generowanej na drodze wyładowań koronowych cząsteczki, atomy i jony gazów osiągają energię kinetyczną rzędu 10^{-2} eV, czyli 10^2 – 10^4 razy mniej niż od energii kinetycznej elektronów. Dlatego też wpływ cząsteczek, atomów i jonów na zmiany WW modyfikowanego materiału jest znacznie mniejszy niż wpływ elektronów. Duże zróżnicowanie energii kinetycznej składników tak generowanej plazmy powoduje, że średnia jej temperatura niewiele różni się od temperatury otoczenia. Z tego względu jest ona nazywana nierównowagową plazmą niskotemperaturową, podczas gdy plazma występująca we wszechświecie jest nazywana równowagową plazmą wysokotemperaturową, gdyż średnia jej temperatura przekracza na ogół 10^6 K, a znajdujące się w niej cząsteczki są całkowicie zjonizowane.

MODYFIKOWANIE WARSTWY WIERZCHNIEJ POLIETYLENU

Podstawowe cele i efekty modyfikacji

Główny cel modyfikowania WW PE przy użyciu wyładowań koronowych to poprawa właściwości adhezyjnych, przede wszystkim zaś zmiana cech tej warstwy z hydrofobowych na hydrofilowe. Umożliwia to uzyskanie założonej jakości nadruku wytworów z PE oraz zwiększenie wytrzymałości adhezyjnej połączeń klejowych z udziałem PE modyfikowanego za pomocą WK. Procesy zachodzące w WW PE pod wpływem wyładowań koronowych oraz ich mechanizmy i efekty, a także podstawowe zastosowania tej metody opisano w [4–8, 16].

Istotnym czynnikiem określającym zmiany jakościowe i ilościowe WW w wyniku jej modyfikowania jest jednostkowa energia wyładowań koronowych, tj. energia przekazywana przez cząsteczki plazmy w przeliczeniu na jednostkę pola powierzchni. Zmiana właściwości hydrofobowych WW na hydrofilowe następuje w wyniku powstawania w niej grup polarnych, np. hydroksylowych, karbonylowych, karboksylowych lub aldehydowych. Generowanie takich ugrupowań poprzedza tworzenie się rodników alkilowych, nadtlenkowych a także grup wodoronadtlenkowych w WW PE oraz zachodzące z ich udziałem reakcje — głównie z tlenem i ozonem bądź z cząsteczkami pary wodnej zawartej w powietrzu. Obecność grup polarnych zwiększa wartość swobodnej energii powierzchniowej PE, co poprawia jego zwilżalność i właściwości adhezyjne. Wzrost zwilżalności następuje także w przypadku modyfikowania metodą WK

folii uzyskanej z mieszaniny PE dużej gęstości, PP i napełniaczy nieorganicznych [17].

Wyładowania koronowe powodują również zwiększenie średniego ciężaru cząsteczkowego oraz sieciowanie makrocząsteczek znajdujących się w WW PE. Polepsza to wytrzymałość mechaniczną tej warstwy, a tym samym wytrzymałość połączeń adhezyjnych [18, 19].

W doniesieniach literaturowych brak pełnej zgodności w ocenie zmian struktury geometrycznej powierzchni PE modyfikowanego metodą WK. Niektórzy autorzy (np. [5]) uważają, że w stosowanym w procesach przemysłowych zakresie jednostkowej energii aktywowania wspomniane zmiany struktury geometrycznej są nieistotne. Inni (np. [7]) wskazują, że warunkiem ich powstawania jest obecność tlenu w strefie WK. Z kolei, w pracy [20] stwierdzono, że na chropowatość WW PE małej gęstości — rozgałęzionego, nierozgałęzionego oraz ich mieszanin — w większym stopniu wpływa rodzaj polimeru niż same procesy aktywowania. Wyniki naszych badań [16] potwierdzają tezę zawartą w [5], dowodzą natomiast także, że zastosowanie znacznie większej jednostkowej energii aktywowania niż wykorzystywana w procesach przemysłowych zwiększa chropowatość powierzchni aktywowanego PE. Zmiany chropowatości zależą również od rodzaju i zawartości dodatków w PE, przy czym wraz ze wzrostem ich udziału na ogół zwiększa się chropowatość WW.

Ocena zmian składu chemicznego w wyniku modyfikowania WW polimerów, a więc także PE, wymaga stosowania dokładnych metod i bardzo czułej aparatury. Dlatego też najpowszechniej do tego celu wykorzystuje się spektroskopię fotoelektronową (XPS) [21, 22]. Umożliwia ona bowiem nie tylko wyznaczenie udziału poszczególnych pierwiastków w WW badanego materiału, ale pozwala także na identyfikację grup funkcyjnych występujących w tej warstwie. Za pomocą XPS można określić również rozkład zawartości poszczególnych pierwiastków w funkcji odległości od powierzchni badanego materiału. W szczególnym przypadku dotyczy to tlenu znajdującego się w WW folii PE modyfikowanej metodą WK [23, 24].

W ostatnich latach znaczenia nabiera spektroskopia mas jonów wtórnych (SIMS). Jej zaletę stanowi znaczna czułość a także możliwość badania bardzo cienkiej warstwy wierzchniej (grubość rzędu 1 nm) i wykrywania wodoru oraz izotopów indywidualnych pierwiastków. Technika tę stosuje się już z powodzeniem do badań WW PE modyfikowanej za pomocą wyładowań koronowych [22].

Polimeryzacja szczepiona

Przeprowadzenie polimeryzacji szczepionej na podłożu PE pozwala na istotną zmianę właściwości WW tego polimeru, jednak cechy niemodyfikowanego polietyleny, zwłaszcza zaś brak w nim grup nadtlenkowych, utrudniają przeprowadzenie tego rodzaju reakcji.

W celu usunięcia tych ograniczeń modyfikuje się WW PE z zastosowaniem różnych metod, takich jak napromienianie wiązką elektronów o dużej energii lub promieniami γ , oddziaływanie plazmą wytwarzaną w warunkach obniżonego ciśnienia bądź oddziaływanie promieniami UV. Technika WK także znalazła w tym przypadku liczne zastosowania [25—29].

Wyniki badań procesu szczepionej polimeryzacji kwasu akrylowego na podłożu PE, uprzednio modyfikowanym metodą WK wskazują, że podstawowe znaczenie dla właściwego przebiegu tej polimeryzacji mają grupy nadtlenkowe, a nie bezpośrednio rodniki powstające podczas tych wyładowań [25—27]. Rodniki te natomiast inicjują reakcję tworzenia grup nadtlenkowych. Liczba takich, generowanych za pomocą WK grup jest w przybliżeniu 10-krotnie większa niż powstających podczas oddziaływania plazmą uzyskiwaną w warunkach obniżonego ciśnienia. Przedstawione wyniki były podstawą do uznania WK za najbardziej efektywną metodę przygotowania WW polietylenu do przeprowadzania reakcji szczepienia go kwasem akrylowym [25].

Grupy wodoronadtlenkowe generowane za pomocą wyładowań koronowych w WW PE odgrywają istotną rolę podczas — realizowanej bezpośrednio po ustaniu tych wyładowań — polimeryzacji szczepionej ciekłego kwasu akrylowego [26]. W warunkach stałej mocy WK wraz z przedłużaniem czasu aktywowania początkowo zwiększa się udział szczepionego polimeru w WW, a następnie, po osiągnięciu maksimum, zawartość ta zaczyna maleć. Należy zatem przed rozpoczęciem każdego nowego procesu technologicznego wyznaczyć doświadczalnie optymalne warunki aktywowania i prowadzenia polimeryzacji szczepionej.

Kąt zwilżania materiału uzyskanego w taki sposób zawsze maleje wraz z przedłużającym się czasem aktywowania [27]. Podobny przebieg mają procesy polimeryzacji szczepionej innych monomerów na podłożu PE [28, 29].

Modyfikowanie włókien polietylenowych

Duża wytrzymałość mechaniczna oraz zdolność do pochłaniania energii kinetycznej włókien z PE o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym (PE-UHMW) powodują, że znajdują one coraz szersze zastosowanie jako napełniacze w materiałach kompozytowych. Kompozyty z ich udziałem wykorzystuje się m.in. do wytwarzania hełmów i kamizelek kuloodpornych [30, 31].

Zwilżanie włókien z PE-UHMW przez polimerową osnowę materiału kompozytowego jest jednym z podstawowych warunków dużej adhezji między tymi włóknami i osnową. Tym samym zwilżalność włókien jest bardzo ważnym czynnikiem wpływającym w istotny sposób na wytrzymałość materiału kompozytowego. W celu uzyskania właściwej zwilżalności konieczne jest modyfikowanie WW PE-UHMW, które można przeprowadzić na drodze chemicznej, oddziaływania plazmą

lub promieniowaniem laserowym bądź za pomocą wyładowań koronowych. Metodą WK uzyskuje się bardzo dużą poprawę wytrzymałości adhezyjnej między włóknami PE-UHMW a osnową polimerową [32].

W przypadku powierzchni włókien z PE-UHMW modyfikowanych przy użyciu WK stwierdzono (metodą skaningowej mikroskopii elektronowej) zwiększanie się chropowatości tej powierzchni wraz ze wzrostem mocy wyładowań [32]. Towarzyszy temu większy udział grup tlenowych w WW oraz polepszenie wytrzymałości adhezyjnej między włóknami PE a osnową z żywicy winyloestrowej. Maksymalną wartość wytrzymałości osiąga wtedy, gdy czas modyfikowania wynosi ok. 0,1 s; jest to bardzo korzystne ze względu na wydajność procesu modyfikowania prowadzonego w warunkach przemysłowych.

Dzięki zastosowaniu modyfikowania włókien z PE-UHMW połączonymi metodami WK i promieniowania UV uzyskuje się kompozyt o wytrzymałości około dwukrotnie większej niż w przypadku kompozytu z włóknami niemodyfikowanymi [33]. Jednak niezbędny czas napromieniania UV jest tu bardzo długi (20 minut), co znacznie ogranicza możliwości wykorzystania tej kombinowanej metody w skali przemysłowej.

Modyfikowanie metodą WK włókien z PE-UHMW powoduje zwiększenie adhezji także między tymi włóknami i polietylenem dużej gęstości [34] bądź żywicą epoksydową [35]. Wpływ na wzrost wytrzymałości kompozytu składającego się z włókien PE-UHMW i PE dużej gęstości wywierają, podobnie jak już wspomniano, zmiany chropowatości powierzchni włókien i obecność polarnych grup funkcyjnych powstających w procesie modyfikowania [34]. Analogiczne efekty daje dwustopniowe modyfikowanie włókien PE-UHMW — metodą WK a następnie metodą chemiczną — także prowadzące do wzrostu ich adhezji z żywicą winyloestrową [36].

Modyfikowanie składników kompozytu polietylen/włókna celulozowe

Kompozyty złożone z różnej osnowy polimerowej i włókien celulozowych (napełniacz) znajdują liczne zastosowania jako materiały konstrukcyjne, m.in. do wytwarzania ram okiennych, drzwi i elementów podłogowych. Polietylen stanowiący często osnowę w tego rodzaju kompozytach musi być — ze względu na swoje hydrofobowe właściwości — modyfikowany w celu poprawy zdolności adhezyjnej i tym samym zwiększenia wytrzymałości mechanicznej kompozytu; metoda WK dała tu zadowalające efekty [37].

Mianowicie, w wyniku wyładowań koronowych nie tylko zwiększa się adhezja między PE i włóknami celulozowymi, ale także zmieniają się właściwości przetworcze uzyskiwanych kompozytów, zwłaszcza wówczas gdy modyfikuje się zarówno PE, jak i włókno celulozowe. Jeżeli działaniu WK poddaje się PE w postaci proszku oraz rozdrobione włókna celulozowe średniej

długości 0,24 mm, następuje zmniejszenie lepkości względnej układu kompozytowego [38] spowodowane przez — powstające w rezultacie destrukcji pod wpływem WK — oligomery i krótkie makrocząsteczki PE pełniące podczas przepływu kompozytu funkcję składników smarujących. Zmiany lepkości są tu tym większe, im większy jest udział włókien celulozowych w badanym materiale. Do ilościowego opisu tego zjawiska można stosować zmodyfikowane równanie Kriegera-Dougherty'ego [38, 39].

Modyfikowanie metodą WK obydwu składników omawianego układu wpływa także na wzrost granicy plastyczności i wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu kompozytu otrzymywanego metodą prasowania. Zwiększenie granicy plastyczności modyfikowanego materiału dochodzi (w zależności od jego składu) do 25 %, wydłużenie względne przy zerwaniu osiąga zaś wartość największą wówczas, gdy udział włókien celulozowych w kompozycie wynosi 15—30 % [40].

Biologiczne aspekty modyfikowania polietylenu

Istotną cechą jaką muszą odznaczać się liczne rodzaje materiałów opakowaniowych jest niewielka podatność ich WW na osadzanie się i rozwój bakterii. Stanowi to jeden z koniecznych warunków zachowania sterylności podczas przechowywania rozmaitych produktów, zwłaszcza żywności, leków lub kosmetyków. Ponieważ podatność taka rośnie wraz ze wzrostem swobodnej energii powierzchniowej materiału opakowaniowego, należy niekiedy — modyfikując jego WW — obniżyć poziom tej energii [41, 42]. Tego rodzaju modyfikowanie pogarsza jednak właściwości adhezyjne WW materiału oraz utrudnia jego zadrukowywanie a także klejenie.

W związku z coraz większym znaczeniem zagadnienia ochrony środowiska niezwykle istotną staje się zdolność materiału polimerowego do biodegradacji, czyli do rozkładu powodowanego działaniem czynników biologicznych — najczęściej enzymów wytwarzanych przez bakterie, algi i grzyby [43]. Proces ten jest przedmiotem zainteresowania wielu badaczy, gdyż może być wykorzystany do usuwania ze środowiska naturalnego odpadów tworzywowych [44].

Ponieważ wzrost swobodnej energii powierzchniowej PE sprzyja rozwojowi bakterii na jego WW, stosowanie metody WK powinno ułatwiać biodegradację tego materiału. Łatwo można zauważyć, że ten kierunek wpływu WK jest przeciwstawny z działaniami zmierzającymi do ograniczenia podatności na rozwój mikroorganizmów.

Autorowi niniejszego artykułu nie są znane doniesienia literaturowe na temat bezpośredniego wpływu WK na przyspieszenie procesów biodegradacji PE. Opublikowano natomiast wyniki badań wpływu modyfikowania WW folii PE metodą WK na rozwój różnych mikroorganizmów [45, 46]. Wynika z nich, że wyładowania koronowe stwarzają warunki sprzyjające rozwojowi na

powierzchni folii PE grzybów — *Fusarium*, *Paecilomyces variotti* i *Trichoderma longibrachiatum* — przyspieszających procesy biodegradacji powierzchni folii PE. Wiąże się to z omówionym już wzrostem zawartości grup polarnych i swobodnej energii powierzchniowej.

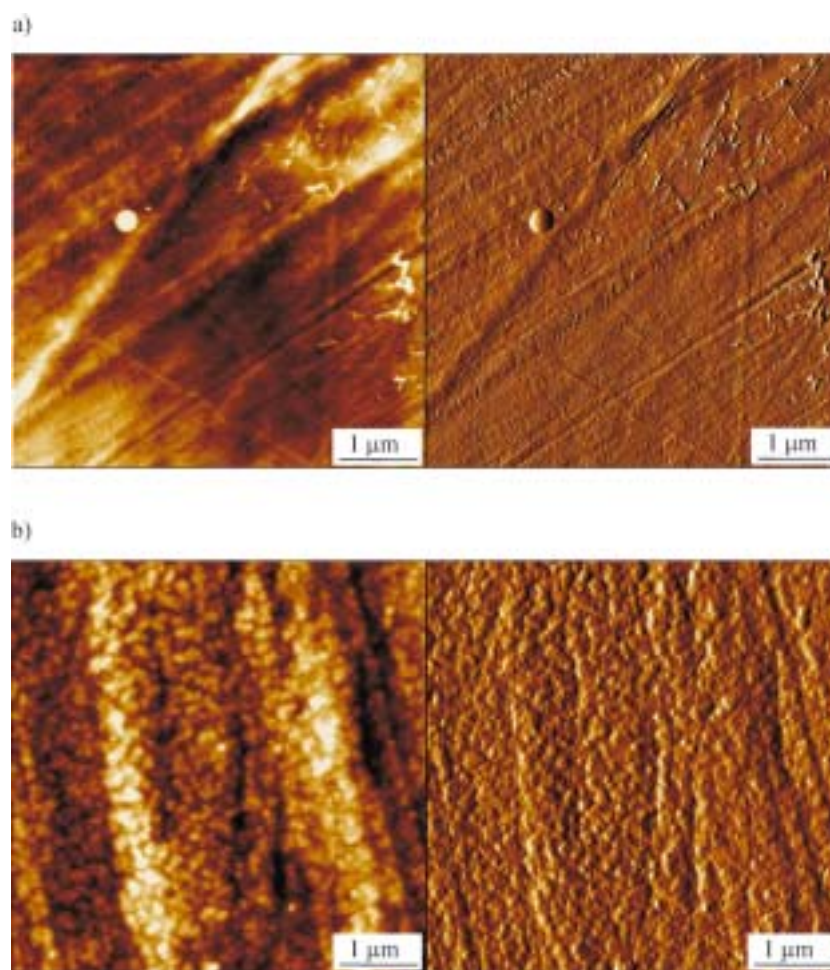
Kolejny aspekt biologiczny modyfikowania folii PE metodą WK stanowi wpływ tego procesu na rozmnażanie komórek fibroblastów. Badania wskazują, że istnieje optymalny kąt zwilżania tej folii wodą, odpowiadający najbardziej intensywnemu rozwojowi fibroblastów [46]. W doświadczeniach zastosowano specjalny sposób modyfikowania, w wyniku którego uzyskano folię o zróżnicowanej wzdłuż jej długości zwilżalności [47]. Najkorzystniejsza dla rozwoju fibroblastów wartość kąta zwilżania to 57° , a liczba komórek fibroblastów zaobserwowanych na jednym centymetrze kwadratowym badanej powierzchni wynosiła wówczas ok. 1100 [46].

Modyfikowanie WW folii PE metodą wyładowań koronowych może być także wykorzystane w technologicznym procesie wytwarzania opakowań aktywnych biologicznie będącym przedmiotem prac prowadzonych w naszym kraju. Przykład tego rodzaju opakowania aktywnego stanowi folia PE poddawana działaniu WK i następnie pokrywana warstwą chitozanu stanowiącą podłoże unieruchamiające galusan propylu — środka w znacznym stopniu zmniejszającego rozwój bakterii i w konsekwencji ograniczającego degradujące utlenianie folii [48].

MODYFIKOWANIE WARSTWY WIERZCHNIEJ POLIPROPYLENU

Fizyczne i chemiczne zjawiska zachodzące podczas modyfikowania WW polipropylenu metodą WK przebiegają podobnie jak w przypadku PE. Mianowicie, pod wpływem wyładowań koronowych w warstwie wierzchniej PP powstają różne grupy funkcyjne, przede wszystkim karboksylowe, ketonowe, hydroksylowe, nadtlenkowe, estrowe i węglanowe [49, 50]. Podstawowym czynnikiem wpływającym na zmiany zachodzące w tej warstwie jest tu również jednostkowa energia WK. Progowa wartość tej energii, poniżej której dominuje utlenianie WW, a powyżej — pękanie wiązań chemicznych w łańcuchu głównym PP, wynosi wg [50] ok. 4 kJ/m^2 .

Wraz ze wzrostem jednostkowej energii WK maleje kąt zwilżania (niezależnie od rodzaju cieczy zwilżającej) i zwiększa się swobodna energia powierzchniowa PP, zwłaszcza zaś jej składowa polarna [50—52]. Można w przybliżeniu przyjąć, że w zakresie małych wartości jednostkowej energii WK odpowiednie zmiany są niemal wprost proporcjonalne do zmian wartości tej energii, a po przekroczeniu pewnej granicy zarówno kąty zwilżania, jak i swobodna energia powierzchniowa ulegają już tylko niewielkim wahaniom. Rozbieżności w ocenie tej wartości granicznej wynikają m.in. z różnych sposobów jej wyznaczania. Można przyjąć, że zawiera się ona w przedziale $1\text{—}4 \text{ kJ/m}^2$ [50, 51].



Rys. 1. Obrazy AFM powierzchni folii PP: a) niemodyfikowanej, b) modyfikowanej wyładowaniami koronowymi o jednostkowej energii aktywowania 10 kJ/m^2

Fig. 1. AFM images of the surfaces of PP films: a) untreated, b) modified with corona discharge of elementary activation energy equal to 10 kJ/m^2

Pod wpływem działania wyładowań koronowych, zwłaszcza w zakresie dużych wartości jednostkowej energii tych wyładowań ($>5 \text{ kJ/m}^2$), zmienia się struktura geometryczna WW PP. Z naszych badań wynika, że WK powodują zwiększenie chropowatości powierzchni a także powstanie struktury granularnej (rys. 1). Można przypuszczać, że zmiany są skutkiem ablacji materiału fazy amorficznej PP, łatwiej ulegającego temu procesowi niż materiał fazy krystalicznej.

Poprawa właściwości adhezyjnych PP w tym przypadku także jest jednym z głównych celów modyfikowania jego WW. Metoda WK jest tu szczególnie przydatna, gdyż po jej zastosowaniu następuje wielokrotne zwiększenie wytrzymałości złącz adhezyjnych, w skład których wchodzi polipropylen.

Stwierdziliśmy mianowicie, że można uzyskać ponad pięciokrotny wzrost wytrzymałości adhezyjnej między klejem akrylowym i folią PP w wyniku poddania jej uprzednio działaniu WK o jednostkowej energii wyładowań 5 kJ/m^2 [49, 52]. Dalsze zwiększenie adhezji połączeń z PP można osiągnąć na drodze polimeryzacji

szczonej, dozując w strefę WK aerosol kwasu akrylowego z fotoinicjatorem [53].

Obszerne omówienie zagadnień modyfikowania poliolefin, w tym również PP, w celu poprawy ich właściwości adhezyjnych, przedstawiono w pracy [54] zawierającej streszczenia ponad 400 publikacji z tej dziedziny.

W procesie modyfikowania WW PP przy użyciu wyładowań koronowych następuje — w znacznie większym stopniu niż w przypadku PE — pękanie wiązań chemicznych makrocząsteczek w łańcuchach głównych polipropylenu. W efekcie tworzą się utlenione małowcząsteczkowe produkty rozpuszczalne w wodzie i w rozpuszczalnikach polarnych, a nierozpuszczalne w alkanach i w związkach aromatycznych. Udział takich produktów w warstwie wierzchniej PP wzrasta wraz ze zwiększaniem jednostkowej energii WK i wilgotności względnej powietrza, w którym zachodzą te wyładowania [55, 56].

Wpływ obecności tworzących się związków małowcząsteczkowych na adhezję między PP i różnymi kleja-

mi, farbami lub lakierami, zależy przede wszystkim od rozpuszczalności tych produktów w fazie ciekłej użytych substancji. Jeżeli mają one charakter polarny, to rozpuszczają wspomniane produkty małowcząsteczkowe wskutek czego następuje wzrost adhezji. W przypadku zaś, gdy substancje mają charakter niepolarny nierozpuszczone wówczas wiązki małowcząsteczkowe powstające w WW PP zmniejszają adhezję [56].

Włókna PP są często stosowane jako składnik kompozytów poprawiający ich właściwości mechaniczne. Modyfikowanie metodą WK powoduje zwiększenie adhezji między włóknem a osnową kompozytu. Zjawisko to ma istotny wpływ na jakość betonów specjalnego przeznaczenia, włókna PP zwiększają bowiem znacznie wytrzymałość na rozciąganie i trwałość materiału [57, 58]. W tym celu włókna PP mogą być także modyfikowane przy użyciu plazmy generowanej w atmosferze różnych gazów (np. SiCl_4) lub na drodze szczepienia polarnych monomerów (np. kwasu akrylowego) bądź silanów w obecności chlorowodoru albo wodorotlenku sodu [59].

Modyfikowanie za pomocą WK włókien celulozowych stanowiących składnik materiału kompozytowego o osnowie z PP także powoduje wzrost wytrzymałości mechanicznej kompozytu, przy czym zwiększenie adhezji na granicy faz włókno/osnowa następuje głównie wskutek wzrostu oddziaływań dyspersyjnych [60].

Duże znaczenie w nowoczesnej technice mają różnego rodzaju filtry i membrany, w tym wykonywane z włókien PP. Znajdują zastosowanie nie tylko do bezpośredniego oczyszczania powietrza i gazów, ale także jako elementy filtrujące w rozmaitych procesach chemicznych, w technice jądrowej a także w medycynie. Jednym ze sposobów uzyskania właściwych efektów filtrowania jest użycie filtrów z włóknami PP zawierającymi spolaryzowane mikroobszary włókna obdarzone ładunkami elektrycznymi (elektrety). Włókna takie otrzymuje się m.in. na drodze modyfikowania za pomocą WK lub wiązki elektronów. Na podstawie pomiaru zawartości wytworzonych elektretów określa się warunki oddziaływania WK, umożliwiające tego rodzaju modyfikowanie włókien PP dla potrzeb przemysłowych [61].

Zmiany fizykochemiczne WW PP zachodzące pod wpływem wyładowań koronowych są nietrwałe. Wraz z upływem czasu obserwuje się wzrost kąta zwilżania, a tym samym zmniejszanie się obliczanej wartości swobodnej energii powierzchniowej modyfikowanego PP. W ocenie ilościowej tych zjawisk można zauważyć w literaturze dość duże różnice. Niektórzy autorzy, na podstawie wyników własnych badań twierdzą, że zmiany zaobserwowane w ciągu 180 dób są nieznaczące [62, 63], inni zaś określają zmiany jako duże [64, 65], ponieważ po upływie 30 dób od dnia poddania folii PP działaniu WK nie może być ona zadrukowywana ze względu na utratę właściwości adhezyjnych [65].

Istnieje natomiast zgodność w ocenie przyczyn tego zjawiska — uznaje się, że odpowiedzialna za nie jest reorientacja polarnych fragmentów makrocząsteczek migrujących w głąb materiału i zwiększających hydrofobowość WW PP.

MODYFIKOWANIE WARSTWY WIERZCHNIEJ WYBRANYCH INNYCH MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Poli(tereftalan etylenu)

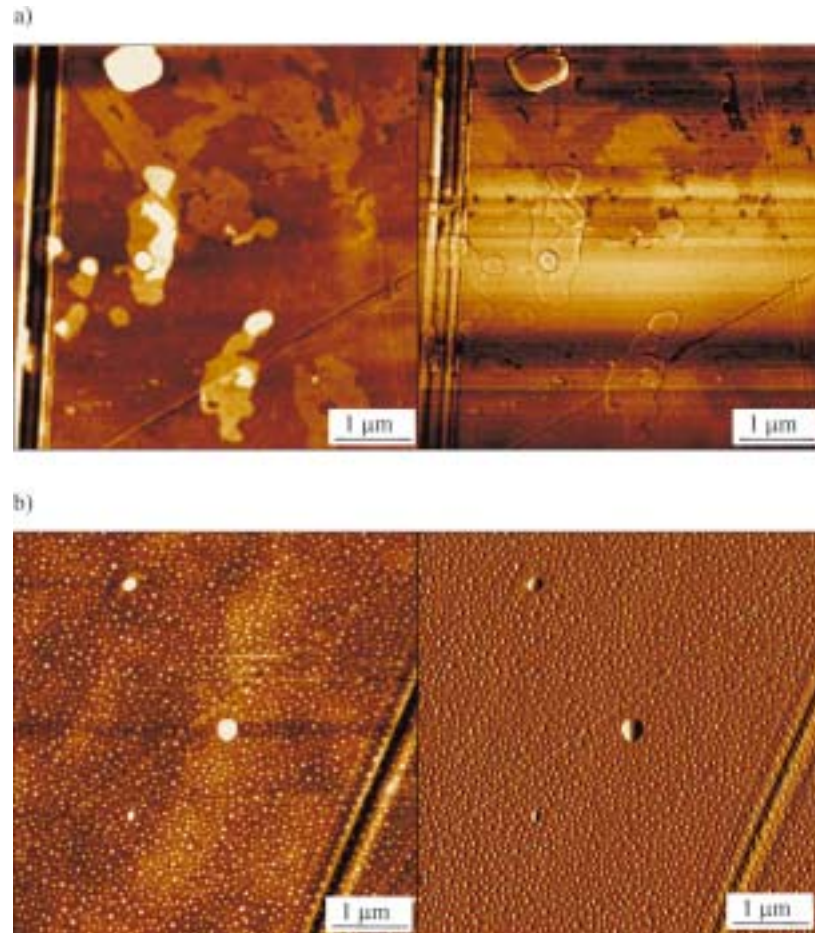
Poli(tereftalan etylenu) (PET) charakteryzuje się znacznie większą (wynoszącą ok. 42 mJ/m^2) swobodną energią powierzchniową niż poliolefiny. Ze względu na obecność tlenu w makrocząsteczkach PET, charakteryzuje się on lepszymi właściwościami adhezyjnymi niż PE i PP; w wielu przypadkach wymaga jednak także — realizowanego różnymi metodami — modyfikowania WW.

Procesy zachodzące pod wpływem wyładowań koronowych w WW PET mają podobny charakter jak w przypadku poliolefin, przy czym obserwuje się tu większą różnorodność grup funkcyjnych generowanych w tej warstwie. Ilościowa ocena zmian fizykochemicznych w WW oraz zmian struktury geometrycznej powierzchni w zależności od zastosowanej jednostkowej energii WK różni się w dość dużym zakresie [63, 66—69]. Istotne znaczenie przypisuje się tu również utlenionym produktom małowcząsteczkowym tworzącym się w WW podczas omawianej modyfikacji, zwłaszcza zaś ich wpływowi na geometryczną powierzchnię PET [63, 69]. Nasze badania potwierdzają tę tezę (rys. 2 i 3); uważamy przy tym, że przyczynę tych zmian stanowi także ablacja makrocząsteczek, głównie z fazy amorficznej.

Poli(chlorek winylu)

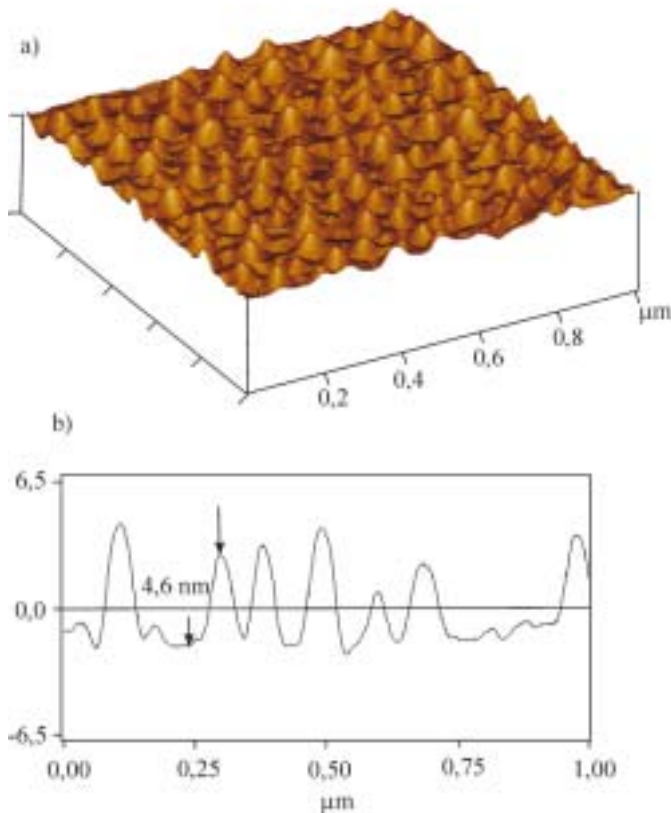
Wartość swobodnej energii powierzchniowej materiałów opartych na poli(chloroku winylu), w odróżnieniu od większości innych tworzyw, w bardzo dużym stopniu zależy od ich składu. W przypadku twardego PVC wynosi ona 39 mJ/m^2 , zmiekczonego natomiast zależy od rodzaju oraz masowego udziału plastyfikatora i zawiera się w przedziale $32\text{—}38 \text{ mJ/m}^2$ [8]. Charakter fizykochemicznych zmian zachodzących w procesie modyfikowania WW twardego PVC za pomocą WK jest podobny do obserwowanych w PE.

Modyfikacja WW plastyfikowanego PVC (zawierającego z reguły $>30\%$ mas. plastyfikatorów) jest procesem raczej trudnym. Najpowszechniej używane plastyfikatory (ftalany) migrują bowiem na powierzchnię materiału tworząc warstwę słabo związaną z osnową tworzywa (tzn. z makrocząsteczkami PVC), zmniejszając tym samym efekty oddziaływania WK. W skrajnych przypadkach uniemożliwia to uzyskanie zadawalających efektów modyfikowania warstwy wierzchniej plastyfikowanego PVC.



Rys. 2. Obrazy AFM powierzchni folii PET: a) niemodyfikowanej, b) modyfikowanej wyładowaniami koronowymi o jednostkowej energii aktywowania 10 kJ/m^2

Fig. 2. AFM images of the surfaces of PET films: a) untreated, b) modified with corona discharge of elementary activation energy equal to 10 kJ/m^2



Tworzywa akrylowe

Poli(metakrylan metylu) (PMMA), ze względu na bardzo dobre właściwości optyczne, jest szeroko stosowany jako materiał na obudowy kabin, szyb i różnych elementów przezroczystych w przemyśle lotniczym, optycznym, elektrotechnicznym oraz w budownictwie. Wymaganą niekiedy dobrą zwilżalność PMMA można osiągnąć na drodze szczywienia na jego powierzchni akryloamidem. Proces ten znacznie przyspiesza się modyfikując WW PMMA za pomocą wyładowań koronowych. Kąt zwilżania wodą tak zmodyfikowanego PMMA zaszczywionego akryloamidem w procesie kopolimeryzacji fotoindukowanej maleje z 66° do ok. 20° , podczas gdy poddanie działaniu WK nieszczywionego PMMA powoduje zmniejszenie kąta zwilżania tylko do ok. 45° [70].



Rys. 3. Powierzchnia folii PET: a) powiększony obraz AFM powierzchni folii PET z rys. 2b, b) profil geometryczny powierzchni przedstawionej na obrazie a)

Fig. 3. PET film surface: a) enlarged AFM image of PET film surface from Fig. 2b, b) geometric profile of the surface presented in image a)

Kopolimer akrylonitryl/akrylan metylu zalicza się do grupy materiałów piroelektrycznych, w których występuje zjawisko samorzutnej (bez udziału zewnętrznego pola elektrycznego) polaryzacji zachodzącej podczas zmiany wymiarów kryształów. Materiał ten znalazł zastosowanie w specjalistycznych przyrządach służących głównie do wykrywania bardzo małych zmian temperatury i detekcji promieniowania podczerwonego. Do tych celów wytwarza się go w postaci folii rozciąganej. Poddanie takiej folii działaniu WK w podwyższonej temperaturze (ok. 100 °C) znacznie poprawia jej właściwości piroelektryczne [71, 72].

Kopolimery styrenowo-butadienowe

Modyfikowanie warstwy wierzchniej kopolimerów styrenowo-butadienowych oraz odpowiednich kauczuków metodą wyładowań koronowych prowadzi do znacznego (w niektórych przypadkach ponad pięciokrotnego) zwiększenia adhezji między tymi materiałami a klejami poliuretanowymi. Wzrost ten następuje głównie pod wpływem ugrupowań z wiązaniami C-O, C=O i COO, generowanych w WW tych materiałów za pomocą WK. Nie zaobserwowano natomiast wpływu oddziaływania WK na strukturę geometryczną WW, co wyklucza możliwość wykorzystania teorii mechanicznej adhezji do opisu obserwowanych zjawisk [73].

Porównanie efektów modyfikowania kauczuku styrenowo-butadienowego za pomocą WK bądź UV wskazuje, że lepszą zwilżalność tego materiału można uzyskać pod wpływem działania promieniowania UV [74]. W kompleksowej ocenie tych dwóch metod należy jednak uwzględnić fakt, że minimalny efektywny czas działania promieniowania UV wynosi kilka minut czas zaś oddziaływania WK zawiera się w przedziale od ułamka do kilku sekund, co ze względu na ekonomikę produkcji jest bardzo ważną zaletą.

Polieteroeteroketony

Aromatyczne polieteroeteroketony (PEEK) to tworzywa o wyjątkowo dużej stabilności termicznej i bardzo dobrych właściwościach mechanicznych w szerokim przedziale temperatury. Dlatego też są one stosowane do wytwarzania m.in. części samolotów, samochodów oraz w elektronice. Typowy PEEK, zawierający w łańcuchu głównym grupy fenylene połączone wiązaniami eterowymi oraz karbonyłowymi, może być doskonałym nośnikiem obwodów drukowanych, warunkiem jednak jest odpowiednio duża adhezja z miedzią. Jednym ze skutecznych sposobów zwiększenia tej adhezji jest modyfikowanie WW PEEK metodą wyładowań koronowych. Uzyskuje się dzięki temu niemal dziesięciokrotny wzrost wytrzymałości połączeń adhezyjnych PEEK–miedź, nie ulega zmianie chropowatość powierzchni PEEK, zwiększa się także znacznie zawartość tlenu w WW PEEK [75]. Efekty modyfikowania są trwałe —

badania połączeń klejowych wykonanych bezpośrednio i po 90 dobach od chwili poddania PEEK działaniu WK nie wykazały różnic wartości ich wytrzymałości adhezyjnej [76].

Polimery o charakterze półprzewodników

Modyfikowanie WW poliimidów i polianiliny za pomocą WK wpływa nie tylko na poprawę ich cech adhezyjnych, ale także przewodności elektrycznej i właściwości dielektrycznych. Przyjmuje się, że te korzystne zmiany są spowodowane przez wspomniane już elektrety powstające w WW pod wpływem wyładowań koronowych. W przypadku polianiliny wzrasta również jej mikrotwardość co jest efektem sieciowania makrocząstek w warstwie wierzchniej [77, 78].

Włókna poliestrowe

Włókna poliestrowe, charakteryzujące się znaczną hydrofobowością, trudno poddają się barwieniu i tylko w niewielkim stopniu przepuszczają wilgoć, co ogranicza komfort ich użytkowania jako materiałów tekstylnych. Pod wpływem oddziaływania WK właściwości hydrofobowe przechodzą w hydrofilowe; ułatwia to barwienie włókien i poprawia ich walory użytkowe. Polepsza się również mieszalność ze skrobią, co ma istotne znaczenie w procesie wytwarzania włókien poliestrowych o charakterze materiałów biodegradowalnych [79].

Kauczuki silikonowe

Kauczuki silikonowe, stosowane m.in. do wytwarzania izolatorów w napowietrznych liniach elektroenergetycznych, podczas eksploatacji ulegają procesom starzenia pod wpływem czynników środowiskowych; stanowi to jedną z głównych przyczyn ich uszkodzeń. Zastosowanie (w skali laboratoryjnej) wyładowań koronowych do modyfikacji tych materiałów pozwala na lepsze poznanie przebiegu procesów starzeniowych oraz na doskonalenie technologii wytwarzania izolatorów [80, 81].

PODSUMOWANIE

Oddziaływanie wyładowań koronowych to jedna z najpowszechniej stosowanych metod przemysłowego modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów polimerowych. Metoda nie wymaga specjalnych warunków podczas jej stosowania, w odróżnieniu od modyfikowania plazmą prowadzonego w komorach próżniowych. Do innych jej zalet zalicza się m.in. tanią eksploatację (niewielkie zużycie energii elektrycznej), małe koszty inwestycyjne (niska cena aktywatorów) oraz możliwość wykorzystywania w procesach zarówno ciągłych (wytlaczania, kalandrowania, drukowania, laminowania,

klejenia, metalizowania), jak i cyklicznych (wytłaczania z rozdmuchiowaniem). Użycie WK pozwala na modyfikowanie WW grubości zaledwie od kilkunastu do kilkudziesięciu nanometrów, bez naruszania materiału położonego głębiej. Dzięki temu za pomocą WK modyfikuje się cienkie folie polimerowe, ale technika ta może być również użyta do, praktycznie biorąc, wszystkich materiałów tworzywowych.

Oddziaływanie WK na materiał polimerowy, niezależnie od jego rodzaju, polega głównie na utlenieniu WW tego materiału i tym samym generowaniu w niej grup polarnych. Często towarzyszą temu zmiany struktury geometrycznej modyfikowanej powierzchni, widoczne zwłaszcza wówczas, gdy proces prowadzi się z dużą jednostkową energią WK. Z punktu widzenia użytkowego, podstawowym efektem oddziaływania WK jest poprawa właściwości adhezyjnych modyfikowanego materiału. Najkorzystniejsze jest jednak stosowanie tej metody bezpośrednio przed klejeniem, drukowaniem, laminowaniem lub metalizowaniem materiału, ponieważ skutki modyfikowania koronowego zwiększości tworzyw zanikają w czasie.

Odrębny kierunek użytkowania omawianej metody stanowi przygotowanie WW rozmaitych tworzyw do polimeryzacji szczepionej. Wyładowania koronowe mogą także inicjować ten proces, a w celu uzyskania dodatkowych efektów niekiedy wprowadza się przy tym do przestrzeni wyładowań różnego rodzaju gazy oraz aerozole ułatwiające proces wyładowań, co poprawia adhezyjne właściwości WW i/lub koryguje przebieg procesu polimeryzacji szczepionej.

Metoda WK może być ponadto wykorzystana w badaniach zjawiska przyspieszonego starzenia materiałów polimerowych.

Autor składa serdeczne podziękowania panom profesorom Andrzejowi Gałęskiemu i Adamowi Traczowi za pomoc w wykonaniu obrazów AFM prezentowanych w niniejszym artykule.

LITERATURA

- [1] *US pat.* 3 018 189 (1962). [2] *US pat.* 3 113 208 (1963). [3] Coffman J. A., Browne W. R.: *Scientific Amer.* 1965, **212**, 90. [4] Kim C. Y., Goring D. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1971, **15**, 1365. [5] Carley J. F., Kitze P. T.: *Polym. Eng. Sci.* 1978, **18**, 326. [6] Spell H. L., Christenson C. P.: *Tappi J.* 1979, **62**, 77. [7] Zhang D., Sun Q., Wadsworth L. C.: *Polym. Eng. Sci.* 1998, **38**, 965. [8] Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000. [9] Lathi J., Savolainen A., Räsänen J. P., Suominen T., Huh-tinen H.: *Polym. Eng. Sci.* 2004, **44**, 2052. [10] Ogawa T., Mukai H., Osawa S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **79**, 1162. [11] Yuhai G., Jianchun Z., Meiwu S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **73**, 1161. [12] Lei J., Liao X.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **81**, 2881. [13] Boening H. V.: „Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology”, Technomic, Lancaster 1988. [14] Praca zbiorowa: „Plasma Surface Modification of Polymers: Relevance to Adhesion” (red. Strobel M., Lyons C. S., Mittal K. L.), VSP, Utrecht 1994. [15] Guimond S., Wertheimer M. R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **94**, 1291. [16] Żenkiewicz M.: „Modyfikacja adhezyjnych właściwości warstwy wierzchniej folii polietylenowej metodą wyładowań niezupełnych”, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1990. [17] Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, **50**, 429. [18] Briggs D., Kendall C. R.: *Polymer* 1979, **20**, 1053. [19] Farley J. M., Meka P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, **51**, 121. [20] Foldes E., Toth A., Kalman E., Fekete E., Tomasovsky-Bobak A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **76**, 1529. [21] Watts J. F., Wolstenholme J.: „An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES”, Wiley, Chichester 2003. [22] Briggs D., Brevis D. M., Dahm R. H., Fletcher I. W.: *Surf. Interface Anal.* 2003, **35**, 156. [23] Żenkiewicz M.: *Archiwum Nauki o Materiałach* 2000, **21**, 101. [24] Żenkiewicz M.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 2001, **15**, 63. [25] Iwata H., Kishida A., Suzuki M., Hata Y., Ikada Y.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1988, **26**, 3309. [26] Olafsen K., Stori A., Tellefsen D. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, **46**, 1673. [27] Lei J., Liao X.: *Eur. Polym. J.* 2001, **37**, 771. [28] Seto F., Muraoka Y., Akagi T., Kishida A., Akashi M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **72**, 1583. [29] Lei J., Liao X.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **81**, 2881. [30] Lee B. L., Song J. W., Ward J. E.: *J. Comp. Mater.* 1994, **28**, 1202. [31] Moon S. I., Jang J.: *Composites Part A* 1999, **30**, 1039. [32] Zheng Z., Tang X., Shi M., Zhou G.: *Polym. Intern.* 2003, **52**, 1833. [33] Zheng Z., Tang X., Shi M., Zhou G.: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2004, **42**, 463. [34] Ogawa T., Mukai H., Osawa S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **71**, 243. [35] Ogawa T., Mukai H., Osawa S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **79**, 1162. [36] Zheng Z., Wang X., Huang X., Shi M., Zhou G.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 2006, **20**, 1047. [37] Dong S., Sapielha S.: *SPE ANTEC Techn. Papers* 1991, **37**, 1991. [38] Dong S., Sapielha S., Schreiber H. P.: *Polym. Eng. Sci.* 1992, **32**, 1734. [39] Krieger I. M., Dougherty T. J.: *Trans. Soc. Rheol.* 1959, **3**, 137. [40] Dong S., Sapielha S., Schreiber H. P.: *Polym. Eng. Sci.* 1993, **33**, 343. [41] Fletcher M., Pringle J. H.: *J. Coll. Interface Sci.* 1985, **104**, 5. [42] Praca zbiorowa: „Microbial Cell Surface Hydrophobicity” (red. Doyle R. J., Rosenberg M.), American Society for Microbiology, Washington 1990. [43] Kaczmarek H., Bajer K.: *Polimery* 2006, **51**, 716. [44] Bajer K., Kaczmarek H.: *Polimery* 2007, **52**, 13. [45] Matsunaga M., Whitney P. J.: *Polym. Degrad. Stab.* 2000, **70**, 325. [46] Choe J.-H., Lee S. J., Lee Y. M., Rhee J. M., Lee H. B., Khang G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **92**, 599. [47] Lee J. H., Kim H. W., Pak P. K., Lee H. B.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1994, **32**, 1569. [48] Trzcńska M., Sieliwanowicz B., Hałasińska A. G., Czupryński B.: *Polish J. Food Nutrition Sci.* (w druku). [49] Żenkiewicz M.: *Archiwum Nauki o Materiałach* 2001, **22**, 51. [50] O'Hare L.-A., Leadley S., Parbhoo B.: *Surf. Interface Anal.* 2002, **33**, 335. [51] Żenkiewicz M.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 2001, **15**, 1769. [52] Żenkiewicz M.: *J. Adhes.* 2001, **77**, 25. [53] Bolte

- G.: *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2003, **6**, 48. [54] Brevis D. M., Mathieson I.: „Adhesion and Bonding to Polyolefins”, *Rapra Review Reports* 2002, **12**, nr 11, Rapra Technology LTD, Shawbury 2002. [55] Strobel M., Jones V., Lyons C. S., Ulsh M., Perron S. J., Morgen M. C.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 1989, **3**, 321. [56] Strobel M., Lyons C. S.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 2003, **17**, 15. [57] Hannant D. J.: *Cem. Concr. Res.* 1998, **28**, 1809. [58] Zheng Z. H., Feldman D.: *Prog. Polym. Sci.* 1995, **20**, 185. [59] Wang W., Wang L., Shi Q., Yu H., Chen T., Wang C., Sun T.: *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2006, **45**, 29. [60] Belgacem M. N., Bataille P., Sapieha S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, **53**, 379.
- [61] Kravtsov A., Brünig H., Zhandarov S., Beyreuther R.: *Adv. Polym. Technol.* 2000, **19**, 312. [62] Strobel J. M., Strobel M., Lyons C. S., Perron S. J.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 1991, **5**, 119. [63] Strobel M., Lyons C. S., Strobel J. M., Kapaun R. S.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 1992, **6**, 429. [64] Süzer S., Argun A., Vatanserver O., Aral O.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **74**, 1846. [65] Novák I., Florian Š.: *Polym. Int.* 2001, **50**, 49. [66] Brigs D., Rance D. G., Kendall C. R., Blythe A. R.: *Polymer* 1980, **21**, 895. [67] Amouroux J., Goldman M., Revoil M. F.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1982, **19**, 1373. [68] Gröning P., Collaud M., Dietler G., Schlapbach L.: *J. Appl. Phys.* 1994, **76**, 887. [69] O’Hare L.-A., Smith J. A., Leadley S. R., Parbhoo B., Goodwin A. J., Watts J. F.: *Surf. Interface Anal.* 2002, **33**, 617. [70] Ichijima H., Okada T., Uyama Y., Ikada Y.: *Makromol. Chem.* 1991, **192**, 1213.
- [71] Migahed M. D., Abdel-Hamid M. I., Abo El Wafa A. M.: *Polym. Testing* 2001, **20**, 805. [72] Migahed M. D., Abdel-Hamid M. I., Abo El Wafa A. M.: *Int. J. Polym. Mat.* 2003, **52**, 21. [73] Romero-Sánchez M. D., Pastor-Blas M. M., Martin-Martinez J. M.: *Int. J. Adhes. Adhes.* 2003, **23**, 49. [74] Romero-Sánchez M. D., Pastor-Blas M. M., Martin-Martinez J. M., Zhdan P. A., Watts J. F.: *J. Mat. Sci.* 2001, **36**, 5789. [75] Weiss C., Muenstedt H.: *J. Adhesion* 2002, **78**, 507. [76] Comyn J., Mascia L., Xiao G., Parker B. M.: *Int. J. Adhes. Adhes.* 1996, **16**, 301. [77] Quamara J. K., Pillai P. K., Sharma B. L.: *Acta Polym.* 1983, **34**, 265. [78] Kang E. T., Ma Z. H., Tan K. L., Zhu B. R., Uyama Y., Ikada Y.: *Polym. Adv. Technol.* 1999, **10**, 421. [79] Xu W., Liu X.: *Europ. Polym. J.* 2003, **39**, 199. [80] Kim J. K., Kim In.-H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **79**, 2251.
- [81] Youn B.-H., Huh C.-S.: *Surf. Interface Anal.* 2002, **33**, 954.

Otrzymano 30 X 2006 r.