

AGNIESZKA KOPCZYŃSKA, GOTTFRIED W. EHRENSTEIN

Uniwersytet Erlangen-Nürnberg  
Lehrstuhl für Kunststofftechnik  
Am Weichselgarten 9, 91058 Erlangen, Niemcy  
e-mail: info@lkt.uni-erlangen.de

## Napięcie powierzchniowe tworzyw polimerowych

**Streszczenie** — W obszernym wstępie omówiono zagadnienia związane z napięciem powierzchniowym ( $\sigma$ ) charakteryzujące tę wielkość od strony zarówno teoretycznej (równania stanu), jak i praktycznej (pośrednie oraz bezpośrednie metody wyznaczania  $\sigma$  w zależności od stanu skupienia badanego materiału). Część doświadczalna pracy dotyczy wpływu trzech istotnych czynników — morfologii (tabela 4), chropowatości (rys. 11—18) i temperatury (rys. 19 i 20) — na wartość  $\sigma$  różnych amorficznych i częściowo krystalicznych tworzyw polimerowych [polioksymetylenu (POM), kopolimeru styren/akrylonitryl (SAN), polistyrenu (PS), polietylenu (PE-HD) i poliamidu 6 (PA6)]. Podstawowe spostrzeżenia sprowadzają się do następujących wniosków: wymiary sferolitów, praktycznie biorąc, nie wpływają na wartość  $\sigma$ ; wpływ chropowatości na napięcie powierzchniowe jest względnie mały i dotyczy przede wszystkim wyników opartych na pomiarach zstępującego kąta zwilżania metodą pośrednią; podwyższenie temperatury powoduje zmniejszenie wartości  $\sigma$ .

**Słowa kluczowe:** tworzywa polimerowe, napięcie powierzchniowe, morfologia, chropowatość, temperatura.

### SURFACE TENSION OF PLASTICS

**Summary** — In the wide introduction the problems related to surface tension ( $\sigma$ ), characterizing this value both from theoretical side (equations of state) as from the practical one (indirect and direct methods of  $\sigma$  determination dependently on state of aggregation of the material investigated), were discussed. Experimental part of this work concerns the effects of three important factors — morphology (Table 4), roughness (Fig. 11—18) and temperature (Fig. 19 and 20) — on  $\sigma$  values of various amorphous or partially crystalline polymers [polyoxymethylene (POM), styrene/acrylonitrile copolymer (SAN), polystyrene (PS), polyethylene (PE-HD) and polyamide 6 (PA6)]. Basic observations lead to the following conclusions: spherulites sizes practically do not influence  $\sigma$  value; effect of roughness on surface tension is relatively small and concerns mainly the results based on the measurements of receding angle by indirect method; increase in temperature causes decrease in  $\sigma$  value.

**Key words:** polymers, surface tension, morphology, roughness, temperature.

Napięcie powierzchniowe i związane z nim charakterystyczne cechy materiału, takie jak zwilżalność oraz współczynnik zwilżania a także praca adhezji odgrywają istotną rolę w technologii tworzyw sztucznych, zwłaszcza w procesach lakierowania lub klejenia oraz wielokomponentowego wtryskiwania.

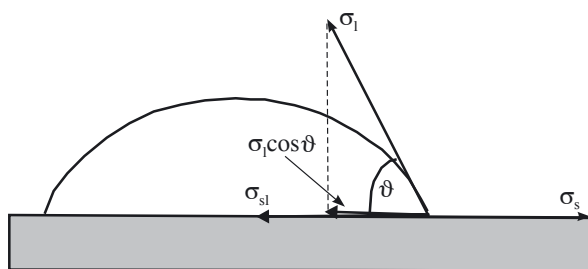
Na podstawie danej wartości napięcia powierzchniowego można wyznaczyć pracę adhezji, co pozwala na oszacowanie np. wytrzymałości połączeń (spoin). Na tak ważną w procesie klejenia zwilżalność wpływa napięcie powierzchniowe zarówno kleju, jak i materiału przeznaczonego do sklejenia [1, 2]. W literaturze można znaleźć liczne publikacje opisujące zależności pomiędzy zwilżalnością, napięciem powierzchniowym i właściwościami adhezyjnymi warstwy wierzchniej (WW) [3, 4], jak również związek pomiędzy napięciem powierzchniowym i charakterystyką trybologiczną tworzyw polimerowych [5]. Niniejszy artykuł przedstawia interesu-

jące aspekty doświadczalne dotyczące omawianej problematyki.

### NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE — RÓWNANIA STANU

Na oznaczaną wartość napięcia powierzchniowego wpływa wiele czynników; są to m.in. warunki w jakich dokonuje się pomiaru (np. temperatura), dobór cieczy zastosowanej do określania kąta zwilżania a także jednorodność, stopień czystości oraz chropowatość powierzchni badanego materiału [6—8]. Przeprowadzone przez nas doświadczenia pozwoliły na scharakteryzowanie zależności napięcia powierzchniowego od chropowatości powierzchni tworzyw polimerowych, jej morfologii oraz od temperatury otoczenia.

Do pomiaru  $\sigma$  wykorzystuje się dwie podstawowe metody. Mianowicie, napięcie powierzchniowe cieczy i stopionych polimerów bada się bezpośrednio, natomiast



Rys. 1. Kropla cieczy w równowadze z powierzchnią ciała stałego

Fig. 1. Liquid drop in balance with a solid surface

w przypadku ciał stałych jest możliwy tylko sposób pośredni. W tym drugim przypadku mierzy się kąt tworzony między powierzchnią materiału a kroplą cieczy pomiarowej o znanym napięciu powierzchniowym. Kąt ten jest nazywany kątem zwilżania ( $\theta$ ) [9] (rys. 1).

Powierzchnię styku obu tych faz charakteryzuje napięcie międzyfazowe ( $\sigma_{sl}$ ) opisywane równaniem Younga [1, 10]:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s - \sigma_l \cdot \cos\theta \quad (1)$$

gdzie:  $\sigma_s$  — napięcie powierzchniowe ciała stałego (mN/m),  $\sigma_l$  — napięcie powierzchniowe cieczy (mN/m).

Zatem aby wyznaczyć, za pomocą równania Younga, napięcie powierzchniowe ciał stałych należy znać wartość napięcia międzyfazowego. Ponieważ jednak nie można go bezpośrednio zmierzyć, wykorzystuje się zdefiniowane przez różnych autorów empiryczne zależności pomiędzy napięciem międzyfazowym, a napięciem powierzchniowym ciał stałych i cieczy [11]. Odpowiednie równania sformułowane przez Neumanna, Wu oraz Owensa i Wendta zostały zestawione w tabeli 1.

T a b e l a 1. Równania stanu służące do wyznaczania napięcia międzyfazowego

T a b l e 1. Equations of state for interfacial tension determination

Równanie stanu <sup>a)</sup>	Uwagi
Neumann: $\sigma_{sl} = \sigma_l + \sigma_s - 2\sqrt{\sigma_s \sigma_l} e^{-\beta(\sigma_l - \sigma_s)^2}$	— wystarczające jest zastosowanie jednej cieczy pomiarowej
Wu: $\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 4 \left( \frac{\sigma_l^d \sigma_s^d}{\sigma_l^d + \sigma_s^d} + \frac{\sigma_l^p \sigma_s^p}{\sigma_l^p + \sigma_s^p} \right)$	— jest konieczne zastosowanie co najmniej dwu cieczy pomiarowych
Owens i Wendt: $\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \left( \sqrt{\sigma_l^d \sigma_s^d} + \sqrt{\sigma_l^p \sigma_s^p} \right)$	— można wyznaczyć składowe: polarną i dyspersyjną

<sup>a)</sup>  $\beta$  — stała: 0,0001247 (m/mN)<sup>2</sup>,  $\sigma^d$  — składowa dyspersyjna napięcia powierzchniowego (mN/m),  $\sigma^p$  — składowa polarna napięcia powierzchniowego (mN/m).

<sup>b)</sup>  $\beta$  — constant: 0.0001247 (m/mN)<sup>2</sup>,  $\sigma^d$  — dispersive component of surface tension (mN/m),  $\sigma^p$  — polar component of surface tension (mN/m).

Połączenie tych równań z równaniem Younga umożliwia wyeliminowanie napięcia międzyfazowego i obli-

czenie napięcia powierzchniowego ciał stałych. Wykorzystując równanie Neumanna otrzymuje się summaryczne napięcie powierzchniowe ( $\sigma$ ). Zastosowanie równań Wu oraz Owensa i Wendta pozwala natomiast na wyznaczenie nie tylko całkowitego napięcia powierzchniowego, ale również jego składowych ( $\sigma^p$  i  $\sigma^d$ ) [12], albowiem autorzy ci jako pierwsi przedstawili całkowite napięcie powierzchniowe w postaci sumy składowych:

$$\sigma = \sigma^p + \sigma^d \quad (2)$$

Znajomość wartości  $\sigma^p$ , będącej miarą polarności powierzchni, może być przydatna w rozwiązywaniu problemów związanych z wytrzymałością połączeń jak również w technologii stosującej plazmową modyfikację powierzchni [13].

Jak już wspomniano, napięcie powierzchniowe wpływa na pracę adhezji bezpośrednio związaną z wytrzymałością połączeń. Dupré następująco zdefiniował pracę adhezji ( $W_{Ad}$ ) [14]:

$$W_{Ad} = \sigma_s + \sigma_l - \sigma_{sl} \quad (3)$$

Napięcie międzyfazowe ( $\sigma_{sl}$ ) można w tym przypadku wyznaczyć korzystając z równania Younga, Neumanna, Wu bądź Owensa i Wendta (por. tabela 1).

Podatność ciała stałego na zwilżanie jest definiowana przez współczynnik rozlewności ( $p_{Sp}$ ) nazywany też współczynnikiem zwilżania bądź powlekania:

$$p_{Sp} = \sigma_s - \sigma_l - \sigma_{sl} \quad (4)$$

Zjawisko rozlewności zachodzi wówczas, gdy spełniona jest zależność  $p_{Sp} \geq 0$  (kąt zwilżania = 0) [10, 15]. Im większa wartość  $p_{Sp}$ , tym lepiej ciecz zwilża powierzchnię ciała stałego.

## METODY BADANIA NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO

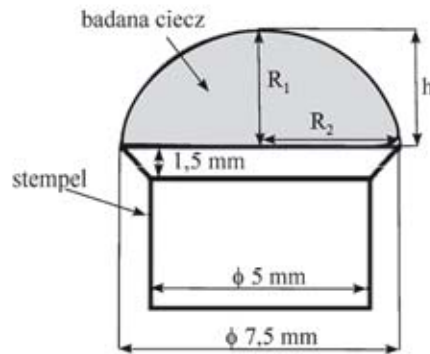
### Ciecze i stopione polimery

Jak już wspomniano, napięcie powierzchniowe cieczy mierzy się w sposób bezpośredni różnorodnymi metodami, np. metodą oderwania pierścienia (du Noüy'a), płytkową (Wilhelmiego), wiszącej kropli, lameli oraz stempla (leżącej kropli) [3, 8, 12, 16]. W ramach badań wykorzystywaliśmy dwie z powyższych metod, mianowicie stempla i wiszącej kropli.

#### Metoda stempla (metoda leżącej kropli)

Zgodnie z tym sposobem, na powierzchni metalowego stempla umieszcza się badaną ciecz, która zwilżając powierzchnię stempla przybiera kształt kropli (rys. 2).

Kropla zostaje z jednej strony oświetlona, dzięki czemu na ekranie monitora obserwuje się jej kontur. Za pomocą specjalnego oprogramowania komputerowego [17], wykorzystującego równanie Younga—Laplace'a (5), na podstawie konturu kropli i gęstości cieczy wyznacza się jej napięcie powierzchniowe:



Rys. 2. Metoda stempla, służąca do pomiaru napięcia powierzchniowego cieczy

Fig. 2. Punch method for determination of surface tension of a liquid

$$\sigma_l \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \rho \cdot g \cdot h \quad (5)$$

gdzie:  $R_1, R_2$  — promienie krzywizny (m),  $\rho$  — gęstość badanej cieczy ( $\text{g/cm}^3$ ),  $g$  — przyspieszenie ziemskie ( $\text{m/s}^2$ ),  $h$  — wysokość kropli (m).

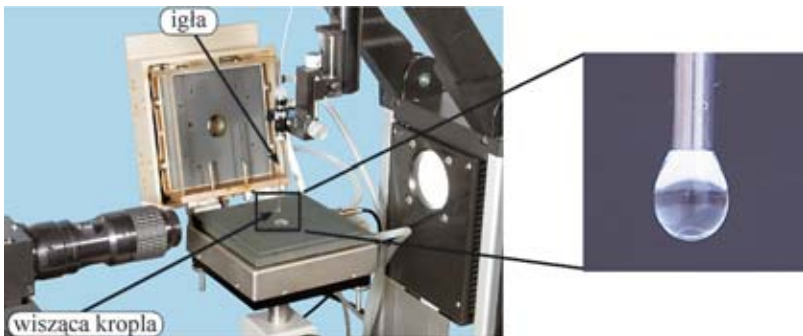
Zastosowanie ogrzewanej komory (maksymalna temperatura  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ) pozwala na przeprowadzenie badań w temperaturze nie tylko otoczenia, ale również w podwyższonej, co umożliwia pomiar napięcia powierzchniowego materiałów polimerowych w stanie stopionym (rys. 3).

Pomiaru dokonuje się w atmosferze gazu obojętnego (np. argonu) zapobiegając w ten sposób degradacji polimeru. Natomiast w celu wyeliminowania możliwości zachodzenia reakcji pomiędzy metalową powierzchnią



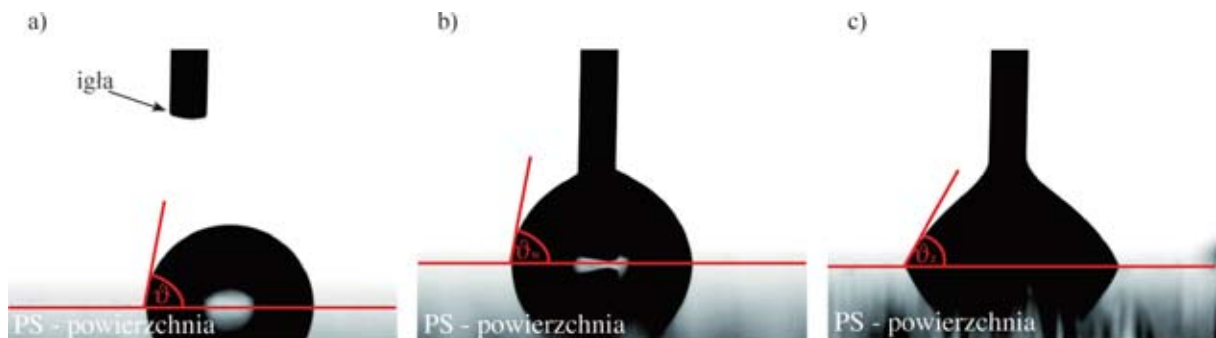
Rys. 3. Ogrzewana komora (otwarta) do pomiaru metodą stempla napięcia powierzchniowego ciał stopionych

Fig. 3. Heated cell (opened) for determination of surface tension of molten substances by punch method



Rys. 4. Metoda wiszącej kropli wykorzystywana do pomiaru napięcia powierzchniowego cieczy

Fig. 4. Pendant drop method used for determination of surface tension of liquids



Rys. 5. Zasada pomiaru kąta zwilżania na przykładzie kropli wody na powierzchni polistyrenu (PS): a) statyczny pomiar kąta zwilżania ( $\theta$ ), b) dynamiczne badanie kąta wstępującego ( $\theta_w$ ), c) dynamiczne badanie kąta zstępującego ( $\theta_z$ )

Fig. 5. Principle of contact angle measurement. Drop of water on polystyrene (PS) surface: a) static measurement of contact angle ( $\theta$ ), b) dynamic measurement of advancing angle ( $\theta_w$ ), c) dynamic measurement of receding angle ( $\theta_z$ )

stempla a badanym materiałem stempel pokrywa się cienką warstwą złota.

#### Metoda wiszącej kropli

Badana ciecz jest dozowana ze strzykawki za pomocą automatycznego modułu i tworzy na końcu igły kroplę (rys. 4). Kropla ta powinna być możliwie jak największa, co osiąga się w warunkach ostrożnego i powolnego dozowania cieczy (1,5  $\mu\text{l/s}$ ).

Opisywana metoda wykorzystuje stan równowagi pomiędzy napięciem powierzchniowym a siłą ciężkości. Napięcie powierzchniowe badanej cieczy oblicza się wg równania Younga—Laplace'a (5), podobnie jak w przypadku metody stempla.

#### Ciała stałe

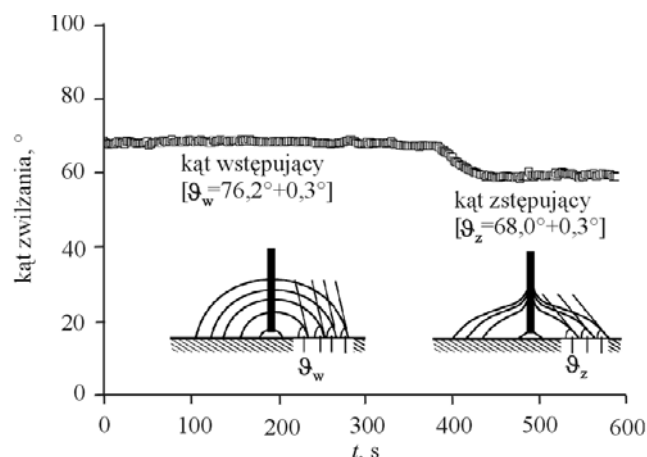
Jak już wspomniano, pośredni sposób określania napięcia powierzchniowego ciał stałych wykorzystuje pomiar kąta zwilżania. Do tego celu używa się cieczy pomiarowej o znanym napięciu powierzchniowym i dobranej tak, aby było ono większe od napięcia powierzchniowego badanego ciała stałego, tylko wówczas bowiem można zmierzyć kąt tworzący się między nimi.

Rozróżnia się statyczną i dynamiczną metodę pomiaru kąta zwilżania (rys. 5). W metodzie statycznej określamy tzw. kąt Younga, dynamicznie zaś oceniamy dwa kąty, mianowicie kąt wstępujący ( $\vartheta_w$ ) i zstępujący ( $\vartheta_z$ ).

Statyczne badanie wartości  $\vartheta$  polega na ostrożnym osadzeniu za pomocą igły kropli cieczy pomiarowej na badanej powierzchni i natychmiastowym pomiarze. Kąt pomiędzy powierzchnią ciała stałego a kroplą cieczy może być wyznaczony z konturu kropli (równanie Younga—Laplace'a) bądź metodą stycznej, polegającą na poprowadzeniu stycznej w punkcie styku cieczy z powierzchnią ciała stałego. Wadą tego sposobu jest wymóg przeprowadzenia pomiaru w ciągu kilku pierwszych sekund od chwili osadzenia kropli ze względu na liczne efekty uboczne (np. sedymentację, rozpuszczanie badanej powierzchni przez ciecz, odparowanie cieczy) wpływające negatywnie na wyniki [10].

W przypadku badania dynamicznego, igłę przybliża się do powierzchni ciała stałego tak, aby z chwilą rozpoczęcia dozowania cieczy kropla już miała kontakt z podłożem. Podczas dozowania cieczy igła pozostaje w kropli a ta zwiększa stopniowo swoją objętość i rozplywa się po badanym podłożu. W trakcie tego zjawiska mierzony jest kąt wstępujący. Następne odsysanie cieczy z kropli powoduje zjawisko tzw. cofania się kropli; wówczas tworzy się kąt zstępujący (rys. 6). Oba kąty definiują zwilżalność powierzchni cieczą pomiarową, przy czym  $\vartheta_z$  jest na ogół mniejszy i daje większą wartość napięcia powierzchniowego ciała stałego niż  $\vartheta_w$  [równanie (1)].

Dzięki automatycznej technice pomiaru metodą stycznej otrzymuje się w obu przypadkach wyniki dokładne i niezależne od operatora urządzenia.



Rys. 6. Zasada dynamicznego pomiaru kąta zwilżania  
Fig. 6. Principle of dynamic measurement of contact angle

Na podstawie znanego kąta zwilżania i napięcia powierzchniowego cieczy pomiarowej, z równań Neumanna, Wu lub Owensa i Wendta można wyznaczyć napięcie powierzchniowe ciał stałych (por. tabela 1).

Różnica pomiędzy kątem wstępującym a zstępującym nosi nazwę histerezy kąta zwilżania. Jej wartość zależy m.in. od absorpcji cieczy na powierzchni ciała stałego oraz od chropowatości i heterogeniczności tej powierzchni. Ponieważ zazwyczaj pomiar dotyczy powierzchni technicznych — stosunkowo chropowatych i niejednorodnych — zawsze występuje zjawisko histerezy. Należy zatem odpowiedzieć na pytanie: jaki z mierzonych kątów ( $\vartheta_w$  lub  $\vartheta_z$ ) stanowi ten właściwy, na podstawie którego jest możliwe wyznaczenie napięcia powierzchniowego ciał stałych?

Celem naszych badań było określenie wpływu morfologii powierzchni oraz jej chropowatości a także temperatury pomiaru na wartość napięcia powierzchniowego wybranych materiałów polimerowych.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

##### Program badań i materiały

— Wpływ morfologii (wymiarów sferolitów) na napięcie powierzchniowe badano na próbkach z polioksymetyleny (POM „Ultraform<sup>®</sup> C 9021”, prod. Ticona, Kalsterbach, Niemcy).

— Wpływ chropowatości powierzchni na wartość kąta zwilżania oceniano bądź wykorzystując materiały amorficzne [kopolimer styren/akrylonitryl (SAN, „Luran<sup>®</sup> 358K”, prod. BASF Ludwigshafen, Niemcy) lub polistyren (PS, „Polystyrol<sup>®</sup> 158K”, prod. BASF)], bądź też materiały częściowo krystaliczne [polietylen (PE-HD, „Hostalen<sup>®</sup> GA7260”, prod. Basel, Wesseling, Niemcy) i poliamid 6 (PA6, „Ultramid<sup>®</sup> B3”, prod. BASF)].

— Wpływ temperatury na napięcie powierzchniowe oceniano w odniesieniu do próbek wytworzonych z SAN, PS, PE-HD i PA6.

— W badaniach kąta zwilżania posługiwaliśmy się następującymi cieczami pomiarowymi: woda, gliceryna, formamid, etanol i tiodietylen (charakterystyka — por. tabela 4).

### Próbki do badań

#### Morfologia

Stosowano wypraski z POM wytwarzane w procesie wtryskiwania, charakteryzujące się metastabilną strukturą, występującą przede wszystkim na powierzchni (rys. 7).

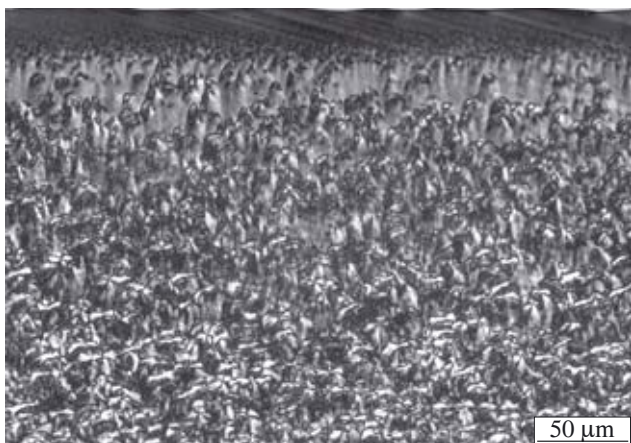
W celu uzyskania stabilnej struktury, próbki przygotowano za pomocą urządzenia pVT. Dzięki zastosowaniu małych szybkości chłodzenia z jednoczesnym obciążeniem pod stałym ciśnieniem otrzymano jednorodną strukturę bez amorficznej warstwy brzegowej. Po osiągnięciu temperatury krystalizacji powstawała niewielka

ilość zarodków, wzrastających do sferolitów o dużych wymiarach. Dodanie środka nukleującego (SN) umożliwiło wytworzenie również próbek o drobno sferulitycznej strukturze (rys. 8). Stopień krystaliczności (mierzony metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej — DSC) w przypadku obu próbek był prawie jednakowy (tabela 2).

**T a b e l a 2.** Wymiary sferolitów i stopień krystaliczności badanych próbek z POM

**T a b l e 2.** Spherulites dimensions and crystallinity degrees of investigated POM samples

Próbki	Średni wymiar sferolitów, $\mu\text{m}$	Stopień krystaliczności, %
Bez środka nukleującego	143,2	77,3
Z dodatkiem środka nukleującego	77,2	76,4



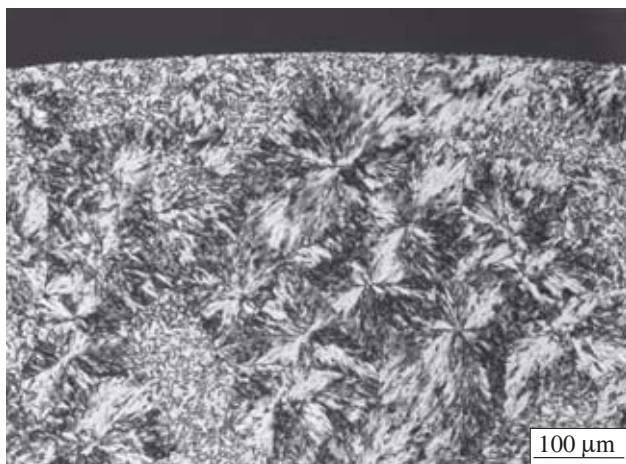
**Rys. 7.** Metastabilna budowa morfologiczna wypraski z POM  
**Fig. 7.** Metastable morphology of POM molding

Wymiary sferolitów określano za pomocą specjalnego oprogramowania komputerowego na całej powierzchni próbek przygotowanych w postaci cienkich błon polimerowych. Niestety, ze względu na sposób ich preparowania nie było możliwe zmierzenie maksymalnego średniego przekroju sferolitów. Metoda ta pozwalała jednak na porównywanie próbek, tak więc błąd pomiaru nie odgrywał tu istotnej roli. Aby ocena wpływu wymiarów sferolitów na napięcie powierzchniowe była miarodajna, chropowatość powierzchni badanych próbek powinna być porównywalna. Odpowiedniego porównania dokonywano metodą mikroskopii skaningowej (AFM).

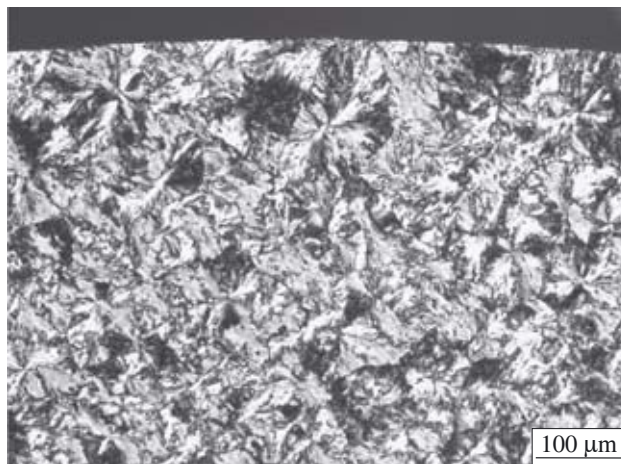
#### Chropowatość

Próbki o różnym zamierzonym stopniu chropowatości otrzymywano w procesie wtryskiwania, wykorzysta-

a)

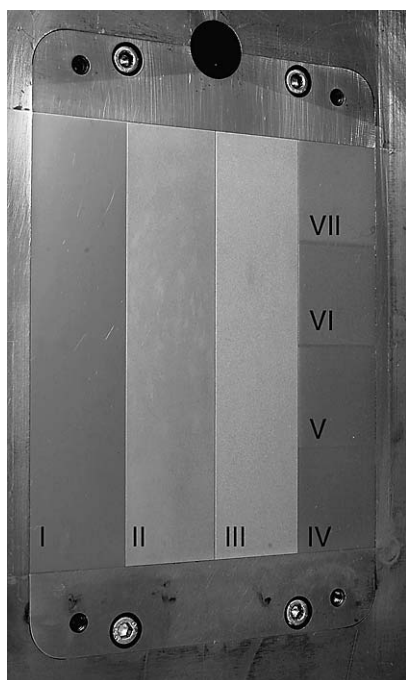


b)



**Rys. 8.** Budowa morfologiczna próbek z POM: a) bez dodatku środka nukleującego (duże sferolity), b) z dodatkiem środka nukleującego (małe sferolity)

**Fig. 8.** Morphology of POM samples: a) without nucleation agent (large spherulites), b) with nucleation agent (small spherulites)



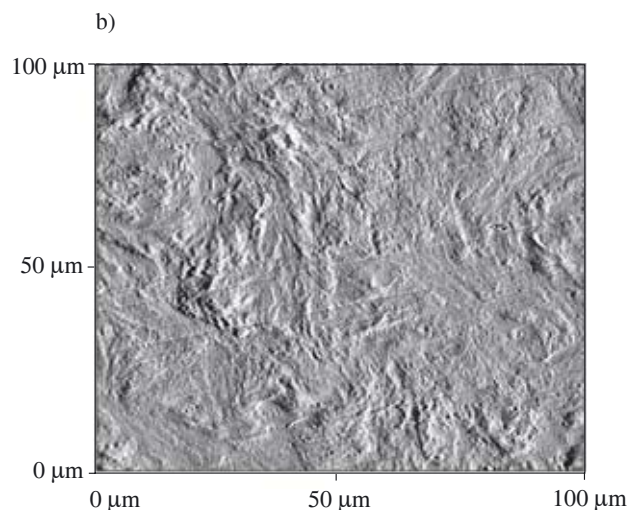
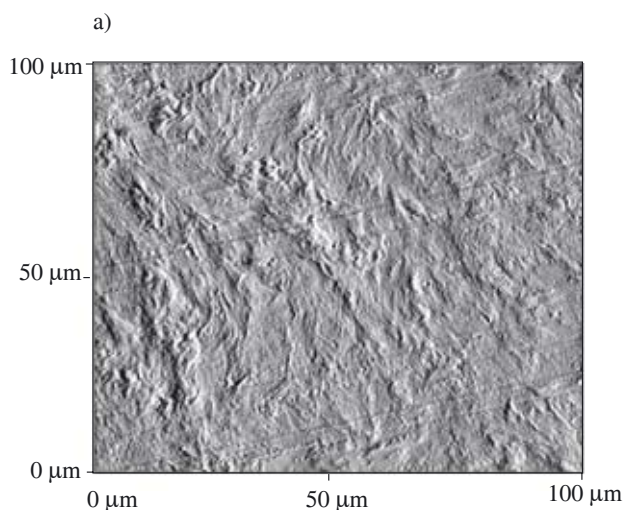
Rys. 9. Gniazdo formy (powierzchnia I — polerowana, II, III — erodowana, IV—VII — trawiona)

Fig. 9. Mold cavity (surface I — polished, II, III — eroded, IV—VII — etched)

tując do tego celu gniazdo formy z chropowatością uzyskiwaną różnymi metodami (rys. 9).

Chropowatość ( $R_z$ ) gniazd formy w kierunku podłużnym i poprzecznym gniazd formy mierzono za pomocą urządzenia „Homeltester” firmy Hommelwerke (Schwenningen, Niemcy). Stwierdzono, że powierzchnie gniazda są homogeniczne w całym przekroju. Tabela 3 przedstawia wartości  $R_z$  zmierzone w jednym kierunku.

Wytworzone próbki, przed pomiarem napięcia powierzchniowego, oczyszczano w płuczce dźwiękowej (15 min) w mieszaninie izopropanol:woda = 1:1, a następnie suszono w piecu próżniowym w temp. 70 °C.



Rys. 10. Chropowatość powierzchni próbek z POM: a) próbka z dużymi sferulitami, b) próbka z małymi sferulitami

Fig. 10. Surface roughness of POM samples: a) sample with large spherulites, b) sample with small spherulites

Tabela 3. Chropowatość gniazda formy ( $R_z$ ,  $\mu\text{m}$ ; stal 1,2767)  
Tabela 3. Mold cavity roughness ( $R_z$ ,  $\mu\text{m}$ ; steel 1.2767)  $R_z$  according to ISO, average value in relation to ten point of profile

Numer gniazda	I	II	III	IV	V	VI	VII
$R_z^{*)}$	0,15	3,05	6,31	0,53	0,92	0,93	4,02

\*)  $R_z$  — wg ISO, wartość średnia w odniesieniu do dziesięciu punktów profilu.

## Sposób badań

### Metoda pośrednia

Pomiarów kąta zwilżania dokonywano przy użyciu wody, gliceryny, formamidu i alkoholu etylowego posługując się urządzeniem „ADSA” firmy Data Physics (Filderstadt, Niemcy). Napięcie powierzchniowe obliczano z wykorzystaniem równań Neumanna, Wu oraz Owensa i Wendta.

### Metoda bezpośrednia

Napięcie powierzchniowe stopionych tworzyw polimerowych badano metodą stempla. Gęstości tych materiałów uzyskano na podstawie pomiarów objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) i zależności pVT.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Morfologia

Morfologia elementów konstrukcyjnych wykonanych z tworzyw polimerowych odgrywa w wielu zastosowaniach niezwykle ważną rolę [5, 18]. Przykładem może być wpływ morfologii powierzchni na charakterystykę trybologiczną tych materiałów.

Badanie zależności wartości napięcia powierzchniowego wymiarów sferolitów przeprowadziliśmy w odniesieniu do powierzchni próbek wytworzonych z POM

o budowie morfologicznej przedstawionej na wspomnianym już rys. 8.

Jak widać przekrój powierzchni próbek charakteryzuje się homogenicznym rozmieszczeniem sferolitów; wymiary sferolitów i stopień krystaliczności POM przedstawia tabela 2.

Stwierdziliśmy, że chropowatości próbek z POM są porównywalne (rys. 10), co stanowi jak wspomniano,

### Chropowatość powierzchni

Chropowatość powierzchni wywiera duży wpływ na zwilżalność i wytrzymałość połączeń klejowych.

Badaliśmy wpływ chropowatości powierzchni wyprasek otrzymanych z różnych materiałów (SAN, PS, PE i PA6) na wartości kąta zwilżania, a więc, pośrednio, na wartość napięcia powierzchniowego. W tabeli 5 zesta-

**T a b e l a 4.** Zmierzone kąty zwilżania oraz obliczone na ich podstawie (z wykorzystaniem wszystkich cieczy pomiarowych) wartości napięcia powierzchniowego próbek z POM

**T a b l e 4.** Measured contact angles and surface tension values calculated on their basis for POM samples, with use of all measurement liquids tested

Ciecz pomiarowa	Duże sferolity (bez SN)		Małe sferolity (z SN)		Wypraska o metastabilnej strukturze	
	Kąty zwilżania, °					
	wstępujący	zstępujący	wstępujący	zstępujący	wstępujący	zstępujący
woda ( $\sigma = 72,8$ mN/m, $\sigma_p = 52,2$ )	76,7 ± 0,2	59,4 ± 0,2	74,1 ± 0,3	56,8 ± 0,3	84,1 ± 2,2	40,7 ± 3,4
gliceryna ( $\sigma = 63,4$ mN/m, $\sigma_p = 41,5$ )	69,2 ± 0,4	52,7 ± 0,4	68,0 ± 0,3	51,2 ± 0,5	77,7 ± 0,5	35,9 ± 0,9
formamid ( $\sigma = 58,2$ mN/m, $\sigma_p = 33,4$ )	59,2 ± 0,4	44,0 ± 0,3	61,7 ± 0,6	40,9 ± 0,5	72,7 ± 0,7	11,4 ± 0,3
tiodietylen ( $\sigma = 54,0$ mN/m, $\sigma_p = 4,9$ )	52,3 ± 0,3	35,9 ± 0,1	52,8 ± 0,2	34,6 ± 0,3	—	—
Napięcie powierzchniowe, mN/m						
Neumann $\sigma$	36,9 ± 0,5	45,8 ± 0,8	37,1 ± 0,8	46,9 ± 1,0	31,0 ± 0,8	56,3 ± 1,5
Wu $\sigma$	35,8 ± 0,3	46,0 ± 0,2	35,9 ± 0,3	47,7 ± 0,3	28,0 ± 1,7	57,1 ± 1,5
$\sigma_d$	24,9 ± 0,3	27,5 ± 0,1	24,1 ± 0,3	26,8 ± 0,2	15,8 ± 1,1	39,8 ± 1,1
$\sigma_p$	11,0 ± 0,2	18,5 ± 0,2	11,8 ± 0,2	30,3 ± 0,3	12,2 ± 1,3	17,3 ± 1,0
Owens/Wendt $\sigma$	36,1 ± 0,5	44,5 ± 0,4	34,9 ± 0,5	45,6 ± 0,6	24,1	56,5
$\sigma_d$	31,3 ± 0,5	29,3 ± 0,4	27,4 ± 0,4	27,7 ± 0,4	13,8	22,0
$\sigma_p$	4,9 ± 0,2	15,1 ± 0,3	7,5 ± 0,3	17,8 ± 0,4	10,3	34,5

konieczny warunek miarodajnej oceny wpływu sferolitów na napięcie powierzchniowe. W tabeli 4 zestawiono wartości kątów zwilżania (wstępującego i zstępującego) oraz obliczone napięcie powierzchniowe. Dodatkowo, dla porównania, przedstawiono wartości napięcia powierzchniowego wyprasek z POM o strukturze metastabilnej.

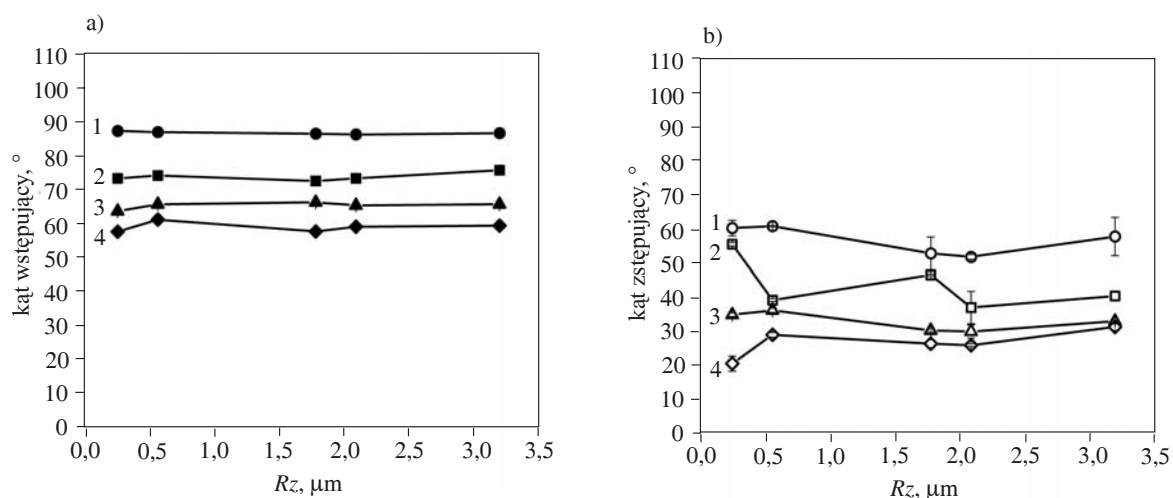
Tak więc wymiary sferolitów, praktycznie biorąc, nie wywierają wpływu na napięcie powierzchniowe. Występujące różnice w składowej polarnej nie mają dużego znaczenia, albowiem wartości te w znacznym stopniu zależą od rodzaju i liczby zastosowanych cieczy pomiarowych. Potwierdziliśmy przy tym doświadczalnie, że im większa jest liczba cieczy wykorzystanych do badania (minimum 3), tym mniejsze prawdopodobieństwo wystąpienia błędu. Pomiaru nasze pozwalają jedynie na oszacowanie polarności materiału. Porównanie powierzchni próbek o stabilnej budowie morfologicznej, bez warstwy amorficznej (rys. 8), z powierzchnią o budowie amorficznej (rys. 7) prowadzi do wniosku, że warstwa amorficzna powoduje spadek napięcia powierzchniowego (obserwacja uwzględnia kąt natarcia), przy czym wartości dyspersyjnych składowych maleją, a polarnych rosną (por. tabela 4).

**T a b e l a 5.** Warunki wtryskiwania (temperatura wtryskiwania  $T_w$  i temperatura formy  $T_f$ ) oraz wartości chropowatości ( $R_z$ ) powierzchni wytworzonych z rozmaitych polimerów w poszczególnych gniazdach formy (por. tabela 3)

**T a b l e 5.** Injection molding conditions (injection temperature  $T_w$  and mold temperature  $T_f$ ) and values of the surface roughness ( $R_z$ ) of various polymers in particular mold cavities (see Table 3)

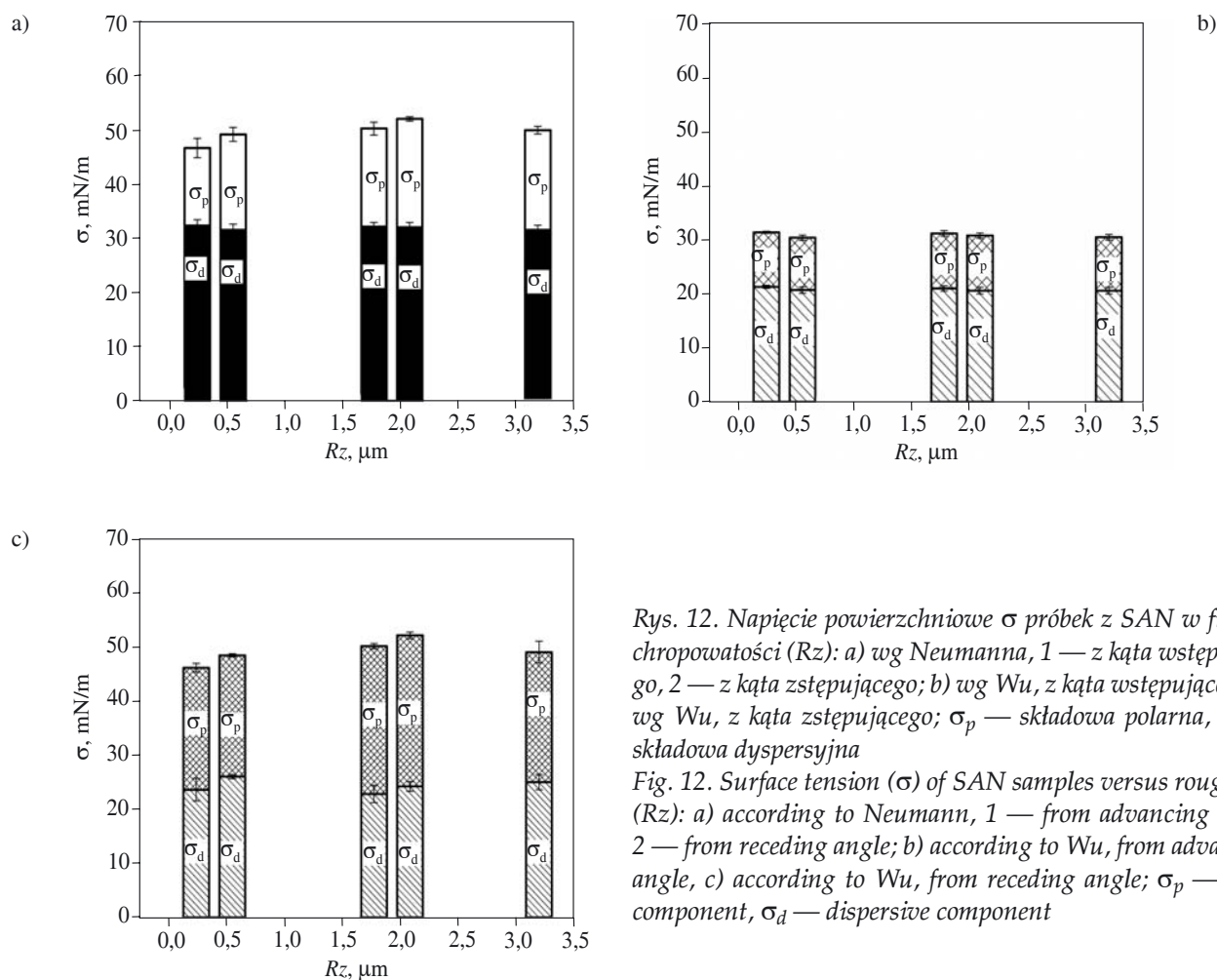
	SAN	PS	PE	PA6
$T_w$ , °C	230	230	200	260
$T_f$ , °C	50	40	60	80
$R_z$ , $\mu\text{m}$				
I	0,24	0,15	0,17	0,15
II	1,77	1,42	1,52	2,98
III	3,19	2,71	3,94	6,21
IV	2,08	2,22	2,61	4,88
V	0,55	0,78	0,49	1,10
VI	0,39	0,53	0,41	0,96
VII	0,33	0,44	0,35	1,14

wiono warunki wytwarzania [temperaturę wtrysku ( $T_w$ ) i temperaturę formy ( $T_f$ )] oraz chropowatości powierzchni badanych wyprasek.



Rys. 11. Wpływ chropowatości ( $R_z$ ) na kąt zwilżania powierzchni próbek z SAN [a) kąt wstępujący, b) kąt zstępujący] przez różne cieczy polimerowe: 1 — woda, 2 — gliceryna, 3 — formamid, 4 — alkohol etylowy

Fig. 11. Effect of roughness ( $R_z$ ) on contact angle [a) advancing angle, b) receding angle] of the surface of SAN samples by various measurement liquids: 1 — water, 2 — glycerin, 3 — formamide, 4 — ethanol



Rys. 12. Napięcie powierzchniowe  $\sigma$  próbek z SAN w funkcji chropowatości ( $R_z$ ): a) wg Neumanna, 1 — z kąta wstępującego, 2 — z kąta zstępującego; b) wg Wu, z kąta wstępującego, c) wg Wu, z kąta zstępującego;  $\sigma_p$  — składowa polarna,  $\sigma_d$  — składowa dyspersyjna

Fig. 12. Surface tension ( $\sigma$ ) of SAN samples versus roughness ( $R_z$ ): a) according to Neumann, 1 — from advancing angle, 2 — from receding angle; b) according to Wu, from advancing angle, c) according to Wu, from receding angle;  $\sigma_p$  — polar component,  $\sigma_d$  — dispersive component

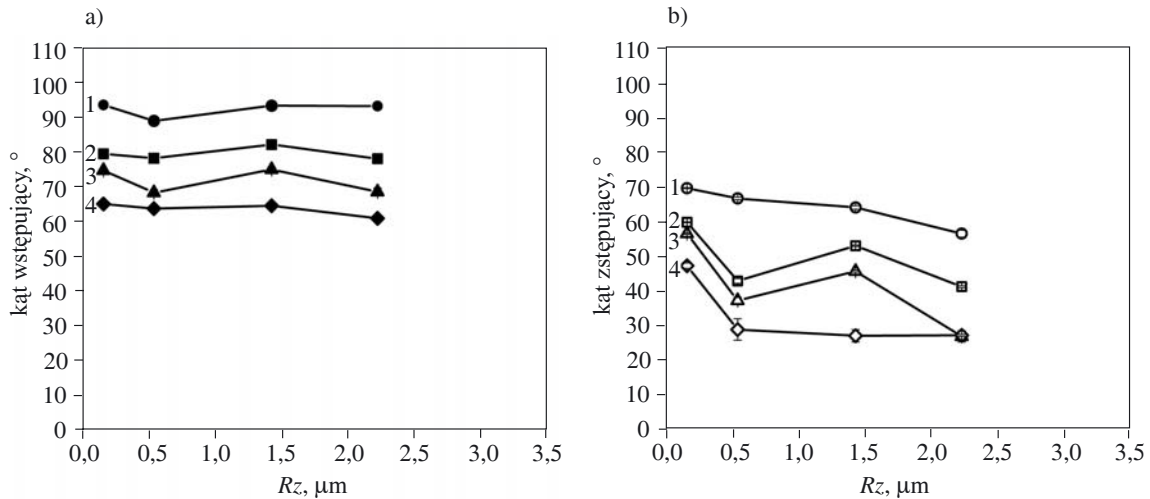
Rysunek 11 przedstawia wartości kąta wstępującego (a) i kąta zstępującego (b) cieczy pomiarowych w funkcji chropowatości powierzchni SAN.

Kąt wstępujący, w przeciwieństwie do kąta zstępującego, jest, praktycznie biorąc, niezależny od chropowa-

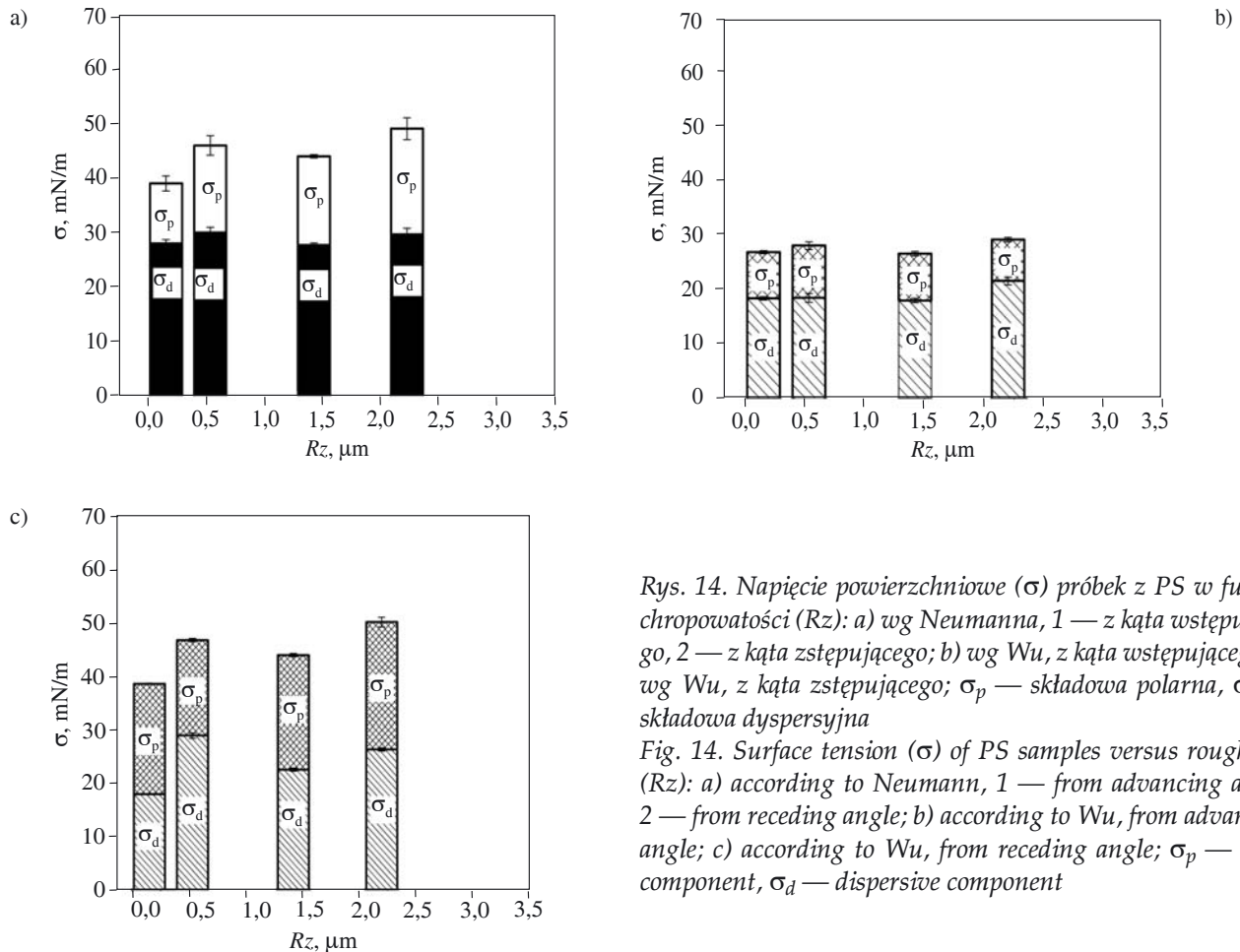
tości, natomiast wraz z jej wzrostem pomiar  $\theta_z$  staje się coraz trudniejszy. Wpływ chropowatości na obliczone napięcie powierzchniowe przedstawia rys. 12.

Histeresa kąta zwilżania, a więc widoczna różnica pomiędzy napięciem powierzchniowym obliczonym





Rys. 13. Wpływ chropowatości ( $Rz$ ) na kąt zwilżania powierzchni próbek z PS [a) kąt wstępujący, b) kąt zstępujący] przez różne ciecze pomiarowe: 1 — woda, 2 — gliceryna, 3 — formamid, 4 — alkohol etylowy  
 Fig. 13. Effect of roughness ( $Rz$ ) on contact angle [a) advancing angle, b) receding angle] of the surface of PS samples by various measurement liquids: 1 — water, 2 — glycerin, 3 — formamide, 4 — ethanol



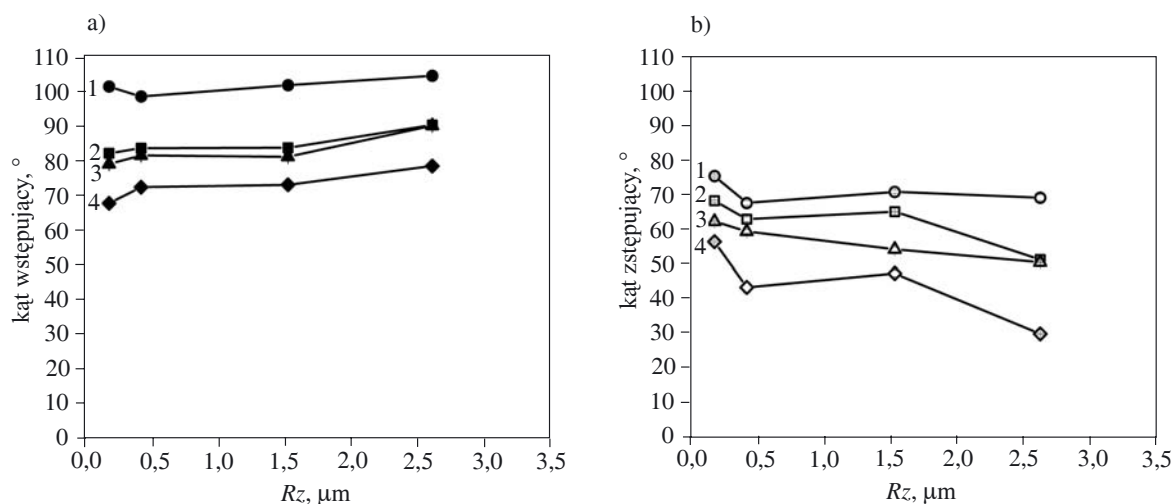
Rys. 14. Napięcie powierzchniowe ( $\sigma$ ) próbek z PS w funkcji chropowatości ( $Rz$ ): a) wg Neumanna, 1 — z kąta wstępującego, 2 — z kąta zstępującego; b) wg Wu, z kąta wstępującego; c) wg Wu, z kąta zstępującego;  $\sigma_p$  — składowa polarna,  $\sigma_d$  — składowa dyspersyjna

Fig. 14. Surface tension ( $\sigma$ ) of PS samples versus roughness ( $Rz$ ): a) according to Neumann, 1 — from advancing angle, 2 — from receding angle; b) according to Wu, from advancing angle; c) according to Wu, from receding angle;  $\sigma_p$  — polar component,  $\sigma_d$  — dispersive component

z kąta wstępującego i kąta zstępującego, jest najmniejsza na gładkich, wypolerowanych powierzchniach. Wraz ze zmniejszającą się chropowatością wartość kąta zstępującego zbliża się zatem do wartości kąta wstępującego.

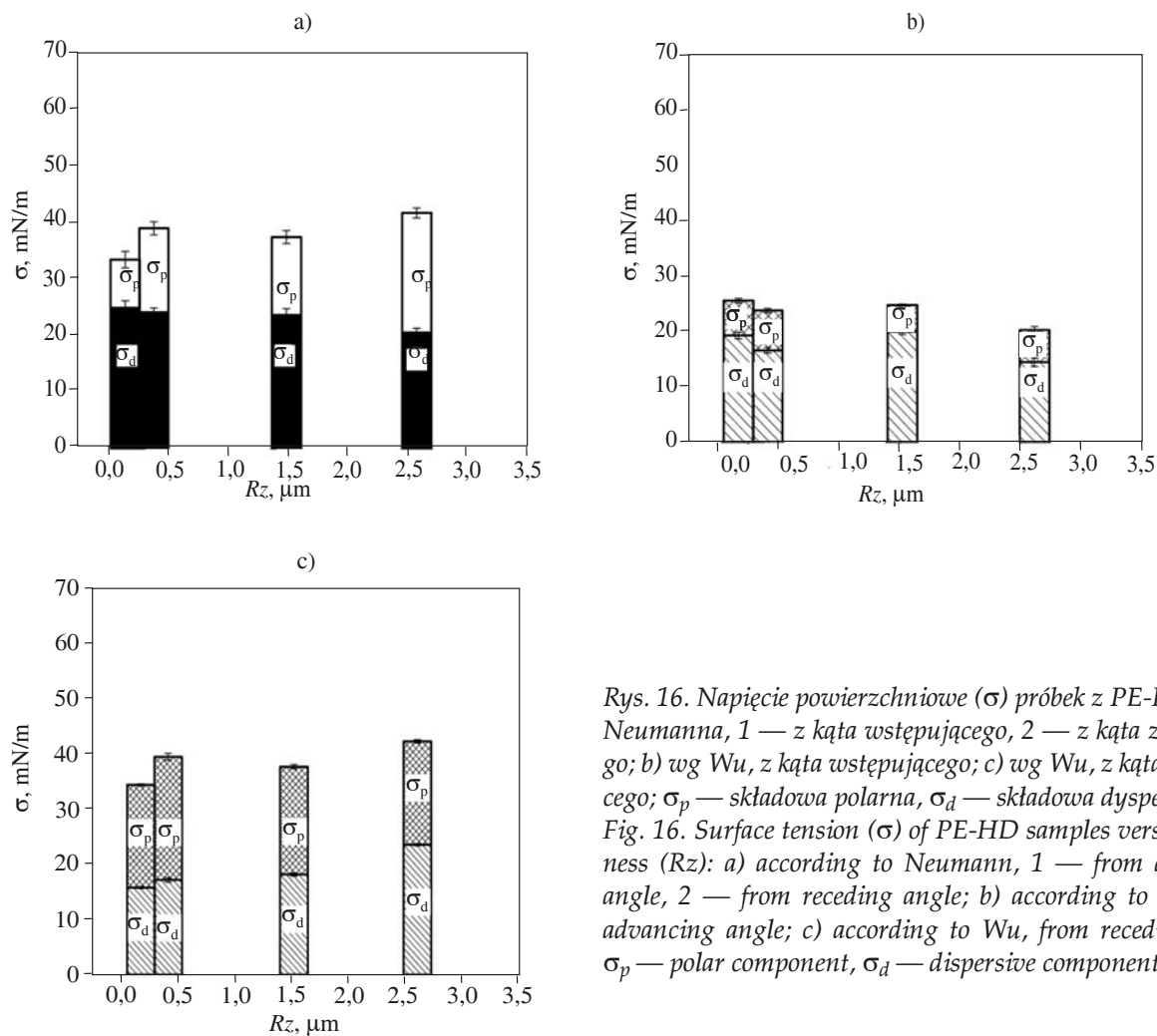
Charakter zależności zaobserwowany przez nas w przypadku SAN (rys. 11 i 12) powtarza się w odniesie-

niu do wszystkich pozostałych badanych polimerów, mianowicie PS (rys. 13 i 14), PE-HD (rys. 15 i 16) oraz PA6 (rys. 17 i 18). Należy przy tym jednak podkreślić, że wartość składowej polarnej obliczona na podstawie kąta zstępującego (którego pomiar obarczony jest dużym błędem), nie może służyć do oceny stopnia polarności ba-



Rys. 15. Wpływ chropowatości ( $R_z$ ) na kąt zwilżania powierzchni próbek z PE-HD [a) kąt wstępujący, b) kąt zstępujący] przez różne cieczy pomiarowe: 1 — woda, 2 — gliceryna, 3 — formamid, 4 — alkohol etylowy

Fig. 15. Effect of roughness ( $R_z$ ) on contact angle [a) advancing angle, b) receding angle] of the surface of PE-HD samples by various measurement liquids: 1 — water, 2 — glycerin, 3 — formamide, 4 — ethanol

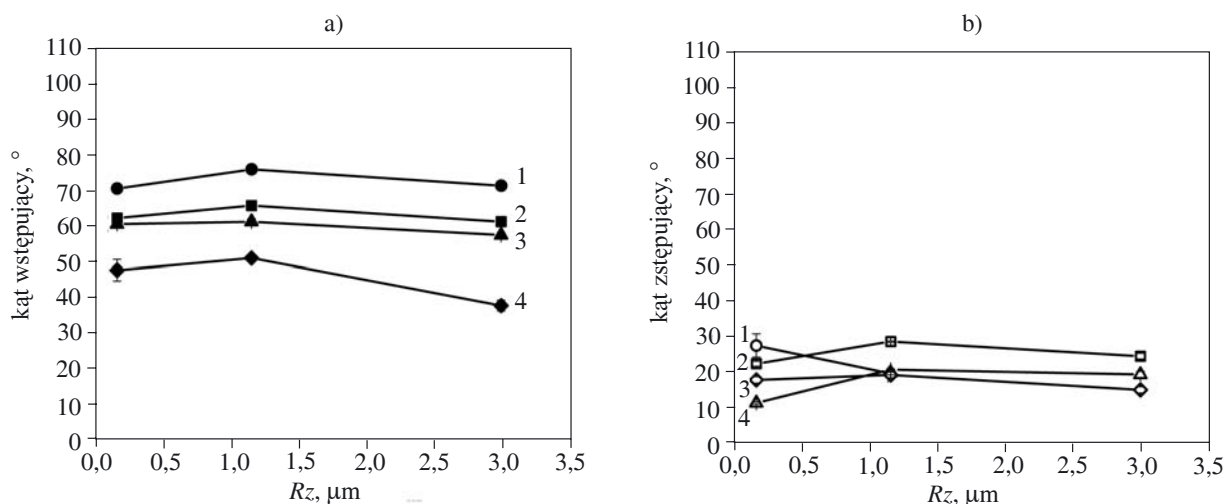


Rys. 16. Napięcie powierzchniowe ( $\sigma$ ) próbek z PE-HD: a) wg Neumanna, 1 — z kąta wstępującego, 2 — z kąta zstępującego; b) wg Wu, z kąta wstępującego; c) wg Wu, z kąta zstępującego;  $\sigma_p$  — składowa polarna,  $\sigma_d$  — składowa dyspersyjna  
Fig. 16. Surface tension ( $\sigma$ ) of PE-HD samples versus roughness ( $R_z$ ): a) according to Neumann, 1 — from advancing angle, 2 — from receding angle; b) according to Wu, from advancing angle; c) according to Wu, from receding angle;  $\sigma_p$  — polar component,  $\sigma_d$  — dispersive component

danej powierzchni, ponieważ jest mało wiarygodna. Ocena taka staje się możliwa jedynie w przypadku badania gładkich powierzchni danego materiału ze względu na zwiększenie wówczas dokładności pomiaru.

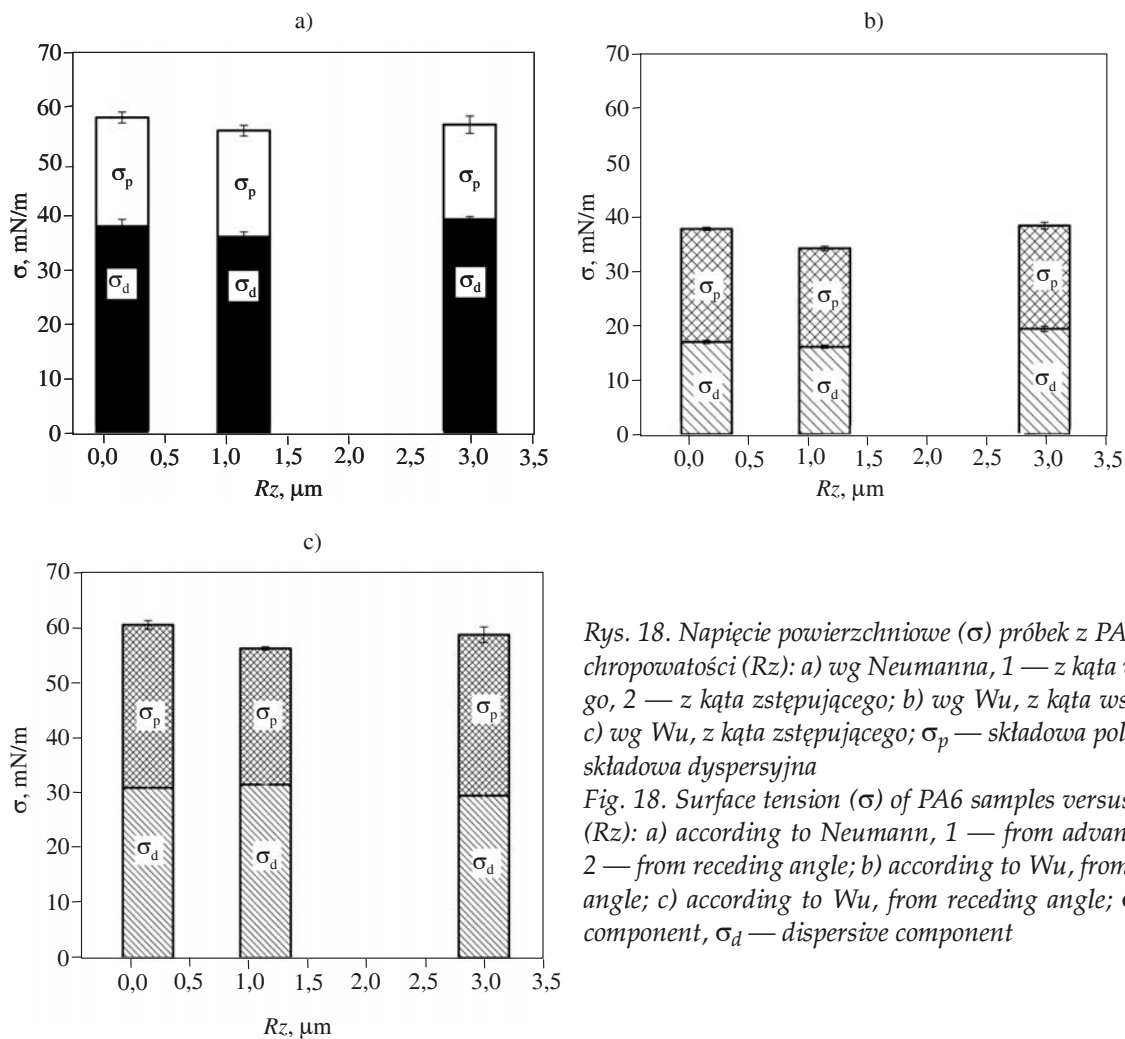
## Temperatura

W licznych zastosowaniach, np. w procesie wielokomponentowego wtryskiwania bądź wytwarzania



Rys. 17. Wpływ chropowatości ( $R_z$ ) na kąt zwilżania powierzchni próbek z PA6 [a) kąt wstępujący, b) kąt zstępujący] przez różne ciecze pomiarowe: 1 — woda, 2 — gliceryna, 3 — formamid, 4 — alkohol etylowy

Fig. 17. Effect of roughness ( $R_z$ ) on contact angle [a) advancing angle, b) receding angle] of the surface of PA6 samples by various measurement liquids: 1 — water, 2 — glycerin, 3 — formamide, 4 — ethanol



Rys. 18. Napięcie powierzchniowe ( $\sigma$ ) próbek z PA6 w funkcji chropowatości ( $R_z$ ): a) wg Neumanna, 1 — z kąta wstępującego, 2 — z kąta zstępującego; b) wg Wu, z kąta wstępującego; c) wg Wu, z kąta zstępującego;  $\sigma_p$  — składowa polarna,  $\sigma_d$  — składowa dyspersyjna

Fig. 18. Surface tension ( $\sigma$ ) of PA6 samples versus roughness ( $R_z$ ): a) according to Neumann, 1 — from advancing angle, 2 — from receding angle; b) according to Wu, from advancing angle; c) according to Wu, from receding angle;  $\sigma_p$  — polar component,  $\sigma_d$  — dispersive component

mieszanin polimerowych, realizuje się próby łączenia różnych materiałów w warunkach podwyższonej temperatury. Ponieważ napięcie powierzchniowe odgrywa przy tym ważną rolę, zbadaliśmy wpływ temperatury na jego wartość.

Napięcie powierzchniowe materiałów w stanie stałym odpowiada wartości  $\sigma$  tych materiałów w stanie stopionym. Pomiar wartości  $\sigma$  (uzależnionej od kąta zwilżania) w odniesieniu do ciała stałego i  $\sigma$  (niezależnej od kąta zwilżania) polimeru stopionego umożliwia zde-

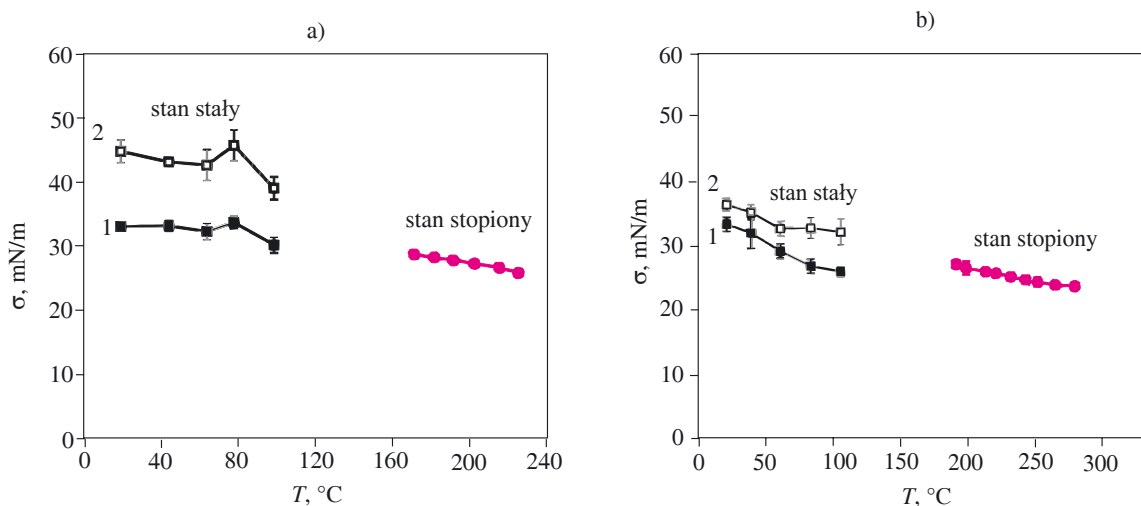
T a b e l a 6. Zależność gęstości i napięcia powierzchniowego cieczy pomiarowych od temperatury

T a b e l e 6. Densities and surface tension values of measurement liquids

Ciecz pomiarowa	Temperatura (T), °C	Gęstość <sup>*)</sup> ρ, g/cm <sup>3</sup>	Napięcie powierzchniowe σ, mN/m
Woda	20—90	$\rho = 0,99 + 3,44 \cdot 10^{-4} T + 1,41 \cdot 10^{-6} T^2$	$\sigma = 76,47 - 0,17 T$
Gliceryna	20—160	$\rho = 1,28 - 7,04 \cdot 10^{-4} T - 8,47 \cdot 10^{-22} T^2$	$\sigma = 65,69 - 0,09 T$
Formamid	20—140	$\rho = 1,50 - 8,49 \cdot 10^{-4} T + 4,11 \cdot 10^{-8} T^2$	$\sigma = 61,17 - 0,11 T$
Alkohol etylowy	20—160	$\rho = 1,12 - 0,10 \cdot 10^{-2} T + 1,25 \cdot 10^{-6} T^2$	$\sigma = 49,30 - 0,08 T$

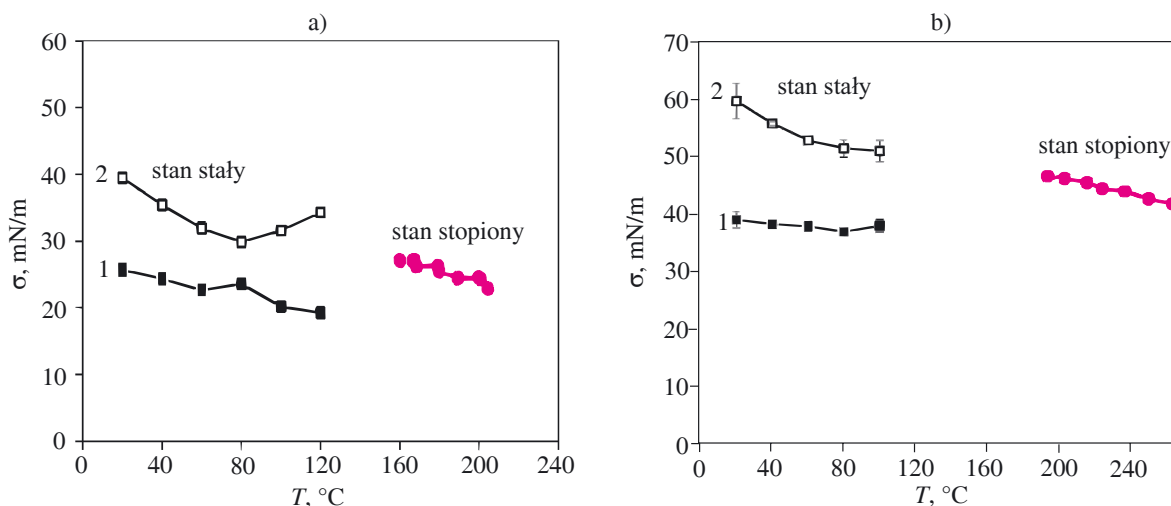
\*) Wartości literaturowe [16].

\*) Literature values [16].



Rys. 19. Wpływ temperatury (T) na napięcie powierzchniowe (σ) polimerów amorficznych obliczone na podstawie kąta wstępującego (1) lub kąta zstępującego (2); a — SAN, b — PS

Fig. 19. Effect of temperature (T) on surface tension (σ) of amorphous polymers, calculated on the basis of advancing angle [1] or receding angle [2]; a — SAN, b — PS



Rys. 20. Wpływ temperatury (T) na napięcie powierzchniowe (σ) polimerów częściowo krystalicznych obliczone na podstawie kąta wstępującego (1) lub kąta zstępującego (2); a — PE-HD, b — PA6

Fig. 20. Effect of temperature (T) on surface tension (σ) of partially crystalline polymers, calculated on the basis of advancing angle [1] or receding angle [2]; a — PE-HD, b — PA6

finiowanie rzeczywistego napięcia powierzchniowego ciał stałych. W celu wyeliminowania wpływu chropowatości, badania przeprowadzaliśmy na gładkich powierzchniach uzyskanych we wcześniej opisany sposób.

Ze względu na to, że badania prowadziliśmy w podwyższonej temperaturze, konieczne było zdefiniowanie wpływu temperatury na napięcie powierzchniowe cieczy pomiarowych. Posłużyliśmy się do tego celu oma-

wianą już tu szczegółowo metodą wiszącej kropli. Gęstości tych cieczy w zależności od temperatury, niezbędne do wyznaczenia napięcia powierzchniowego, zaczerpnęliśmy z literatury [19]. Tabela 6 przedstawia zależność gęstości i napięcia powierzchniowego wykorzystanych przez nas cieczy od temperatury w zastosowanych jej przedziałach, tabela 7 zaś zawiera dane dotyczące odpowiedniej zależności gęstości badanych stopionych materiałów polimerowych.

**Tabela 7.** Wpływ temperatury na gęstość badanych stopionych materiałów polimerowych

**T a b l e 7.** Densities of molten polymeric materials tested

Material	Temperatura (T), °C	Gęstość $\rho$ , g/cm <sup>3</sup>
SAN	160—225	$\rho = 1,08 - 7,65 \cdot 10^{-4} T$
PS	180—240	$\rho = 1,25 - 6,19 \cdot 10^{-4} T$
PE-HD	130—220	$\rho = 0,96 - 0,10 \cdot 10^{-2} T$
PA6	180—270	$\rho = 1,13 - 0,61 \cdot 10^{-2} T$

Zależność napięcia powierzchniowego polimerów amorficznych w stanie stałym (wyznaczonego za pomocą równania Neumanna) i w stanie stopionym (wyznaczonego z równania Younga—Laplace'a) od temperatury obrazuje rys. 19.

Jak widać, wartość  $\sigma$  SAN w stanie stałym wyznaczona z kąta wstępującego (por. rys. 19a, krzywa 1) odpowiada niezależnemu napięciu powierzchniowemu stopionego polimeru. Natomiast wartość  $\sigma$  stopionego PS (rys. 19b) mieści się pomiędzy wartościami  $\sigma$  obliczonymi z kątów wstępującego (krzywa 1) i zstępującego (krzywa 2), przy czym należy zauważyć, że przedział między krzywymi 1 i 2 jest tu stosunkowo niewielki.

Rysunek 20 przedstawia wpływ temperatury na napięcie powierzchniowe materiałów częściowo krystalicznych. W tym przypadku napięcie powierzchniowe obliczone z kąta zstępującego (krzywa 2) można przyjąć jako rzeczywiste.

Z rezultatów badań przedstawionych na rys. 19 i 20 wynika też, że wraz ze wzrostem temperatury następuje spadek napięcia powierzchniowego.

#### PODSUMOWANIE

Napięcie powierzchniowe tworzyw polimerowych w stanie stałym wyznaczaliśmy w sposób pośredni — na podstawie większego kąta wstępującego i mniejszego kąta zstępującego. Wartość  $\sigma$  obliczana z  $\vartheta_w$  jest mniejsza, a z  $\vartheta_z$  większa niż wartość rzeczywistego napięcia powierzchniowego. Natomiast pomiar  $\sigma$  stopionego polimeru jest obarczony mniejszym błędem, zatem bardziej wiarygodny.

Z podwyższaniem temperatury wzrastają wartości kątów wstępującego i zstępującego, a więc napięcie powierzchniowe proporcjonalnie maleje. Wpływ chropowatości powierzchni na  $\sigma$  jest względnie mały — zmniejszającej się chropowatości towarzyszy zmiana kąta zstępującego i na powierzchniach gładkich wartości kątów  $\vartheta_w$  i  $\vartheta_z$  stają się zbliżone. Można zatem przyjąć, że w takim przypadku kąt wstępujący określa rzeczywiste napięcie powierzchniowe tworzyw polimerowych.

Zaskakująco duża jest natomiast różnica wartości składowej polarnej ( $\sigma_p$ ) obliczonej z kąta wstępującego i zstępującego, przy czym polarność określona na podstawie  $\vartheta_w$  wydaje się być wartością rzeczywistą.

#### LITERATURA

1. Ehrenstein G. W.: „Handbuch Kunststoffverbindungs-technik”, Carl Hanser, München 2004.
2. Krüger R.: „Haftungsbestimmende Einflussgrößen beim Lackieren und Kleben von Thermoplasten”, praca doktorska, RWTH Aachen, 1980.
3. Kuczmaszewski J.: *Polimery* 2001, 46, 792.
4. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, 50, 365.
5. Brostow W., Cassidy E. P., Macossay J., Pietkiewicz D., Venumbka S.: *Polym. Int.* 2003, 52, 1498.
6. Lambrecht J.: „Über Verfahren zur Bewertung der Hydrophobieigenschaften von Sillikonelastomer-Formstoffen”, praca doktorska, TU Dresden, 2001.
7. Palzer S., Hiebl C., Sommer K., Lechner H.: *Chem. Ing. Technik* 2001, 73, nr 8, 1032.
8. Wulf M., Michel S., Jenschke W., Uhlmann P., Grundke K.: *J. Phys. Chem.* 1999, 1, 3899.
9. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, 50, 429.
10. Neuman A. W., Kwok D. Y.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 1999, 81, 167.
11. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2006, 51, 584.
12. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
13. Amesoeder S., Kopczynska A., Ehrenstein G. W.: *Kunststoffe Plast Europe* 2003, 9, 31.
14. Wu S.: „Polymer Interface and Adhesion”, Marcel Dekker, New York 1996.
15. Wolf K. L.: „Physik und Chemie der Grenzflächen”, Springer, Berlin 1957.
16. Zielecka M.: *Polimery* 2004, 49, 327.
17. Oprogramowanie komputerowe: „Data Physics Instruments GmbH”, Filderstadt 2000.
18. Künkel R.: „Auswahl und Optimierung von Kunststoffen für tribologisch beanspruchte Systeme”, praca doktorska, FAU Erlangen, 2005.
19. Perry H. R.: „Chemical Engineers' Handbook”, McGraw-Hill, New York 1998.

Otrzymano 7 VII 2006 r.