

MARIAN ŻENKIEWICZ

Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych Metalchem
87-100 Toruń, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55
e-mail: marianzenkiewicz@ic.torun.pl

Wpływ jednostkowej energii wyładowań koronowych na zwilżalność poliolefinowej folii napełnionej

INFLUENCE OF CORONA TREATMENT SPECIFIC ENERGY ON WETTABILITY OF POLYOLEFINE FILLED FILM

Summary — Effect of specific energy of treatment (E_i) by corona discharge on changes of contact angle of the film (based on PE-HD/PP-*i* blend) containing mineral fillers (Table 1, Fig. 2—4) were presented. Contact angles with water (W), glycerol (G), formamide (F) or diiodomethane (D) were investigated. Surface free energy (SEP) has been calculated using either Owens—Wendt's method (OW) or by contact angle hysteresis one (HKZ). The biggest changes of this energy take place in the range of specific energy of treatment up to 1.5 kJ/m² (Table 3). Polar interactions are most important for an increase in interface interaction film/measure liquid while dispersion interactions, occurring in case of D, are of less importance. Comparison of the results of calculations made using OW or HKZ methods show the possibility to use the latter one for calculation of SEP value of the activated film. From the results it is clear that the fastest decay of filled film activation effects, *i.e.* contact angle changes, takes place during first two days after activation. After 7 days the changes become insignificant.

Key words: filled polymeric film, corona treatment, contact angle, surface free energy.

Coraz większe wymagania z zakresu ochrony środowiska naturalnego stymulują ciągły rozwój nowych technologii materiałów polimerowych. Efektem tego rozwoju są m.in. polimerowe materiały kompozytowe zawierające napełniacze mineralne. W początkowym okresie napełniacze te stosowano przede wszystkim do wytwarzania grubościennych wyrobów tworzywowych, takich jak rury, płyty, profile bądź wykładziny. W ostatnich latach zaczęto używać węgla wapnia jako napełniacza cienkich folii opakowaniowych, w tym folii przeznaczonych do opakowań żywności. Prekursorem tego typu opakowań jest szwedzka firma Ecolan, założona w 1996 roku. Wytwarzane przez nią folie są wynikiem istotnego postępu technologicznego, powodującego duże zmniejszenie obciążenia środowiska, związanego z produkcją materiałów polimerowych. Produkcja takich folii charakteryzuje się znacznie mniejszą energochłonnością (do 50 %) niż folii tradycyjnych, a ponadto w dużym stopniu ulegają one degradacji pod wpływem czynników środowiskowych [1].

Nowe folie opakowaniowe z napełniaczami mineralnymi (w szczególności z węglem wapnia), których udział w masie materiału może dochodzić do 60 %, mają

cenne właściwości użytkowe, w tym zdolność ścisłego przylegania do pakowanego produktu. Można je wytwarzać także w postaci folii wielowarstwowych, głównie trójwarstwowych, zawierających warstwę barierową o małej przepuszczalności tlenu, pary wodnej, tłuszczów i środków zapachowych. Niektóre z takich folii mogą być poddawane działaniu ciepła, np. w kuchenkach mikrofalowych, w celu podgrzania zawartej w nich żywności nawet do temp. 80 °C. Te wszystkie zalety omawianych folii powodują szybki wzrost ich zastosowań w naszym kraju, oceniany w latach 2004—2006 na 15 % rocznie [2, 3].

Opakowania tworzywowe często muszą być zadrukowywane, zdobione, laminowane, metalizowane lub klejone. Z tych względów bardzo ważne są właściwości adhezyjne ich warstwy wierzchniej (WW). Do poprawy tych właściwości służą różne sposoby modyfikowania WW folii tworzywowych. Pośrednią metodą oceny stanu termodynamicznego i właściwości adhezyjnych WW jest określanie swobodnej energii powierzchniowej (SEP) folii, najczęściej na podstawie kąta zwilżania lub za pomocą testu zwilżalności [4, 5]. Wartości SEP można obliczać kilkoma metodami, także na podstawie kątów

zwilżania mierzonych w różny sposób, przy czym publikuje się wciąż nowe propozycje rozwiązania tego problemu. Jedną z najnowszych metod jest obliczanie *SEP* na podstawie histerezy kąta zwilżania (*HKZ*) [6].

Celem badań opisanych w niniejszej pracy jest: (a) określenie wpływu jednostkowej energii wyładowań koronowych na kąty zwilżania różnymi cieczami folii tworzywowej napelnionej składnikami mineralnymi, (b) porównanie wartości *SEP* tej folii obliczonych metodami Owensa-Wendta (*OW*) i *HKZ*, a także ocena przydatności metody *HKZ* oraz (c) zbadanie wpływu czasu na zmiany kątów zwilżania napelnionej folii aktywowanej za pomocą wyładowań koronowych.

PODSTAWY METODY OPARTEJ NA HISTEREZIE KĄTA ZWILŻANIA

Istotnym ograniczeniem w badaniach *SEP* materiałów polimerowych jest brak bezpośredniej metody pomiaru. Z tego względu wartości *SEP* oblicza się najczęściej na podstawie wyników pomiarów kątów zwilżania różnymi cieczami [4]. Podczas pomiarów tych kątów zaobserwowano zjawisko histerezy, które wywoływało i wywołuje wciąż nowe spory interpretacyjne. Pomimo, że jest ono znane już od ponad osiemdziesięciu lat [7], to stanowi nadal przedmiot licznych prac badawczych.

Przez długi czas sądzono, że histereza kąta zwilżania jest spowodowana przede wszystkim chropowatością powierzchni oraz niejednorodnością chemiczną *WW* badanych ciał [8–10]. Później zwrócono też uwagę na takie czynniki jak reorientacja cząstek *WW*, wymiary kropli pomiarowych i wnikanie cieczy pomiarowych w badany materiał [11]. W kolejnych badaniach stwierdzono, że wpływ chropowatości na wartość kąta zwilżania nie jest jednoznaczny, a jednym z czynników wpływających na tę wartość jest wymiar cząstek cieczy pomiarowych [12, 13].

Jedną z najnowszych koncepcji określania wartości *SEP* materiałów polimerowych polega na obliczaniu jej na podstawie wyników pomiarów dwóch kątów zwilżania, mianowicie kąta napływu — Θ_a oraz kąta cofania Θ_r , tylko jednej cieczy pomiarowej o znanej wartości *SEP* [5, 6, 14, 15]. Autorzy tej koncepcji, dokonując odpowiednich przekształceń i podstawień w zbiorze równań Younga, Dupre, Girifalco—Gooda (opartego na hipotezie Berthelota) i równania opisującego ciśnienie równowagowe cieczy pomiarowej tworzącej błonę poza linią graniczną kropli tej cieczy podczas pomiaru Θ_r , [4], wyprowadzili wzór:

$$\gamma_s = \gamma_L (\cos \Theta_r - \cos \Theta_a) \frac{(1 + \cos \Theta_a)^2}{(1 + \cos \Theta_r)^2 - (1 + \cos \Theta_a)^2} \quad (1)$$

gdzie: γ_s — obliczana wartość *SEP* danego materiału, γ_L — znana wartość *SEP* cieczy pomiarowej.

Ta metoda obliczania *SEP* materiałów polimerowych na podstawie *HKZ* umożliwia określenie całkowitej

wartości *SEP* bez podziału na jej składowe. Nie wymaga ona żadnych dodatkowych założeń dotyczących charakteru oddziaływań na granicy faz ciecz pomiarowa/badany materiał. Ograniczenie formalne wzoru (1) (nieoznaczoność w przypadku, gdy $\Theta_a = \Theta_r$) nie występuje w warunkach rzeczywistych.

Ważną cechą tej metody jest również to, że niewielkie błędy pomiarowe (głównie w przypadku pomiarów Θ_r) jedynie w nieznaczny sposób wpływają na wyniki końcowe obliczeń [6]. Niektóre wnioski przedstawione w pracach [6] i [14], a w szczególności dotyczące interpretacji wyników obliczeń *SEP* na podstawie wyników pomiarów kąta zwilżania, zostały również potwierdzone w naszych badaniach [16, 17].

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań porównawczych użyto folii wytworzonej z mieszaniny polietylenu dużej gęstości („Tipelin HDPE FS 340-03”, producent Tiszai Vegyi Kombinat Rt — Węgry) i polipropylenu izotaktycznego („Malen P J-702”, producent PKN Orlen SA, Polska), zwanej dalej folią nienapelnioną (*FNN*). W badaniach zasadniczych zastosowano folię wytworzoną z mieszaniny tych samych polimerów z dodatkiem układu napelniaczy nieorganicznych złożonego z aktywowanego węgla wapniowego (CaCO_3), talku (mieszanina SiO_2 , MgO i CaO), sterynianu wapnia [$(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ca}$] oraz dwutlenku tytanu (TiO_2), zwaną dalej folią napelnioną (*FN*). Dokładny udział poszczególnych składników oraz sposób przygotowania mieszaniny służącej do wytworzenia *FN* jest zastrzeżony.

Te dwa rodzaje folii wytwarzano metodą wytłaczania z rodmuchiowaniem na stanowisku badawczym wyposażonym w wylączarkę jednoślismakową W25 ze ślimakiem o specjalnej końcówce mieszającej.

Do pomiarów kąta zwilżania zastosowano następujące ciecze pomiarowe:

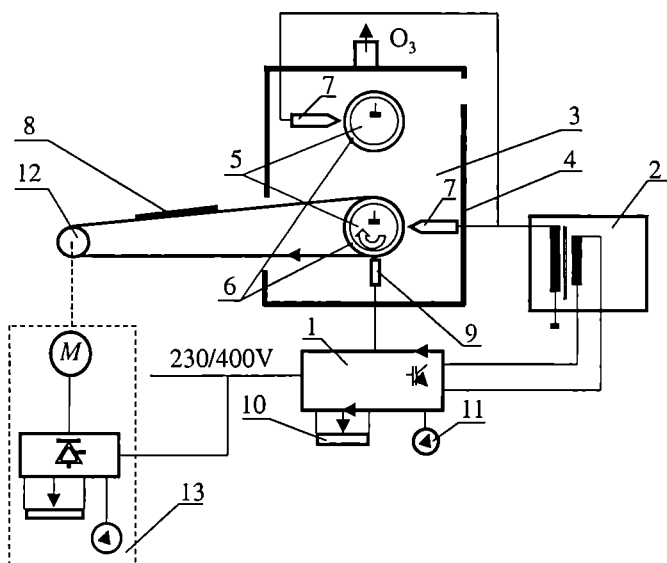
- wodę dwukrotnie destylowaną, występującą pod nazwą „aqua purificata” (firmy Maggie, Polska);
- glicerynę 99-proc. (firmy Fluka Chemie GmbH, Szwajcaria);
- formamid 98-proc. (firmy Sigma — Aldrich GmbH, Niemcy);
- dijdometan 99-proc. (firmy Sigma — Aldrich GmbH, Niemcy).

Gliceryny używano przy tym jedynie podczas badań wpływu czasu na zmiany kątów zwilżania *FN*.

Poszczególne ciecze pomiarowe oznaczono symbolami: W (woda), G (gliceryna), F (formamid) i D (dijdometan), a kąty zwilżania cieczami pomiarowymi odpowiednio: Θ_{Wa} i Θ_{Wr} , Θ_{Ga} , Θ_{Fa} i Θ_{Fr} oraz Θ_{Da} (indeksy „a” oraz „r” oznaczają, jak wspomnieliśmy, odpowiednio kąt napływu i kąt cofania).

Aparatura

Badaną folię poddawano wyładowaniom koronowym na stanowisku badawczym, którego schemat przedstawiono na rys. 1. Stanowisko zostało wykonane w Instytucie Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych Metalchem w Toruniu, przy czym generator wyładowań koronowych, stanowiący element tego stanowiska, jest wykonany w wersji przemysłowej. Omawiane stanowisko składa się z dwóch podstawowych zespołów.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego aktywowania folii (opis oznaczeń w tekście)

Fig. 1. Scheme of test stand for films treatment (description of denotations in the text)

Pierwszy z tych zespołów to aktywator przeznaczony do dwustronnego aktywowania folii, składający się z tranzystorowego generatora (1) o znamionowej mocy 2 kVA i częstotliwości wyjściowej ok. 20 kHz, transformatora WN (2) i stacji aktywowania (3). Generator (1) jest wyposażony w zadajnik (10) służący do nastawiania mocy wyjściowej w zakresie od 20 do 100 % mocy znamionowej; wartość mocy wskazuje miernik cyfrowy (11). Stacja (3) zawiera podwójny układ elektrod wyładowczych, z których każdy składa się z walcowej elektrody uziemionej (5) i z ostrzowej elektrody wyładowczej (7), umieszczonych we wspólnej obudowie (4). W badaniach wykorzystano tylko jeden z tych układów, gdyż do realizacji celu badań wystarcza aktywowanie jednostronne. Elektroda (5) średnicy 100 mm jest pokryta powłoką izolacyjną (6) grubości 3 mm. Elektrode (7) stanowi profil ośmioostrzowy długości 1260 mm. Szczelina międzyelektrodowa wynosi 3 mm. Detektor (9) ruchu folii zabezpiecza przed włączeniem wyładowań koronowych wówczas, gdy taśma nośna przewijarki jest unieruchomiona.

Drugi podstawowy zespół stanowi przewijarka służąca do przesuwu próbki (8) badanej folii w przestrzeni międzyelektrodowej, z uprzednio zadaną prędkością. Układ napędowy (13) przewijarki to silnik (M) prądu stałego, zasilany z tyrystorowego regulatora obrotów. Napęd z wału silnika jest przekazywany na rolkę napędową (12), napędzającą taśmę nośną, na której naklejane są próbki (8). Zadajnik prędkości pozwala na nastawienie odpowiedniej prędkości liniowej taśmy nośnej, a tym samym próbki (8), w zakresie od 0 do 150 m/min.

Do pomiarów kąta zwilżania zastosowano goniometr G-10 (firmy Krüss GmbH, Niemcy), wyposażony w układ automatycznego dozowania i odciągania kropli cieczy pomiarowej.

Metodyka badań

Badane folie poddawano działaniu wyładowań koronowych w warunkach swobodnego dostępu powietrza, w temperaturze otoczenia (ok. 23 °C), co odpowiada w przybliżeniu warunkom występującym w przemysłowych liniach technologicznych. Jednostkową energię wyładowań koronowych (E_j w J/m^2) określano na podstawie wzoru:

$$E_j = \frac{P}{L \cdot v} \quad (2)$$

gdzie: P — moc (W) wyładowań koronowych w szczelinie międzyelektrodowej aktywatora, L — długość (m) elektrody wyładowczej, v — prędkość liniowa (m/s) przesuwu folii w szczelinie międzyelektrodowej.

Stanowisko badawcze charakteryzuje się stałą długością elektrody wyładowczej (tzn. $L = const$) i dlatego też wartość E_j można dobierać zmieniając wartości P i/lub v . Aby uniknąć błędów wynikających z nieliniowej charakterystyki strat generatora, wartości E_j dotyczące poszczególnych badanych próbek ustalano w wyniku wyboru odpowiednich wartości v , zachowując stałą moc wyładowań koronowych $P = 2000$ W.

Z poszczególnych folii wycinano prostokątne próbki o wymiarach 50×50 cm i mocowano je na taśmie nośnej. Poszczególne próbki FNN oznaczano symbolami P_{cj} ($j=1-7$), a próbki FN symbolami P_{nj} ($j=1-7$). Szczegółową charakterystykę tych próbek przedstawiono w tabeli 1, przy czym ze względu na jednostki, w jakich wyskalowany jest układ napędowy przewijarki, wartości v podano tam w m/min.

T a b e l a 1. Symbole i warunki aktywowania badanych próbek folii (odpowiednie wartości v oraz E_j)

T a b l e 1. Symbols and treatment conditions of the samples investigated (suitable v and E_j values)

Symbol próbki	P_{c1} P_{n1}	P_{c2} P_{n2}	P_{c3} P_{n3}	P_{c4} P_{n4}	P_{c5} P_{n5}	P_{c6} P_{n6}	P_{c7} P_{n7}
v (m/min)	0	128	64	32	16	8	4
E_j [J/m^2]	0	744	1488	2976	5952	11 905	23 810

Pierwsze pomiary kąta zwilżania prowadzono po upływie ok. 1 h od zakończenia aktywowania próbek, a następne, mające na celu zbadanie wpływu czasu na zmiany SEP, wykonywano po upływie kolejno 1, 2, 7 i 28 dób. Objętość kropli pomiarowych wszystkich stosowanych cieczy wynosiła 3 mm². Czas, jaki upływał od chwili osadzenia kropli na powierzchni próbki do chwili ostatecznego ustalenia wartości kątów napływu i cofania, wynosił od 30 do 60 s. Doprowadzenie cieczy pomiarowej podczas pomiaru Θ_a oraz odprowadzenie tej cieczy podczas pomiaru Θ_r , odbywało się za pomocą wspomnianego automatycznego układu dozowania stanowiącego wyposażenie goniometru.

Wykonywano po 12 pomiarów każdego kąta zwilżania i odrzucano z nich kąty najmniejszy oraz największy. Z wartości pozostałych 10 kątów obliczano średnią arytmetyczną, przyjmując ją jako wartość kąta zwilżania danej próbki. We wszystkich pomiarach średnie odchylenie standardowe nie przekraczało 3°.

Wartość SEP obliczano metodami OW i HKZ, stosując procedury opisane w [4, 5]. W przypadku metody OW podstawą obliczeń były wartości Θ_{Wa} i Θ_{Da} (zestaw powszechnie stosowanych cieczy pomiarowych), a w przypadku metody HKZ wartości Θ_{Wa} i Θ_{Wr} , oraz Θ_{Fa} i Θ_{Fr} . W obliczeniach przyjmowano wartości SEP poszczególnych cieczy pomiarowych i ich składowych przedstawione w tabeli 2.

T a b e l a 2. Wartości SEP (γ_L) cieczy pomiarowych i składowych γ_L (γ_L^d i γ_L^p) przyjmowane do obliczeń SEP badanych próbek
T a b l e 2. SEP values (γ_L) of measure liquids and of their components (γ_L^d and γ_L^p) used for SEP calculations of samples investigated

Rodzaj cieczy pomiarowej	Wartości SEP (γ_L) i jej składowych (γ_L^d i γ_L^p) (mJ/m ²) ^{*)}		
	γ_L	γ_L^d	γ_L^p
W	72,8	21,8	51,0
G	64,0	37,0	19,0
F	58,0	39,0	19,0
D	50,8	48,5	2,3

^{*)} γ_L^d — składowa dyspersyjna, γ_L^p — składowa polarna.

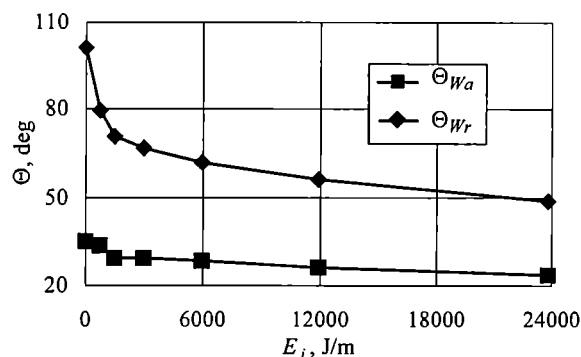
WYNIKI BADAŃ

Wpływ jednostkowej energii wyładowań koronowych na kąty zwilżania folii napełnionej

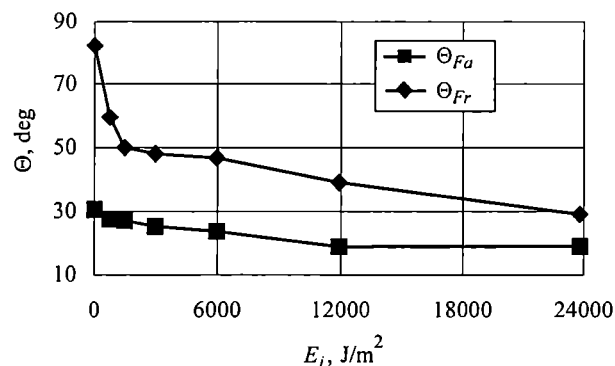
Wyniki pomiaru kątów Θ_{Wa} i Θ_{Wr} , oraz Θ_{Fa} i Θ_{Fr} oraz Θ_{Da} próbek aktywowanej FN przedstawiono na rys. 2—4. Wspólną cechą wykresów przedstawionych na tych rysunkach jest monotoniczny spadek wartości wszystkich kątów zwilżania wraz ze wzrostem wartości E_j .

Wartości poszczególnych kątów (Θ_{Wa} , Θ_{Wr} , Θ_{Fa} i Θ_{Fr} oraz Θ_{Da}) odnoszące się do maksymalnej wartości E_j (tzn. $E_j \approx 24$ kJ/m²) wynoszą odpowiednio 48,3; 67,3; 35,5; 62,4 i 73,6 % wartości, jakie przybierają te kąty

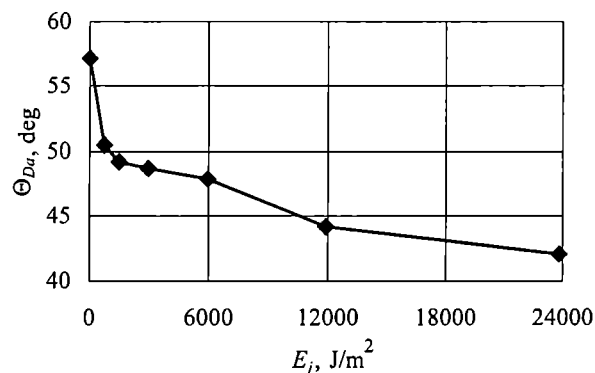
w przypadku folii nieaktywowanej (próbka P_{n1}). Różnice między wartościami kątów Θ_{Wa} i Θ_{Wr} oraz Θ_{Fa} i Θ_{Fr} maleją w podobny sposób wraz ze wzrostem wartości E_j . Są one największe w przypadku próbki P_{n1} (odpo-



Rys. 2. Wpływ jednostkowej energii aktywowania (E_j) folii napełnionej na kąt napływu (Θ_{Wa}) i cofania (Θ_{Wr}) wody
Fig. 2. Effect of specific energy of treatment (E_j) of the filled film on advancing (Θ_{Wa}) and receding contact angle of water (Θ_{Wr})



Rys. 3. Wpływ jednostkowej energii aktywowania (E_j) folii napełnionej na kąt napływu (Θ_{Fa}) i cofania (Θ_{Fr}) formamidu
Fig. 3. Effect of specific energy of treatment (E_j) of the filled film on advancing (Θ_{Fa}) and receding contact angle of formamide (Θ_{Fr})



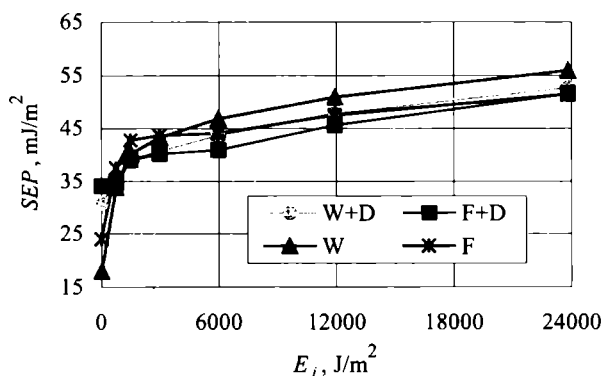
Rys. 4. Wpływ jednostkowej energii aktywowania (E_j) folii napełnionej na kąt napływu (Θ_{Da}) diiodometanu
Fig. 4. Effect of specific energy of treatment (E_j) of the filled film on advancing contact angle of diiodomethane (Θ_{Da})

wiednio 66° i $51,7^\circ$), a najmniejsze dotyczą próbki P_{n7} (odpowiednio $25,2^\circ$ i $10,1^\circ$).

Przebieg zmian wartości wszystkich badanych kątów zwilżania wskazuje, że wraz ze wzrostem wartości E_j zwiększają się oddziaływania na granicy faz FN/ciecz pomiarowa, zachodzące między cząsteczkami obu tych faz. Główny udział w tak zwiększających się oddziaływaniach mają siły polarne, o czym świadczą znacznie większe zmiany kątów zwilżania cieczami polarnymi (tzn. wodą i formamidem) niż cieczą dyspersyjną, jaką jest diiodometan. Największe zmiany wartości tych kątów zachodzą w przedziale wartości E_j od 0 do 1500 J/m^2 .

Wpływ jednostkowej energii wyładowań koronowych na wartość SEP folii napełnionej

Wyniki obliczeń SEP poszczególnych próbek FN przeprowadzonych metodą OW (na podstawie wartości kątów Θ_{Wa} i Θ_{Da} oraz Θ_{Fa} i Θ_{Da}), a także metodą HKZ (na podstawie wartości kątów Θ_{Wa} i Θ_{Wr} oraz Θ_{Fa} i Θ_{Fr}) przedstawiono wspólnie na rys. 5. Z poszczególnych krzywych znajdujących się na tym rysunku wynika, że największy wzrost wartości SEP następuje w przedziale wartości E_j 0— $1,5 \text{ kJ/m}^2$.



Rys. 5. Wpływ jednostkowej energii aktywowania (E_j) folii napełnionej na swobodną energię powierzchniową (SEP) obliczaną metodą OW (W+D = woda + diiodometan, F+D = formamid + diiodometan) oraz metodą HKZ (W = woda, F = formamid)

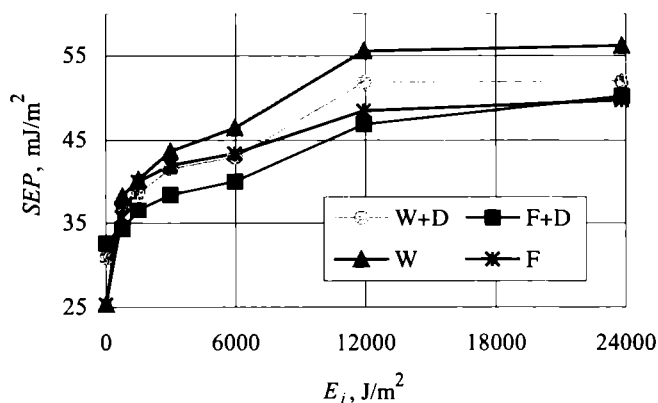
Fig. 5. Effect of specific energy of treatment (E_j) of the filled film on surface free energy (SEP) calculated by OW method (W + D = water + diiodomethane, F+D = formamide + diiodomethane) or HKZ method (W = water, F = formamide)

Wyniki obliczeń SEP wykonanych tymi dwoma metodami przy użyciu różnych cieczy są zbliżone, z wyjątkiem próbki FN nieaktywowanej (P_{n1}). Wartości SEP tej próbki obliczone metodą HKZ są w obu przypadkach znacznie mniejsze niż obliczone metodą OW. Szczególnie mała jest wartość SEP obliczona na podstawie kątów Θ_{Wa} i Θ_{Wr} , gdyż wynosi ona zaledwie 18 mJ/m^2 , podczas gdy wartość ta obliczona na podstawie kątów Θ_{Fa} i Θ_{Fr} jest nieco większa i jest równa 24 mJ/m^2 .

W przedziale E_j do 3 kJ/m^2 wyniki obliczeń SEP różnymi sposobami różnią się nieistotnie, gdyż maksymalne różnice jej wartości dotyczące poszczególnych aktywowanych próbek zawierają się w zakresie $2,1\text{--}3,7 \text{ J/m}^2$. Gdy wartość E_j przekracza 3 kJ/m^2 różnice te stają się nieco większe, dochodzą bowiem do $4,5\text{--}5,9 \text{ kJ/m}^2$. W tym obszarze E_j największe wartości SEP występują wówczas, gdy do jej obliczania przyjmuje się metodę HKZ, a jako ciecz pomiarową stosuje się wodę (krzywa W). Z kolei najmniejsze wartości SEP uzyskuje się obliczając ją metodą OW i stosując formamid wraz z diiodometanem (krzywa F+D).

Porównanie wyników obliczeń metodami OW i HKZ SEP folii napełnionej i nienapełnionej

Na rysunku 6 przedstawiono określone czterema sposobami przebiegi zależności SEP folii nienapełnionej od E_j . Mają one podobny kształt jak krzywe na rys. 5. Występują tu istotne różnice w wartościach SEP próbki P_{c1} obliczonych metodą OW i metodą HKZ. Różnica między wartościami średnimi wyników obliczonych tymi dwoma metodami wynosi ok. $6,4 \text{ mJ/m}^2$, co stanowi



Rys. 6. Wpływ jednostkowej energii aktywowania (E_j) folii nienapełnionej na swobodną energię powierzchniową (SEP) obliczaną metodą OW oraz metodą HKZ; oznaczenia jak na rys. 5

Fig. 6. Effect of specific energy of treatment (E_j) of non-filled film on surface free energy (SEP) calculated by OW or HKZ method (curves denotations as in Fig. 5)

w przybliżeniu 25 % wartości obliczonej metodą HKZ. Podobnie jak i w przypadku FN, największe wartości SEP występują w próbkach $P_{c2}\text{--}P_{c7}$ wówczas, gdy podstawę obliczeń metodą HKZ stanowią kąty zwilżania wodą (krzywa W). Natomiast do najmniejszych wartości SEP prowadzi obliczanie ich metodą OW i stosowanie formamidu wraz z diiodometanem (krzywa F+D).

Szczegółowe porównanie wyników obliczeń zależności $SEP = f(E_j)$ dotyczących FN i FNN przedstawiono w tabeli 3. Dane te wskazują, że w odniesieniu do każdej z metod obliczeń nie występują istotne różnice w war-

Tabela 3. Wpływ jednostkowej energii aktywowania (E_j) folii napełnionej (FN) i folii nienapełnionej (FNN) na wartość swobodnej energii powierzchniowej (SEP) obliczanej różnymi metodami (OW lub HKZ)

Table 3. Effect of specific energy (E_j) of treatment of either filled film (FN) or non-filled film (FNN) on surface free energy (SEP) value calculated by various methods (OW or HKZ)

Rodzaj cieczy (rodzaj folii)	Jednostkowa energia aktywowania E_j [J/m ²]						
	0	744	1488	2976	5952	11 905	23 810
Wyniki obliczeń metodą OW							
W+D (FN)	30,7	35,6	39,4	40,8	43,8	47,9	52,8
W+D (FNN)	30,9	37,1	38,7	41,6	43,0	51,9	52,0
F+D (FN)	34,2	34,8	39,1	40,3	41,0	45,7	51,6
F+D (FNN)	32,6	34,3	36,6	38,5	40,1	46,9	50,2
Wyniki obliczeń metodą HKZ							
W (FN)	18,0	33,8	40,3	43,3	46,9	51,0	56,0
W (FNN)	25,4	38,3	40,3	43,7	46,5	55,6	56,2
F (FN)	24,0	37,5	42,8	43,7	44,1	47,5	51,5
F (FNN)	25,3	35,7	40,0	42,0	43,4	48,5	49,8

tościach SEP odpowiednich próbek FN i FNN. Jedyny wyjątek stanowi tu próbka P_{n6} ($E_j=11\ 905\ \text{J/m}^2$) wówczas, gdy w obu metodach jako ciecz pomiarową stosuje się wodę. Mogło to być spowodowane niejednorodnością tej próbki w stosunku do innych próbek FNN, polegającą na większej zawartości w warstwie wierzchniej grup polarnych, które silnie oddziałują z cząsteczkami wody.

Bardzo duża zgodność wyników obliczeń wykonanych tymi samymi sposobami i dotyczących poszczególnych próbek FN i FNN pozwala sądzić, że rzeczywiste wartości SEP tych folii aktywowanych jednakową dawką E_j nie różnią się istotnie od siebie. To zaś mogłoby być podstawą do sformułowania wniosku, że napełniacze, będące składnikami badanej FN i mające inne właściwości powierzchniowe niż PE-HD oraz PP, nie zmieniają w zauważalny sposób wartości SEP tej folii. Jednak taki wniosek trudno byłoby uzasadnić na gruncie dotychczasowej wiedzy o procesach termodynamicznych, w tym o procesach zwilżania zachodzących w WW materiałów polimerowych. Z tego względu wydaje się uzasadnione przyjęcie hipotezy, że w warstwie wierzchniej FN dominuje matryca polimerowa w postaci PE-HD i PP, a napełniacze nieorganiczne znajdują się poniżej tej warstwy, głównie w głębi materiału. Taka interpretacja ma swoje uzasadnienie w teorii i doświadczeniach z zakresu reologii polimerów napełnionych [18]. Potwierdzenie lub wyeliminowanie tej hipotezy jest możliwe np. na podstawie wyników badań WW za pomocą spektroskopii fotoelektronowej, co będzie przedmiotem naszych dalszych prac.

Wpływ czasu na zmiany kąta zwilżania folii napełnionej

Zjawisko zmiany kąta zwilżania w funkcji czasu przechowywania folii tworzywowej poddanej działaniu

Tabela 4. Wpływ czasu na zmiany kątów zwilżania różnymi cieczami poszczególnych próbek folii napełnionej (numery próbek wg tabeli 1)

Table 4. Time dependence of changes of contact angle of filled films samples with various liquids (samples numbers according to Table 1)

Numery próbek	Doby				
	0	1	2	7	28
Woda					
P_{n1}	101,2	101,2	101,2	101,2	101,2
P_{n2}	79,5	79,8	79,8	81,9	82,3
P_{n3}	70,7	73,5	75,0	77,0	80,2
P_{n4}	66,8	71,0	73,9	76,1	79,4
P_{n5}	62,0	65,5	68,0	73,2	75,9
P_{n6}	56,3	57,6	58,1	63,1	65,9
P_{n7}	48,9	51,7	52,6	53,4	54,3
Gliceryna					
P_{n1}	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5
P_{n2}	65,9	73,8	77,5	80,2	82,2
P_{n3}	60,4	67,8	71,2	73,4	74,1
P_{n4}	59,2	67,1	70,0	72,4	72,6
P_{n5}	58,0	65,5	67,9	70,3	71,1
P_{n6}	55,9	60,3	61,4	63,9	64,2
P_{n7}	52,3	54,1	56,1	56,3	56,1
Formamid					
P_{n1}	82,3	82,3	82,3	82,3	82,3
P_{n2}	59,5	63,2	65,7	68,5	69,1
P_{n3}	50,0	54,9	58,3	63,4	64,2
P_{n4}	48,0	52,3	54,0	59,2	61,3
P_{n5}	46,8	50,0	51,8	53,8	54,1
P_{n6}	39,1	41,4	42,2	43,3	43,5
P_{n7}	29,2	31,5	33,3	33,8	33,6
Dijodometan					
P_{n1}	57,2	57,2	57,2	57,2	57,2
P_{n2}	50,5	54,0	56,0	56,5	57,0
P_{n3}	49,2	49,0	49,5	52,4	52,5
P_{n4}	48,7	51,4	51,5	52,3	53,5
P_{n5}	47,9	52,2	53,0	54,3	54,9
P_{n6}	44,2	45,4	45,7	47,3	48,4
P_{n7}	42,1	43,1	44,3	44,9	47,2

wyładowań koronowych było już przez nas badane na przykładzie folii polistyrenowej [19]. Wyniki obecnych pomiarów kąta zwilżania FN za pomocą W, G, F i D, wykonane w różnych odstępach czasu do chwili aktywowania, przedstawiono w tabeli 4. Dokładniejsze dane dotyczące wpływu czasu na zmiany wartości kątów Θ_a poszczególnych cieczy pomiarowych zawiera tabela 5.

Jak wynika z tabeli 4, wzrost wartości Θ_a wszystkich cieczy pomiarowych wraz z upływem czasu jest podobny. Dijodometan najbardziej odbiega od pozostałych badanych cieczy. Ogólną prawidłowością dotyczącą wszystkich cieczy jest to, że największy przyrost wartości Θ_a występuje w ciągu dwóch pierwszych dób od chwili aktywowania. W okresie między trzecią, a siódmą dobą przyrost ten jest już wyraźnie mniejszy, po czym wartości Θ_a pozostają w przybliżeniu na takim samym pozio-

Tabela 5. Wpływ czasu (t) na zmiany kątów zwilżania wodą, gliceryną, formamidem i diiodometanem folii napelnionej; $\Delta\Theta_a(P_{nj})$ — przyrost wartości kąta zwilżania po upływie 28 dób od chwili aktywowania j -tej próbki, $j=2-7$

Tabela 5. Time dependence of changes of contact angle with water, glycerin, formamide or diiodomethane of filled film; $\Delta\Theta_a(P_{nj})$ — increase in contact angle value after 28 days since j -sample activation, $j=2-7$

Lp.	Symbole	Woda	Gliceryna	Formamid	Dijodometan
1	$\Theta_a(P_{11}) - \Theta_a(P_{17})$ $t = 0$	52,2	46,2	53,1	15,1
2	$\Theta_a(P_{11}) - \Theta_a(P_{17})$ $t = 28$ dób	46,9	42,4	48,7	10,0
3	$\Delta\Theta_a(P_{12})$	2,8	16,3	9,6	6,5
4	$\Delta\Theta_a(P_{13})$	9,5	13,7	14,2	3,3
5	$\Delta\Theta_a(P_{14})$	12,6	13,4	13,3	4,8
6	$\Delta\Theta_a(P_{15})$	13,9	13,1	7,3	5,0
7	$\Delta\Theta_a(P_{16})$	9,6	8,3	4,4	4,2
8	$\Delta\Theta_a(P_{17})$	5,4	3,8	4,4	5,1

mie (ich przyrosty w następnym trzytygodniowym okresie nawet w skrajnych przypadkach nie przekraczają 3°).

Zmiany kąta Θ_a zachodzące pod wpływem aktywowania są podobne w przypadku W, G i F, a więc cieczy mających duże wartości składowej polarnej (zmniejszenie Θ_a zawiera się tu w przedziale od ok. 46 do 53° — wiersz 1, tabela 5). Inny jest zakres zmiany tego kąta w przypadku D, a więc cieczy dyspersyjnej, gdyż wynosi on zaledwie ok. 15° . Znacznie większy wzrost oddziaływań cieczy polarnych niż cieczy dyspersyjnej z aktywowaną folią jest spowodowany tym, że efektem procesu aktywowania jest powstawanie w WW tej folii grup polarnych silnie oddziałujących z cząsteczkami W, G i F. Podobne zależności można zaobserwować po 28 dobach od chwili aktywowania (wiersz 2, tabela 5).

Analizując zmiany wartości Θ_a poszczególnych próbek aktywowanych z zastosowaniem różnej E_j (wiersze 3—8, tabela 5) można zauważyć, że w przypadku W, G i F najmniejsze zmiany dotyczą próbek P_{n6} i P_{n7} , a więc próbek najsilniej aktywowanych (wyjątek stanowi tu jedynie próbka P_{n2} zwilżana wodą, a przypuszczalną przyczyną tego mogą być wspomniane już lokalne niejednorodności struktury materiałowej badanej folii). Z kolei najmniejsze zmiany kąta Θ_a rozpatrywane w zależności od rodzaju cieczy pomiarowej charakteryzują próbki zwilżane diiodometanem.

WNIOSKI

Na podstawie wyników omówionych badań można sformułować następujące wnioski:

— Wraz ze wzrostem jednostkowej energii aktywowania następuje monotoniczny spadek wartości kątów zwilżania badanych folii przez poszczególne cieczy pomiarowe. Najmniejsze zmiany tego kąta występują w przypadku diiodometanu.

— Najszybsze zmniejszenie się kątów zwilżania, i tym samym najszybszy wzrost swobodnej energii powierzchniowej badanych folii, występuje w zakresie wartości jednostkowej energii aktywowania do $1,5 \text{ kJ/m}^2$.

— Wzrost oddziaływań międzycząsteczkowych na granicy faz aktywowana folia/ciecz pomiarowa zachodzi głównie wskutek zwiększających się sił polarnych. Oddziaływania o charakterze dyspersyjnym mają mniejsze znaczenie.

— Wyniki obliczeń swobodnej energii powierzchniowej folii aktywowanej przeprowadzone metodą Owena-Wendta (przy użyciu wody i diiodometanu) oraz metodą histerezy kąta zwilżania (przy użyciu wody i formamidu) różnią się nieznacznie; różnice występują jedynie w przypadku folii nieaktywowanej. Potwierdza to przydatność metody histerezy kąta zwilżania do obliczeń swobodnej energii powierzchniowej folii aktywowanej.

— Najszybszy wzrost wartości kąta napływu następuje w ciągu 2 dób od chwili aktywowania folii, a po upływie 7 dób zmiany tego kąta są już nieistotne. Najmniejszym zmianom ulegają kąty zwilżania próbek silnie aktywowanych, tzn. wówczas gdy E_j przekracza 10 kJ/m^2 .

Dziękuję moim współpracownikom: mgr Katarzynie Walczak, mgr Januszowi Dzwonkowskiemu i mgr. inż. Kazimierzowi Lutomińskiemu za pomoc w wykonaniu pomiarów związanych z realizacją badań, których wyniki są przedstawione w niniejszej publikacji.

LITERATURA

1. Harbom M., Gasse P.: „Ecological advantages of Ecolean new packing material”, Book of Proceedings of 12th IAPRI World Conference on Packing, COBRO, Warszawa 2001.
2. Czerniawski B.: „Stan aktualny i perspektywy rozwoju branży opakowań z tworzyw sztucznych”, COBRO, Warszawa 2003.
3. Czerniawski B.: *Plastics Review* 2003, nr 30, 35.
4. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej materiałów polimerowych”, WNT, Warszawa 2000.
5. Zielecka M.: *Polimery* 2004, 49, 327.
6. Chibowski E., Ontiveros-Ortega A., Perea-Caprio R.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002, 16, 1367.
7. Sulman H. L.: *Trans. Inst. Min. Metall.* 1919, 29, 44.
8. Johnson R. E., Dettre R. H.: *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 1744.
9. Neumann A. W., Good R. J.: *J. Coll. Interf. Sci.* 1972, 38, 342.
10. Marmur A.: *Adv. Coll. Interf. Sci.* 1994, 50, 121.
11. Erbil H. Y., McHale G., Rowan S. M., Newton M. I.: *Langmuir* 1999, 15, 7378.
12. Decker E. L., Frank B., Suo Y., Garoff S.: *Coll. Surf.* 1999, A 156, 177.
13. Lam C. N. C., Kim N., Hui D., Kwok D. Y., Hair M. L., Neumann A. W.: *Coll. Surf.* 2001, A 189, 265.
14. Radelczuk H., Hołysz L., Chibowski E.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 2002, 16, 1547.
15. Chibowski E.: *Adv. Coll. Interf. Sci.* 2003, 103, 149.
16. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2004, 49, 94.
17. Żenkiewicz M.: *Int. J. Adhes. Adhes.* 2004, 25, 61.
18. Stabik J.: *Polimery* 2004, 49, 712.
19. Gołębiowski J., Żenkiewicz M.: *Polimery* 2003, 48, 134.

Otrzymano 2 XI 2004 r.