

MARIAN ŻENKIEWICZ

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

## Wpływ dawki promieniowania elektronowego na zwilżalność i swobodną energię powierzchniową folii poli(tereftalanu etylenu)

EFFECT OF ELECTRON RADIATION DOSE ON WETTABILITY AND SURFACE FREE ENERGY OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FILM

**Summary** — Results of investigation of the effect of electron radiation dose (up to 500 kGy), generated in linear high voltage accelerator, on the contact angle and surface free energy of poly(ethylene terephthalate) (PET) film were presented. Water, glycerin, formamide, diiodomethane,  $\alpha$ -bromonaphthalene as well as their two- or three-component systems were used as measurement liquids. Calculations were done according to Owens—Wendt's or van Oss—Chaudhury—Good's methods, using the results of contact angle measurements. Tests of wettability of samples investigated have been also done. It was found that the courses of changes of contact angle, decreasing with an increase in radiation dose, were similar for all measurement liquids used although significant quantitative differences appeared (Fig. 1, Table 4). The largest changes of contact angle values were observed for radiation doses up to 50 kGy. Surface free energy results, obtained by each method or on the basis of the contact angle with liquids from particular measurements systems used in the same method, differed in general in the whole range of doses used (Figs. 2—6, Tables 5—8). For this reason surface free energy can not be treated as absolute measure of thermodynamic state of surface layer of radiation modified PET film. Its values can be compared only in the case when they are determined by the same method and with the same measurement liquids (or standard ones) using.

**Key words:** poly(ethylene terephthalate) film, radiation modification, contact angle, free surface energy, methods of estimation.

Wartość kąta zwilżania odpowiednio dobranych cieczy stanowi podstawę obliczania swobodnej energii powierzchniowej (SEP) polimerów i materiałów polimerowych występujących w stanie stałym. Wartość tej energii jest uznawana za jedną z miar stanu termodynamicznego warstwy wierzchniej (WW) materiałów polimerowych i przyjmowana jako jedno z kryteriów oceny zmian zachodzących w tej warstwie podczas jej modyfikowania [1—3].

W skali przemysłowej materiały polimerowe modyfikuje się przede wszystkim metodą wyładowań koronowych, płomieniową lub z zastosowaniem plazmy niskotemperaturowej w warunkach niskiego ciśnienia i w atmosferze odpowiednio dobranego gazu bądź mieszaniny różnych gazów [4—7]. Celem takiej modyfikacji jest najczęściej zmiana właściwości hydrofobowych na hydrofilowe oraz zwiększenie wartości SEP i tym sa-

mym poprawa właściwości adhezyjnych. Wpływa to korzystnie na jakość procesów drukowania, klejenia i laminowania materiałów polimerowych, z których ważną grupę stanowią folie tworzywowe, powszechnie stosowane jako opakowania [3, 8, 9]. Modyfikowanie WW różnych materiałów stosuje się również w celu zwiększenia adhezji nanoszonych na nie powłok polimerowych [10].

Modyfikowanie polimerów za pomocą promieniowania jonizującego (np. elektronowego) znane jest już od ponad trzydziestu lat, tym niemniej stanowi ono nadal przedmiot licznych badań. Nowe osiągnięcia w konstrukcji akceleratorów elektronów o małej energii powodują, że do modyfikowania folii tworzywowych może być również stosowane promieniowanie elektronowe [11—16]. Wówczas zmianom ulegają także właściwości WW tak modyfikowanych folii, a jednym z ważnych

procesów jest jej utlenianie. Zależy ono w istotny sposób od dawki promieniowania, co potwierdziły nasze wcześniejsze badania [17, 18].

Jednym z efektów utleniania WW zachodzącego podczas radiacyjnego modyfikowania folii tworzywowej jest polepszenie zwilżalności i wzrost SEP. Zjawiska te można badać różnymi metodami, z których najczęściej stosuje się bezpośrednie pomiary kąta zwilżania różnymi cieczami pomiarowymi i obliczanie na tej podstawie wartości SEP metodą Owensa—Wendta (OW) [1, 19, 20]. W ostatnich latach coraz bardziej popularna staje się metoda van Ossa—Chaudhury’ego—Gooda (vOCG), służąca do obliczania wartości SEP na podstawie kąta zwilżania trzech cieczy pomiarowych [21, 22]. Metoda ta jest jednak nadal tematem ożywionych dyskusji, które dotyczą głównie istoty oddziaływań kwasowo-zasadowych w układzie ciecz pomiarowa-badany materiał, właściwości kwasowo-zasadowych cieczy pomiarowych oraz doboru kąta zwilżania, będącego podstawą obliczeń SEP [23—25]. Natomiast w warunkach przemysłowych stosuje się powszechnie metodę cieczy wzorcowych (CW), zwaną też testem zwilżalności [26, 27].

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu promieniowania elektronowego (generowanego w liniowym akceleratorze wysokonapięciowym) na zwilżanie folii poli(tereftalanu etylenu) (PET) wodą, gliceryną, formamidem, dijdometanem i  $\alpha$ -bromonaftalenem oraz przeprowadzenie obliczeń SEP tej folii metodami OW i vOCG, a także porównanie wyników osiągniętych tymi metodami z zastosowaniem różnych zestawów cieczy pomiarowych z wynikami uzyskanymi metodą CW.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Badano folię PET grubości 100  $\mu\text{m}$  z poli(tereftalanu etylenu) typu „Elpet” (firmy Elana PET w Toruniu). Gęstość tego polimeru w temp. 23  $^{\circ}\text{C}$  wynosi ok. 1,4  $\text{g}/\text{cm}^3$ , ciężar cząsteczkowy —  $2,5 \cdot 10^4$ , a stopień krystaliczności — ok. 35 %. Folię wytwarza się metodą wytłaczania i rozciągania w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach; krotność rozciągnięcia w obu kierunkach jest podobna i wynosi ok. 3.

Do pomiarów kąta zwilżania zastosowano następujące cieczy pomiarowe:

— wodę dwukrotnie destylowaną, występującą pod nazwą „*aqua purificata*” (firmy Maggie, Polska);

— glicerynę 99 % (firmy Fluka Chemie GmbH, Szwajcaria);

— formamid 98 % (firmy Sigma-Aldrich GmbH, Niemcy);

— dijdometan 99 % (firmy jw.);

—  $\alpha$ -bromonaftalen 97 % (firmy jw.).

Poszczególne cieczy pomiarowe oznaczono symbolami: W (woda), G (gliceryna), F (formamid), D (dijdome-

tan) i B ( $\alpha$ -bromonaftalen), ich kąty zwilżania — odpowiednio:  $\Theta_W$ ,  $\Theta_G$ ,  $\Theta_F$ ,  $\Theta_D$  oraz  $\Theta_B$ , a zestawy cieczy pomiarowych — symbolami liter oznaczających poszczególne cieczy wchodzące w skład danego zestawu.

Do badań zwilżalności metodą CW zastosowano następujące zestawy cieczy wzorcowych:

— mieszaniny metanolu i wody (w przypadku wartości SEP  $\leq 29 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ),

— mieszaniny monoetylowego eteru glikolu etylenowego i formamidu (w przypadku wartości SEP z przedziału 30—56  $\text{mJ}/\text{m}^2$ ),

— mieszaniny formamidu i wody (w przypadku wartości SEP z przedziału 57—73  $\text{mJ}/\text{m}^2$ ).

### Aparatura

Napromienianie folii przeprowadzono za pomocą liniowego akceleratora elektronów typu LAE 13/9 (ZSRR) w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej. Wartość maksymalna energii przyspieszanych elektronów wynosiła 13 MeV, zakres sterowania tą energią obejmował przedział 5—13 MeV, a średnia moc wiązki elektronów wynosiła 9 kW.

Do pomiarów kąta zwilżania zastosowano goniometr G-11 (firmy Krüss GmbH, Niemcy).

### Metodyka badań

Folie napromieniano w warunkach swobodnego dostępu powietrza, w temperaturze otoczenia (23  $^{\circ}\text{C}$ ), co w przybliżeniu odpowiada warunkom występującym w przemysłowych liniach technologicznych. Aby podczas stosowania dużych dawek uniknąć nadmiernego wzrostu temperatury folii, poszczególne próbki napromieniano wielokrotnie dawkami 25 kGy, których sumy były równe dawkom założonym. Taki sposób napromieniania powodował, że proces ten nie był adiabatyczny, gdyż w kolejnych przerwach między cyklami napromieniania następowała wymiana ciepła między folią a otoczeniem, co zapobiegało nadmiernemu wzrostowi jej temperatury.

T a b e l a 1. Dawki promieniowania pochłoniętego przez próbki oznaczone różnymi symbolami

T a b l e 1. Radiation doses absorbed by the samples marked with various symbols

Symbol próbki	P <sub>0</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	P <sub>5</sub>
Dawka, kGy	0	25	50	100	250	500

Z danej folii wycinano prostokątne próbki o wymiarach 50×42 cm, wkładano je do pojemnika aluminiowego i umieszczano na przenośniku, który poruszał się przez strefę napromieniania z dokładnie regulowaną prędkością. Napromienione różnymi dawkami próbki folii oznaczono symbolami od P<sub>1</sub> do P<sub>5</sub>; symbol P<sub>0</sub> dotyczy próbki nienapromienionej (tabela 1).

Pomiary kąta zwilżania wykonywano po upływie ok. 24 h od chwili napromienienia folii; objętość kropli pomiarowych wynosiła 3 mm<sup>2</sup>. Czas od chwili osadzenia kropli na powierzchni folii wynosił 30–60 sekund. Wykonywano po 12 pomiarów kąta zwilżania, przy czym najmniejszą i największą wartość tego kąta odrzucono, a z pozostałych 10 wartości obliczano średnią arytmetyczną i przyjmowano ją jako wynik badania danej próbki. We wszystkich przypadkach średnie odchylenie standardowe nie przekraczało wartości 3°.

Badania zwilżalności wykonano zgodnie z procedurą opisaną w [26, 27]. Podczas badań temperatura otoczenia wynosiła 23±2 °C, a wilgotność względna powietrza było równa 50±3 %.

Obliczenia SEP przeprowadzono metodami OW i vOCC, zgodnie z procedurą opisaną w [1, 3, 21, 22, 28]. Przyjęte do obliczeń wartości SEP i poszczególnych jej składowych przedstawiono w tabelach 2 i 3 [1, 29].

**T a b e l a 2.** Wartości SEP ( $\gamma_L$ ) cieczy pomiarowych i jej składowych przyjmowane do obliczeń metodą OW

**T a b l e 2.** Measurement liquids' SEP ( $\gamma_L$ ) and the components values accepted for calculations in OW method

Rodzaj cieczy <sup>a)</sup>	Wartości SEP i jej składowych w mJ/m <sup>2*</sup> )		
	$\gamma_L$	$\gamma_L^d$	$\gamma_L^p$
W	72,8	21,8	51,0
G	64,0	37,0	27,0
F	58,0	39,0	19,0
D	50,8	48,5	2,3
B	44,4	44,4	0

<sup>a)</sup> Znaczenie symboli cieczy w tej i w dalszych tabelach — por. tekst.

<sup>\*\*)</sup>  $\gamma_L$  — swobodna energia powierzchniowa cieczy,  $\gamma_L^d$  — składowa dyspersyjna  $\gamma_L$ ,  $\gamma_L^p$  — składowa polarna  $\gamma_L$ .

**T a b e l a 3.** Wartości SEP ( $\gamma_L$ ) cieczy pomiarowych i jej składowych przyjmowane do obliczeń metodą vOCC

**T a b l e 3.** Measurement liquids' SEP ( $\gamma_L$ ) and the components values accepted for calculations in vOCC method

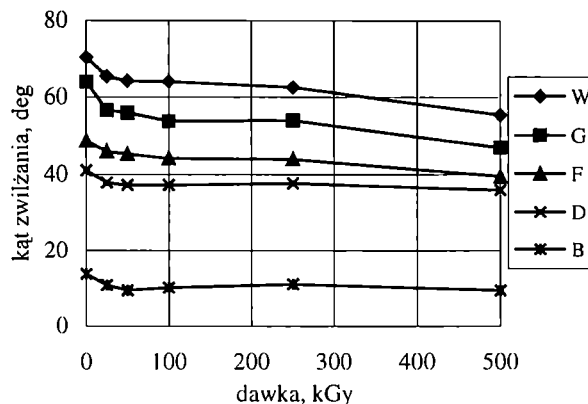
Rodzaj cieczy	Wartości SEP i jej składowych w mJ/m <sup>2*</sup> )				
	$\gamma_L$	$\gamma_L^{LW}$	$\gamma_L^{AB}$	$\gamma_L^+$	$\gamma_L^-$
W	72,8	21,8	51,0	25,5	25,5
G	64,0	34,0	30,0	3,92	57,4
F	58,0	39,0	19,0	2,28	39,6
D	50,8	50,8	0	0	0
B	44,4	44,4	0	0	0

<sup>a)</sup>  $\gamma_L^{LW}$  — składowa  $\gamma_L$  wynikająca z oddziaływań dalekiego zasięgu,  $\gamma_L^{AB}$  — składowa  $\gamma_L$  wynikająca z oddziaływań kwasowo-zasadowych,  $\gamma_L^+$  — składowa  $\gamma_L$  odpowiadająca swobodnej energii powierzchniowej kwasu Lewisa,  $\gamma_L^-$  — składowa  $\gamma_L$  odpowiadająca swobodnej energii powierzchniowej zasady Lewisa.

## WYNIKI BADAŃ

### Kąt zwilżania

Wyniki pomiarów kąta zwilżania folii PET przedstawiono na rys. 1. Zatem, w zakresie dawek do 50 kGy kąt



**Rys. 1.** Zależność kąta zwilżania folii PET różnymi cieczami pomiarowymi od dawki promieniowania elektronowego (symbole cieczy tu i w dalszych rysunkach — por. tekst)

**Fig. 1.** Dependence of contact angle of PET film with various measurement liquids on electron radiation dose (symbols of liquids here and in the next figures — see text)

zwilżania wszystkich cieczy pomiarowych maleje monotonicznie. Natomiast w przedziale dawek większych kąty zwilżania dijdometanem i  $\alpha$ -bromonaftalenem zachowują w przybliżeniu stałą wartość, a kąty zwilżania pozostałymi cieczami nieznacznie maleją. Zakresy zmian tych kątów zależą od rodzaju cieczy pomiarowej i zawiera je tabela 4. Z danych przedstawionych w tabeli 4 oraz na rys. 1 wynika, że zmiany kąta zwilżania ze zmianą dawki promieniowania są podobne w odniesieniu do wszystkich cieczy pomiarowych i zachowana jest zależność

$$\Theta_W > \Theta_G > \Theta_F > \Theta_D > \Theta_B \quad (1)$$

**T a b e l a 4.** Zakresy wywołanych napromienieniem zmian kątów zwilżania poszczególnymi cieczami

**T a b l e 4.** Range of changes of contact angle with particular liquids, caused by radiation

Rodzaj cieczy	Zakres zmian kąta zwilżania ( $\Theta$ w deg)
W	$70,4^\circ \geq \Theta_W \geq 55,5^\circ$
G	$63,9^\circ \geq \Theta_G \geq 47,0^\circ$
F	$48,8^\circ \geq \Theta_F \geq 39,6^\circ$
D	$41,1^\circ \geq \Theta_D \geq 36,1^\circ$
B	$13,7^\circ \geq \Theta_B \geq 9,4^\circ$

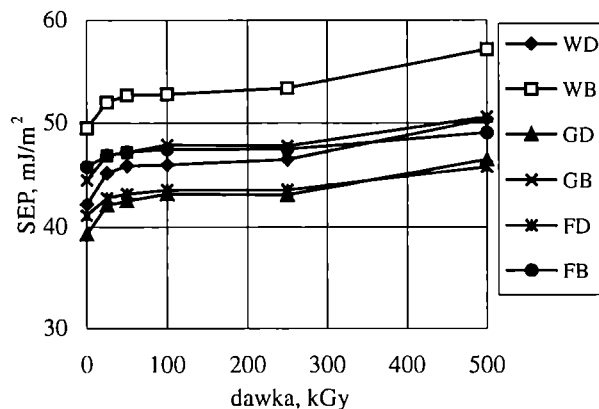
Zakres zmian kąta zwilżania można rozpatrywać w dwóch przedziałach dawek:  $0 \leq D \leq 50$  kGy oraz  $50 < D \leq 500$  kGy. W przedziale pierwszym największy spadek wartości występuje w przypadku kątów  $\Theta_W$  oraz  $\Theta_G$  i wynosi odpowiednio 0,124 oraz 0,158 deg/kGy, podczas gdy spadek wartości pozostałych kątów zwilżania jest w przybliżeniu dwukrotnie mniejszy i wynosi od 0,07 do 0,09 deg/kGy. W przedziale drugim zmiany kąta zwilżania są znacznie mniejsze, sięgając zaledwie ok. 0,019 deg/kGy ( $\Theta_W$ ), 0,02 deg/kGy ( $\Theta_G$ ) lub 0,013 deg/kGy ( $\Theta_F$ ), a wartości kątów  $\Theta_D$  i  $\Theta_B$  prawie nie ulegają zmianie w tym przedziale.

Różnice wartości kąta zwilżania poszczególnymi cieczami w zakresie dawek do 250 kGy są w przybliżeniu stałe i w skrajnych przypadkach ( $\Theta_W$  i  $\Theta_B$ ) wynoszą 57,6—51,5 deg. Różnice między kątem zwilżania cieczami polarnymi i dyspersyjnymi są natomiast mniejsze w przypadku próbki napromienianej dawką 500 kGy.

### Swobodna energia powierzchniowa

Rezultaty obliczeń SEP przedstawiają rys. 2—6. Wynika z nich, że niezależnie od metody obliczeń (OW lub vOCG) oraz niezależnie od rodzaju zestawu cieczy pomiarowych, wraz ze wzrostem dawki promieniowania SEP zwiększa się w podobny sposób w całym zakresie stosowanych dawek. Natomiast zakres zmian tej energii wyraźnie zależy od metody obliczeń oraz od rodzaju zestawu cieczy pomiarowych.

Wyniki obliczeń SEP wykonanych metodą OW przedstawia rys. 2, a zakres zmian wartości tej energii zawiera tabela 5. W celu lepszego zobrazowania wpływu rodzaju poszczególnych zestawów cieczy pomiarowych na obliczone wartości SEP, w tabeli 6 przedstawiono względne zmiany tych wartości (wywołane różnymi dawkami promieniowania) w stosunku do wartości obliczonych na podstawie kątów zwilżania wodą i dijdometanem.



Rys. 2. Zależność obliczanej metodą OW wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) od dawki promieniowania elektronowego

Fig. 2. Dependence of surface free energy (SEP) value of PET film, calculated by OW method, on electron radiation dose

Wspólną cechą wyników przedstawionych w tabeli 6 jest to, że wartości SEP obliczone na podstawie kąta zwilżania zestawami zawierającymi  $\alpha$ -bromonaftalen są większe niż zestawami zawierającymi dijdometan. Różnice tych wartości mieszczą się w przedziałach: 13—17 % (WB i WD), 8—12 % (GB i GD) oraz 6—12 % (FB i FD). Wyniki obliczeń SEP na podstawie kąta zwilżania zestawami GD i FD oraz GB i FB różnią się nieznacznie. Największe wartości SEP występują wówczas

gdy obliczenia są prowadzone na podstawie kąta zwilżania wodą i dijdometanem (zestawem WD, tabela 5).

Tabela 5. Zakresy wywołanych napromienianiem zmian wartości SEP dotyczących różnych zestawów cieczy pomiarowych (metoda OW)

T a b l e 5. Range of SEP values changes, concerning various systems of measurement liquids (OW method), caused by radiation

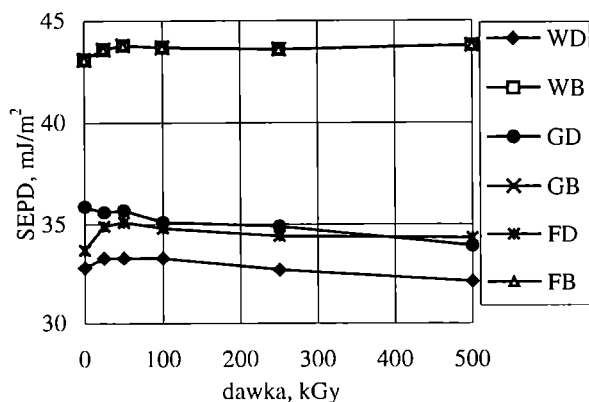
Rodzaj zestawu pomiarowego	Zakres zmian SEP w mJ/m <sup>2</sup>
WD	42,2 ≤ SEP ≤ 50,4
WB	49,5 ≤ SEP ≤ 57,2
GD	39,3 ≤ SEP ≤ 46,5
GB	44,5 ≤ SEP ≤ 50,6
FD	41,1 ≤ SEP ≤ 45,8
FB	45,8 ≤ SEP ≤ 49,1

Tabela 6. Wpływ dawki promieniowania na względne (w stosunku do zestawu WD) zmiany wartości SEP dotyczące różnych zestawów cieczy pomiarowych (metoda OW)

T a b l e 6. Effect of radiation dose on relative changes of SEP values (in comparison with WD system), concerning various systems of measurement liquids (OW method)

Rodzaj zestawu pomiarowego	Dawka promieniowania w kGy					
	0	25	50	100	250	500
WD	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
WB	1,17	1,15	1,15	1,15	1,15	1,13
GD	0,93	0,93	0,93	0,94	0,93	0,92
GB	1,05	1,04	1,03	1,04	1,03	1,00
FD	0,97	0,95	0,94	0,95	0,94	0,91
FB	1,09	1,04	1,03	1,03	1,02	0,97

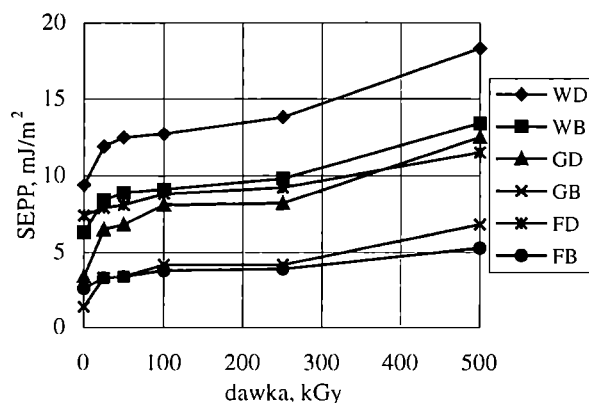
Wpływ składowych dyspersyjnej (SEPD) i polarnej (SEPP) na wartość SEP jest różny w zależności od rodzaju zestawów pomiarowych (rys. 3 i 4). Obliczenia wykonane w przedziale dawek do 50 kGy, na podstawie kąta zwilżania cieczami z zestawów zawierających dijdometan wykazują, że w przypadku zestawów WD i FD występuje niewielki wzrost SEPD, a w przypadku zestawu GD wartość SEPD jest w przybliżeniu stała. Natomiast w całym przedziale dawek od 50 do 500 kGy w każdym z tych przypadków następuje niewielki spadek wartości SEPD (rys. 3), a różnica skrajnych wartości składowej SEPD jest mała, gdyż nie przekracza 3,8 mJ/m<sup>2</sup>. Wartości tej składowej są prawie identyczne w odniesieniu do zestawów GD i FD, a o ok. 2 mJ/m<sup>2</sup> mniejsze w zestawie WD. Z obliczeń wynika również, że jeśli jedną z cieczy pomiarowych jest  $\alpha$ -bromonaftalen to wartości składowej SEPD są dokładnie takie same, niezależnie od rodzaju cieczy polarnej (zestawy WB i FB). Jest to konsekwencją tego, że dla  $\alpha$ -bromonaftalenu przyjmuje się wartość  $\gamma_L^p = 0$  (tabela 2) oraz wynika to również z właściwości metody OW. W przypadku zestawów WB i FB zawierających  $\alpha$ -bromonaftalen wartość SEPD jest w przybliżeniu stała w całym przedziale stosowanych dawek i wynosi ok. 43,7 mJ/m<sup>2</sup>. Jest zatem



Rys. 3. Zależność obliczanej metodą OW wartości składowej dyspersyjnej SEP (SEPD) folii PET od dawki promieniowania elektronowego

Fig. 3. Dependence of dispersion component of SEP (SEPD) value of PET film, calculated by OW method, on electron radiation dose

większa o ponad  $10 \text{ mJ/m}^2$  od SEPD obliczonej na podstawie kąta zwilżania zestawem wody i diiodometanu (WD).



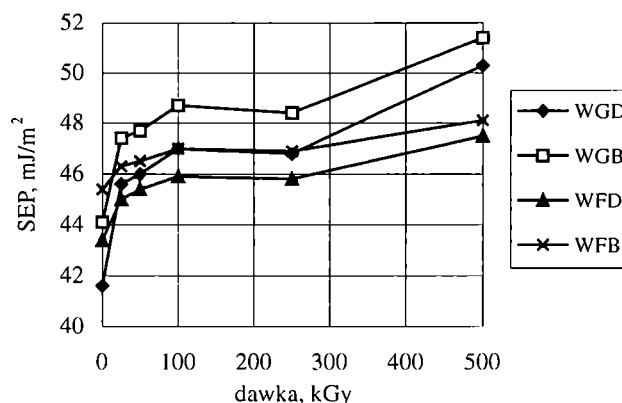
Rys. 4. Zależność obliczanej metodą OW wartości składowej polarnej SEP (SEPP) folii PET od dawki promieniowania elektronowego

Fig. 4. Dependence of polar component of SEP (SEPP) value of PET film, calculated by OW method, on electron radiation dose

Składowa polarna (SEPP) zwiększa się monotonicznie wraz ze wzrostem dawki promieniowania, niezależnie od rodzaju zestawu cieczy pomiarowych (rys. 4). Największy wzrost wartości tej składowej (w całym przedziale dawek) występuje wówczas, gdy obliczenia dotyczą kąta zwilżania zestawami WD i GD; wzrost ten wynosi odpowiednio  $8,9$  i  $9,1 \text{ mJ/m}^2$ . Natomiast najmniejszy przyrost wartości SEPP (zaledwie  $2,7 \text{ mJ/m}^2$ ) następuje wtedy, gdy podstawą obliczeń jest kąt zwilżania cieczami z zestawu FB. Największe wartości SEPP obserwuje się w przypadku, gdy do obliczeń przyjmuje się kąt zwilżania zestawem

WD, a mieszczą się one w zakresie od  $9,4$  (folia nie-napromieniana) do  $18,3 \text{ mJ/m}^2$ .

W badaniach przeprowadzanych metodą vOCG zrezygnowano z tych zestawów kąta zwilżania, które zawierały jednocześnie kąt zwilżania gliceryną i formamidem, gdyż obliczone na tej podstawie wartości SEP były kilkakrotnie większe od obliczonych z kątów zwilżania pozostałymi zestawami pomiarowymi i nieporównywalne z wartościami cytowanymi w literaturze. Potwierdza to kontrowersje związane z wynikami badań uzyskiwanymi tą metodą [23–25], a dokładne wyjaśnienie tego zjawiska wymaga odrębnych analiz. Wyniki obliczeń SEP wykonanych metodą vOCG przedstawia rys. 5, a zakres zmian wartości tej energii zawiera tabela 7. W celu lepszego zilustrowania wpływu rodzaju cieczy pomiarowych na obliczone wartości SEP, w tabeli 8 przedstawiono względne zmiany tych wartości pod wpływem napromieniania różnymi dawkami w stosunku do wartości obliczonych na podstawie kąta zwilżania zestawem WGD.



Rys. 5. Zależność obliczanej metodą vOCG wartości SEP folii PET od dawki promieniowania elektronowego

Fig. 5. Dependence of SEP value of PET film, calculated by vOCG method, on electron radiation dose

Tabela 7. Zakresy wywołanych promieniowaniem zmian wartości SEP dotyczących różnych zestawów pomiarowych (metoda vOCG)

Table 7. Range of SEP values changes, concerning various systems of measurement liquids (vOCG method), caused by radiation

Rodzaj zestawu pomiarowego	Zakres zmian SEP w $\text{mJ/m}^2$
WGD	$41,6 \leq \text{SEP} \leq 50,3$
WGB	$44,1 \leq \text{SEP} \leq 51,4$
WFD	$43,3 \leq \text{SEP} \leq 47,5$
WFB	$45,4 \leq \text{SEP} \leq 48,1$

Z rys. 5 wynika, że wzrost wartości SEP zachodzi w całym zakresie dawek i w odniesieniu do wszystkich zestawów pomiarowych. Najszybszy wzrost tej wartości występuje w przypadku zestawów WGD i WGB w za-

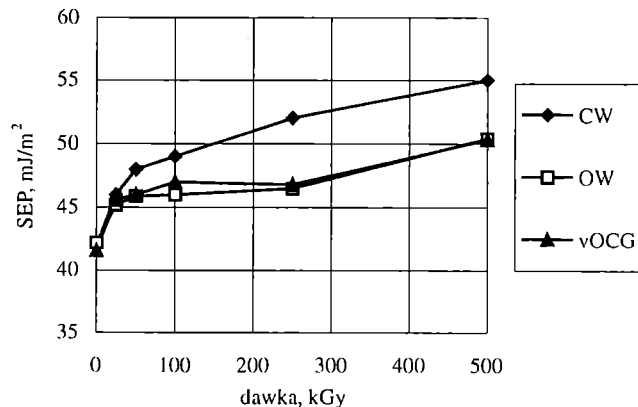
kresie dawek do 25 kGy, kiedy to wynosi on odpowiednio 4,5 i 3,3 mJ/m<sup>2</sup>. Największe wartości SEP folii modyfikowanej obserwuje się wówczas, gdy SEP jest obliczana na podstawie kąta zwilżania zestawem WGB.

Z danych zawartych w tabeli 8 wynika, że większe wartości SEP uzyskuje się przyjmując do obliczeń wartości kąta zwilżania zestawami zawierającymi  $\alpha$ -bromonaftalen (WGB i WFB) niż wtedy gdy podstawą tych obliczeń jest kąt zwilżania zestawami zawierającymi diiodometan (WGD i WFD). Różnice wartości SEP odpowiednich próbek folii PET wynoszą wówczas od 2 do 9 % wartości obliczonej na podstawie kąta zwilżania cieczami z zestawu WGD.

**T a b e l a 8.** Wpływ dawki promieniowania na względne (w stosunku do zestawu WGD) zmiany wartości SEP dotyczące różnych zestawów cieczy pomiarowych (metoda vOCG)

**T a b l e 8.** Effect of radiation dose on relative changes of SEP values (in comparison with WGD system), concerning various systems of measurement liquids (vOCG method)

Rodzaj zestawu pomiarowego	Dawka promieniowania w kGy					
	0	25	50	100	250	500
WGD	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
WGB	1,06	1,04	1,04	1,04	1,03	1,02
WFD	1,04	0,99	0,99	0,98	0,98	0,94
WFB	1,09	1,02	1,01	1,00	1,00	0,96



**Rys. 6.** Zależność określonej metodami OW, vOCG i CW wartości SEP folii PET od dawki promieniowania elektronowego  
**Fig. 6.** Dependence of SEP value of PET film, calculated either by OW, vOCG or CW method, on electron radiation dose

Wartości SEP określone metodą CW zawiera rys. 6. W celu porównania wyników uzyskanych różnymi metodami, rys. 6 obejmuje również wykresy sporządzone na podstawie obliczeń SEP, wykonanych metodami OW i vOCG. Do tych obliczeń przyjęto wartości kąta zwilżania cieczami z najczęściej stosowanych zestawów, tzn. odpowiednio WD i WGD. Z rys. 6 wynika, że wartości SEP określone każdą z zastosowanych metod wzrastają wraz ze wzrostem dawki promieniowania. Wartości te, obliczone metodami OW i vOCG, są niemal równe so-

bie, gdyż różnica między nimi nie przekracza wartości 1 mJ/m<sup>2</sup>. Wartości SEP określone metodą CW są większe od obliczonych pozostałymi metodami, a różnica między nimi dochodzi w skrajnym przypadku (próbka P<sub>4</sub>, dawka 250 kGy) do 5,5 mJ/m<sup>2</sup>, co jednak nie przekracza 12 % wartości SEP obliczonej pozostałymi dwoma metodami.

## WNIOSKI

— Przebiegi zmian kąta zwilżania folii PET, malejącego pod wpływem promieniowania elektronowego, są podobne w przypadku wszystkich zastosowanych cieczy pomiarowych, aczkolwiek występują między nimi różnice ilościowe. Największe zmiany wartości tego kąta występują w przedziale dawek do 50 kGy.

— Wartość SEP folii PET modyfikowanej za pomocą promieniowania elektronowego wzrasta monotonicznie wraz ze wzrostem dawki promieniowania. Energia ta zależy zarówno od metody jej określania, jak i od rodzaju stosowanych cieczy pomiarowych. Wyniki badań wykonanych różnymi metodami (OW, vOCG lub CW), w tym także obliczeń przeprowadzonych każdą z dwóch metod (OW lub vOCG) na podstawie wartości kąta zwilżania różnymi zestawami pomiarowymi, różnią się na ogół w całym zakresie stosowanych dawek.

— Cechą charakterystyczną wyników obliczeń SEP prowadzonych metodą OW jest to, że składowe SEPD i SEPP wpływają w różny sposób na wzrost wartości SEP folii PET. Dominujące znaczenie ma tu składowa polarna, zwłaszcza w przypadku wyników obliczeń prowadzonych na podstawie kąta zwilżania zestawami zawierającymi wodę, tzn. zestawami WD i WB.

— Różnice wyników obliczeń SEP próbek folii PET niemodyfikowanych i modyfikowanych takimi samymi dawkami, a wykonanych metodą OW na podstawie pomiarów kąta zwilżania różnymi zestawami pomiarowymi, różnią się dość znacznie — od 8,4 do 11,4 mJ/m<sup>2</sup>. W przypadku metody vOCG różnice te są w przybliżeniu trzykrotnie mniejsze, gdyż zawierają się w przedziale 2,3—3,9 mJ/m<sup>2</sup>. Natomiast wyniki obliczeń przeprowadzonych tą metodą na podstawie kąta zwilżania zestawami zawierającymi jednocześnie glicerynę i formamid (GFD i GFB) wymagają jeszcze dalszych analiz teoretycznych i weryfikacji doświadczalnych ze względu na bardzo duże rozbieżności w porównaniu z danymi uzyskanymi z zastosowaniem pozostałych zestawów.

— Różnice w wynikach obliczeń SEP wykonanych metodą OW i metodą vOCG na podstawie kąta zwilżania, odpowiednio, zestawem WD i zestawem WGD są nieistotne.

— Ogólnie biorąc, należy przyjąć, że wartości SEP mogą być porównywane jedynie wówczas, gdy są określone taką samą metodą i przy użyciu tych samych cieczy pomiarowych w metodach OW i vOCG lub tych samych cieczy wzorcowych w metodzie CW.

— Przedstawione wyniki badań wskazują na fakt, że wartość SEP określana omawianymi metodami nie może być przyjmowana jako wielkość fizyczna w pełni obiektywnie charakteryzująca stan termodynamiczny WW folii PET modyfikowanej promieniowaniem elektronowym. Wartość swobodnej energii powierzchniowej zależy bowiem nie tylko od oddziaływań międzycząsteczkowych pochodzących z kilku zewnętrznych warstw atomowych materiału folii, ale także od oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w cieczach pomiarowych oraz od metody wykonywania pomiarów.

Praca była finansowana przez Komitet Badań Naukowych w ramach grantu nr 7 T08E 052 20.

#### LITERATURA

1. Kaelble D.: „Physical Chemistry of Adhesion”, Wiley, Nowy Jork 1971.
2. Atkins P. W.: „Physical Chemistry”, Freeman, Nowy Jork 1998.
3. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
4. Carley J. F., Kitze P. T.: *Polym. Eng.* 1978, **18**, 326.
5. Cornell L. D.: *Kunststoffe* 1986, **76**, 671.
6. Inagaki N.: „Plasma Surface Modification and Plasma Polymerisation”, Technomic, Lancaster 1996.
7. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2000, **45**, 81.
8. Markgraf D. A.: *Tappi J.* 1985, **68**, 74.
9. Praca zbiorowa: „Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Application” (red. Mittal K. L., Lee K.-W.), VSP, Utrecht 1997.
10. Praca zbiorowa: „Adhesion Aspects of Polymeric Coating” (red. Mittal K. L.), t. 2., VSP, Utrecht 2003.
11. Praca zbiorowa: „Radiation Processing of Polymers” (red. Singh A., Silverman J.), Hanser, Monachium 1992.
12. Singh A.: *Radiat. Phys. Chem.* 1999, **56**, 375.
13. Korenev S.: „Compact Electron Accelerators for Radiation Technologies”, Proceedings of the 2001 Particle Accelerator Conference in Chicago, str. 2509, Chicago 2001.
14. Läuppi U. V.: „EZCure: Ein kostengünstiger Elektrentrockner”, ESI-ESH Seminar 30 marca 2000 r., Bielefeld.
15. Rangwalla I., Sanders R.: *Ink World* 2000, April, 31.
16. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2003, **48**, 653.
17. Żenkiewicz M., Rauchfleisz M., Czupryńska J.: *Polimery* 2003, **48**, 343.
18. Żenkiewicz M., Rauchfleisz M., Czupryńska J.: *Radiat. Phys. Chem.* 2003, **68**, 799.
19. Owens D. K., Wendt R. C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1969, **13**, 1792.
20. Kaelble D. H.: *J. Adhesion* 1970, **2**, 66.
21. van Oss C. J., Good R. J., Chaudhury M. K.: *J. Colloid Interface Sci.* 1986, **111**, 378.
22. van Oss C. J., Chaudhury M. K., Good R. J.: *Chem. Rev.* 1988, **88**, 927.
23. Lee L. H.: *J. Adhesion* 1997, **63**, 187.
24. Della Volpe C., Siboni S.: *J. Colloid Interface Sci.* 1997, **195**, 121.
25. Della Volpe C., Maniglio D., Siboni S.: w pracy zbiorowej: „Contact Angle, Wettability and Adhesion” (red. Mittal K. L.), t. 2., str. 45—71, VSP, Utrecht 2002.
26. Norma ASTM D2578.
27. Norma ISO 8296.
28. Żenkiewicz M.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 2001, **15**, 1769.
29. Good R. J., Hawa A. K.: *J. Adhesion* 1997, **63**, 5.

Otrzymano 1 VIII 2003 r.