

DARIUSZ BIELIŃSKI, PIOTR GŁĄB,  
LUDOMIR ŚLUSARSKI

Politechnika Łódzka, Instytut Polimerów  
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź  
e-mail: dbielin@ck-sg.p.lodz.pl

## Zastosowanie metody FT-IR i pomiaru twardości metodą nanoindentacji do badania przebiegu fotosieciowania żywicy poliestrowej<sup>\*)</sup>

FT-IR ATR SPECTRA AND NANOHARDNESS MEASUREMENTS AS USED TO FOLLOW THE PROGRESS IN PHOTOCURING OF POLYESTER RESINS

**Summary** — Photocuring of a polyester resin layer 1.0—3.5  $\mu\text{m}$  thick was followed in terms of FT-IR ATR spectroscopy and nanoindentation measurements. The hardness of the coating was reaffirmed to be related to exposure time (Fig. 3). FT-IR spectra showed the photocuring of the resin to follow the mechanism involving copolymerization of an oligoester with styrene (Fig. 4). FT-IR data were found to be well correlated ( $R^2 > 0.95$ ) with nanoindentation data (Fig. 5). The curing degree disclosed a surface gradient (Fig. 3a), impossible to detect by conventional hardness measurements. This gradient continued to be maintained in the course of the curing reaction, a fact of possible consequence for polymer coating durability. By being focused on surface layer features, the nanoindentation technique provides valuable data that so far were underestimated by polymer technology.

**Key words:** polyester resins, surface layer, nanohardness (nanoindentation) measurements, photocuring, FT-IR ATR spectra.

Powszechne stosowanie polimerów jako materiałów konstrukcyjnych i powłokowych jest uwarunkowane takimi cechami jak korzystny stosunek wytrzymałości do gęstości, łatwość nadawania dowolnych kształtów oraz odporność na czynniki atmosferyczne i środowiska chemiczne. Jednak te kierunki wykorzystania polimerów często podlegają pewnym ograniczeniom ze względu na ich niezbyt dużą twardość, z czym wiąże się mała odporność na zarysowanie oraz podatność na płynięcie pod obciążeniem. Aby zwiększyć twardość i wyeliminować płynięcie, polimery poddaje się sieciowaniu, które nadaje im odpowiednie właściwości mechaniczne.

### SIECIOWANIE ŻYWIC POLIESTROWYCH

Żywice poliestrowe stanowią doskonały przykład polimerów wymagających usieciowania w celu nadania im odpowiednich właściwości użytkowych [1]. Sieciowanie żywic poliestrowych można wykonywać zgodnie z jednym z następujących sposobów:

— chemicznie „na zimno” (nadtlenek + aktywator) — wytwarzanie powłok, odlewów (efekt perłowy), laminatów, szpachlówek i kitów;

— chemicznie „na gorąco” (inicjowany termicznie rozpad nadtlenku) — tłoczywa do wytwarzania detali odpornych na podwyższoną temperaturę i działanie typowych rozpuszczalników organicznych;

— fotochemicznie (światło UV/VIS + odpowiedni fotoinicjator) — wytwarzanie powłok;

— użycie promieniowania o dużej energii (np.  $\gamma^{60}\text{Co}$ ) — wyroby specjalne.

Każdy z tych sposobów umożliwia uzyskanie usieciowanego wyrobu z żywicy poliestrowej o założonej budowie chemicznej i odpowiednich właściwościach fizycznych. W literaturze przedmiotu zwłaszcza dużo uwagi poświęcono reakcjom fotosieciowania żywic poliestrowych (PES) [2—4]. Fotosieciowanie może zachodzić według mechanizmu rodnikowego lub kationowego. Fotosieciowanie kationowe jest jeszcze rzadko wykorzystywane w skali przemysłowej, lecz budzi duże zainteresowanie badaczy ze względu na selektywność zachodzących reakcji. Możliwość stosowania tego sposobu jak również klasyfikacja fotoinicjatorów kationowych były opisane przez Prota i Karpińskiego już w la-

<sup>\*)</sup> Komunikat wygłoszony podczas Zjazdu Naukowego PTChem i SITPChem w Łodzi, 10—15 września 2000 r.

tach 80. [2]. Fotosieciovanie rodnikowe znalazło szersze zastosowanie praktyczne ze względu na niższy koszt fotoinicjatorów rodnikowych oraz ich duże zróżnicowanie, umożliwiające dobranie układu sieciującego do warunków technologicznych danego procesu.

Do badania przebiegu sieciowania nienasyconych żywic poliestrowych od wielu lat wykorzystuje się spektroskopię IR [5—11]. Opublikowane wyniki badań dotyczą w większości przypadków masy materiału lub jego warstw przypowierzchniowych (gdy stosuje się typowe kryształy wykonane z ZnSe lub KRS-5, to głębokość penetracji wiązki IR np. w przedziale liczb falowych 690—800  $\text{cm}^{-1}$ , czemu poświęcono najwięcej uwagi w niniejszym artykule, wynosi od kilkunastu do kilkudziesięciu  $\mu\text{m}$ ).

Właściwości eksploatacyjne powłok wykonanych z żywicy poliestrowej zależą od stopnia jej usieciowania, który zwykle się określać pośrednio na podstawie pomiaru twardości.

#### POMIAR TWARDOŚCI POLIMERÓW

Celem naszych badań stanowiących przedmiot niniejszej publikacji było przedstawienie możliwości nowej techniki doświadczalnej — nanoindentacji, która umożliwia określenie zmian właściwości mechanicznych zachodzących w warstwie wierzchniej materiału na głębokości  $< 3 \mu\text{m}$ . Jak ważną sprawą z eksploatacyjnego punktu widzenia jest gradient twardości warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych nie trzeba chyba nikogo przekonywać. Z tego też powodu znaczną część artykułu postanowiliśmy poświęcić opisowi nowej metody i aparatury badawczej, prezentując ją na tle konwencjonalnych metod badania twardości polimerów.

Twardość polimerów konstrukcyjnych oznacza się jedną z kilku metod polegających, ogólnie biorąc, na pomiarze głębokości albo pola powierzchni odcisku kulki lub stożka, zagłębionego w powierzchnię badanego materiału. Klasyfikację wspomnianych metod, wraz z ich krótkim opisem można znaleźć w pracy Broniewskiego i współautorów [12]. Metody te polegają bądź na zagłębieniu penetratora kulistego — metoda Brinella (pomiar głębokości odcisku pod obciążeniem) i metoda Rockwella (pomiar średnicy odcisku po odciążeniu), bądź też na zagłębieniu penetratora stożkowego — metoda Shore'a (pomiar siły potrzebnej do zagłębienia igły penetratora na daną głębokość).

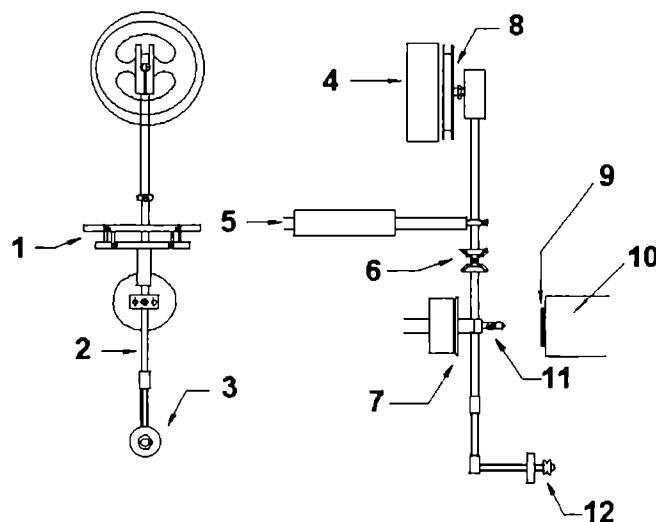
Pomiary wartości zagłębienia obciążonego penetratora (kulka, stożek) uwzględniają odkształcenia polimeru o charakterze zarówno plastycznym, jak i sprężystym, natomiast pomiary pola powierzchni odcisku — dokonywane po odciążeniu — uwzględniają jedynie jego odkształcenia plastyczne. Te konwencjonalne metody badań umożliwiają oznaczanie twardości materiału „w masie”, niekiedy jednak istotne znaczenie (np. w przypadku powłok) ma pomiar twardości warstwy wierzchniej

lub powierzchniowego gradientu twardości, czego techniki te nie umożliwiają.

Brakuje więc znormalizowanej metody pomiaru twardości, która uwzględniałaby specyficzny charakter powierzchni, jej odmienną od wnętrza materiału strukturę i właściwości (w tym mechaniczne) [13]. W cienkiej warstwie wierzchniej mogą powstawać silne naprężenia wewnętrzne generujące mikropęknięcia, inicjujące zużycie cieerne albo stanowiące miejsca podatne na atak ozonu. Nie ma również jednolitej metodyki dotyczącej pomiaru właściwości mechanicznych (głównie twardości) cienkich powłok [14—16]. W celu wyeliminowania wpływu podłoża na twardość powłoki należy kierować się zasadą, że głębokość penetracji, której dotyczy pomiar, nie powinna przekraczać 10—15% grubości powłoki.

#### NANOINDENTACJA

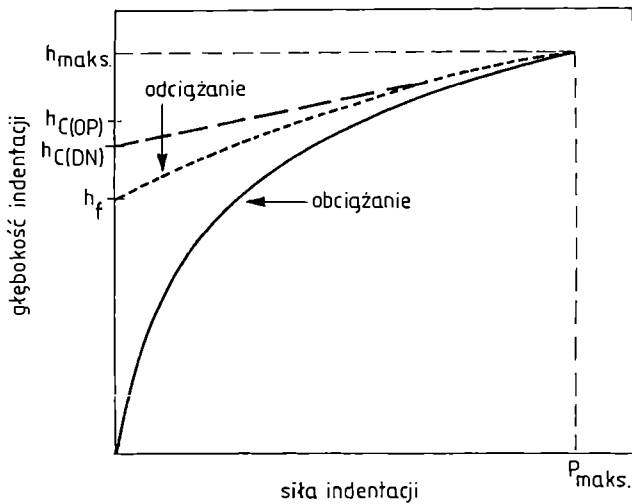
Pomiaru twardości warstwy wierzchniej materiału polimerowego oraz zmian twardości jego warstwy wierzchniej wraz ze wzrostem odległości od powierzchni można dokonać posługując się nową metodą doświadczalną, noszącą nazwę nanoindentacji [17]. Metoda ta umożliwia zbadanie właściwości mechanicznych (twardość, moduł Younga, energia i charakter od-



Rys. 1. Schemat budowy aparatu „NanoTest 600” (MicroMaterials Ltd., W. Brytania): 1 — sprężyny, 2 — wahadło, 3 — przeciwaga, 4 — magnes stały, 5 — ogranicznik obrotu, 6 — oś obrotu (beztarciowego), 7 — okładki kondensatora, 8 — uzwojenia cewki elektromagnesu, 9 — badany materiał, 10 — uchwyt próbki (stolik), 11 — penetrator (igła Berkovitcha), 12 — miejsce kalibracji siły

Fig. 1. The NanoTest 600 (MicroMaterials Ltd., UK) instrument: 1 — springs, 2 — pendulum, 3 — counterweight, 4 — magnet, 5 — rotation stop, 6 — axis of (frictionless) rotation, 7 — capacitor plates, 8 — electromagnets coil windings, 9 — specimen, 10 — specimen holder (table), 11 — indenter (Berkovitch), 12 — force calibration point

kształcenia) warstwy wierzchniej na głębokości do kilku  $\mu\text{m}$ . Schemat aparatu „NanoTest 600” firmy Micro-Materials Ltd. (Wielka Brytania) służącego do prowadzenia takich pomiarów ilustruje rys. 1 [17]. Po wykonaniu serii pomiarów quasistatycznych (szybkość przyrostu siły przykładanej do igły penetratora  $dP/dt = 0,05\text{—}0,50\text{ mN/s}$ ) na różnej głębokości  $h$  (pod wpływem różnego obciążenia igły penetratora  $P$ ) można wyznaczyć gradient twardości materiału, bezpośrednio związany ze stopniem jego usieciowania. Obliczeń twardości ( $H$ ) można dokonać posługując się metodyką opisaną przez Oliviera i Pharra [18] (zalecaną m.in. w odniesieniu do materiałów konstrukcyjnych) bądź Doernera i Nixa [19]. Histerezę indentacji ilustruje rys. 2.



Rys. 2. Histereza indentacji (wykres uzyskany w wyniku pomiarów):  $h_{maks}$  — maksymalna głębokość indentacji;  $h_{C(OP)}$ ,  $h_{C(DN)}$  — całkowita głębokość indentacji, odpowiednio wg Olivera i Pharra oraz wg Doernera i Nixa;  $h_f$  — głębokość odkształcenia trwałego

Fig. 2. Experimental indentation hysteresis plot:  $h_{max}$  — maximum indentation depth,  $h_{C(OP)}$ ,  $h_{C(DN)}$  — total indentation depths according to Olivier & Pharr and Doerner & Nix, resp.,  $h_f$  — plastic deformation

Na podstawie przebiegu krzywej odciążania można wg równań (1)—(5) obliczyć twardość

$$h_c = h_{maks} - \varepsilon(C \cdot P_{maks}) \quad (1)$$

gdzie:  $h_c$  — całkowita głębokość indentacji,  $C$  — stała sprężystości wahadła,  $\varepsilon$  — stała wynikająca z charakterystyki geometrycznej indentera (igła Berkovitcha,  $\varepsilon = 0,75$ ),  $P_{maks}$  — maksymalna siła indentacji,  $h_{maks}$  — maksymalna głębokość indentacji.

Pole powierzchni odcisku rzeczywistego  $A$  jest funkcją  $h_c$ :

$$A = f(h_c) \quad (2)$$

Twardość na danej głębokości indentacji  $h$  oblicza się wg klasycznej definicji:

$$H = \frac{P}{A} \quad (3)$$

gdzie:  $H$  — twardość,  $P$  — siła indentacji.

Przebieg siły odciążania wg Olivera i Pharra [18] można przedstawić równaniem potęgowym:

$$P = a \cdot (h - h_f)^m \quad (4)$$

gdzie:  $h$  — głębokość indentacji,  $h_f$  — głębokość odkształcenia trwałego,  $a$  oraz  $m$  — stałe.

Natomiast według Doernera i Nixa [19]

$$P = b \cdot h \quad (5)$$

gdzie:  $b$  — stała.

Badania opisane w niniejszym artykule stanowiły część międzynarodowego projektu trybologicznego COST 516/CAST/LFC/PL1, mającego na celu opracowanie kompozycji powłok o małej cierności, nanoszonych na gotowe wyroby gumowe. Pomysł zastosowania zaszczerpionej chemicznie na powierzchni gumy usieciowanej żywicy poliestrowej jako matrycy powłoki wypełnionej smarem stałym powstał z myślą o zmniejszeniu współczynnika tarcia i zużycia ciernego elementów gumowych pracujących w warunkach tarcia suchego. Sieciowanie fotochemiczne cienkiej warstwy żywicy (grubość dziesiątych części mm) pokrywającej modyfikowaną powierzchnię odbywało się poprzez raster o zdefiniowanej charakterystyce geometrycznej. Miało to na celu utworzenie na powierzchni materiału elastycznego sztywnych domen zakotwiczonej fizykochemicznie w jego warstwie wierzchniej. Nieciągła morfologia powłoki pozwoliła na ograniczenie rzeczywistej powierzchni kontaktu ciernego, co wraz z jednoczesnym zmniejszeniem adhezji spowodowało zmniejszenie współczynnika tarcia gumy pracującej w skojarzeniu ze stalą. Silne powiązanie żywicy poliestrowej z powierzchnią gumy zapewniło jednocześnie dużą trwałość uzyskanej tym sposobem modyfikacji [20].

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiał

Do badań użyto żywicy poliestrowej „Polimal 109” (Z. Chem. Nowa Sarzyna, Polska) z dodatkiem 1% mas. izobutyloвого eteru benzoiny (Aldrich Cat. No. 19,578—2) jako fotoinicjatora. Ilość fotoinicjatora została dobrana tak, aby czas potrzebny do całkowitego usieciowania światłem lampy halogenowej (75W) zawierał się w przedziale od 20 do 60 min. Dobierając rodzaj fotoinicjatora braliśmy pod uwagę względy analityczne (pasma absorpcji w podczerwieni fotoinicjatora i produktów jego rozpadu nie powinny się pokrywać z pasmami absorpcji pochodzącymi od żywicy poliestrowej). Postanowiliśmy więc zastosować wymieniony już fotoinicjator (będący właściwie fotoinicjatorem UV), który powodował powolne sieciowanie żywicy pod

wpływem światła widzialnego. Przebieg reakcji fotosieciovania został wcześniej opisany przez V. Čermáka i J. Mleziwę [21].

Fotosieciovanie wylanych na płytke szklaną powłok z żywicy poliestrowej „Polimal 109” grubości ok. 0,1–0,2 mm następowało w ciągu 5–30 min pod wpływem światła lampy halogenowej (75 W/380–460 nm). Odległość źródła światła od powierzchni żywicy wynosiła 50 lub 100 mm. Nie powodowało to nadmiernego nagrzewania się materiału, nawet w warunkach tej mniejszej odległości powierzchni od źródła. Temperatura powłoki podnosiła się wyraźnie dopiero po upływie ok. 15 min od chwili włączenia lampy. Podczas naświetlania nie zaobserwowano żadnych oznak degradacji materiału powłoki.

## Metody badań

### Nanoindentacja

Pomiary twardości w nanoskali wykonano przy użyciu aparatu „NanoTest 600” (MicroMaterials Ltd., Wielka Brytania), wyposażonego w penetrator o charakterystyce geometrycznej igły Berkovitcha (piramida diamentowa o podstawie trójkąta równobocznego i kącie przestrzennym  $136^\circ$ ). Twardość obliczano w sposób zaproponowany przez Olivera i Pharra [18]. Warunki doświadczalne były następujące:  $dP/dt = 0,1$  mN/s,  $g$  (głębokość indentacji) = 1000–3500 nm, temp. =  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Uzyskane wyniki twardości były o rząd wartości większe od danych literaturowych, odnoszących się do żywicy „Polimal 109” utwardzonej zalecanym do niej układem [22].

Naszym zdaniem jest to nie tylko skutek sposobu przygotowania próbki, ale przede wszystkim kwestia instrumentalna (charakterystyka geometryczna końcówki igły penetratora). Nad doskonaleniem metodyki pomiarowej będziemy jeszcze pracować.

### Spektroskopia w podczerwieni (FT-IR)

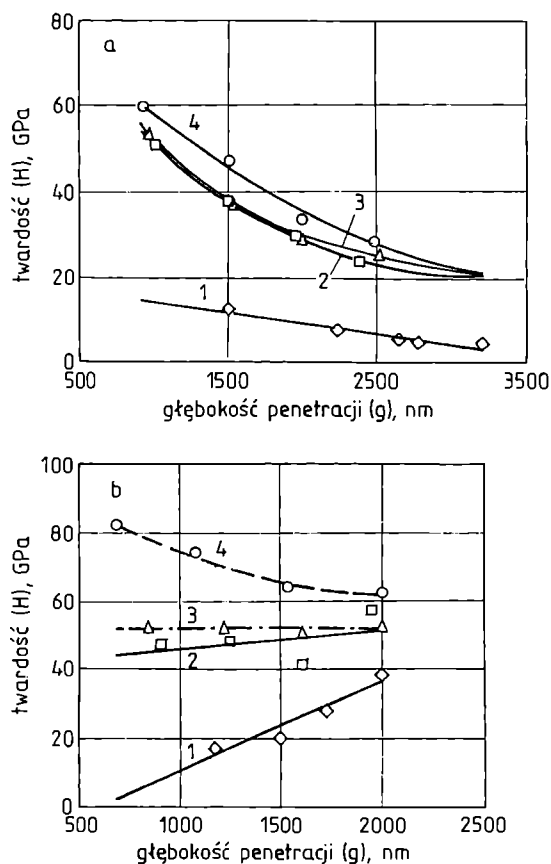
Widma IR warstwy wierzchniej badanych powłok uzyskiwano przy użyciu spektrometru „FT-IR Bio-Rad 175C” (Niemcy) w zakresie liczb falowych  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ . Aparat był zaopatrzony w przystawkę mikroskopową „SPLIT-Pea” (Harrick Co., USA, wyposażoną w kryształ Si). Głębokość penetracji wiązki IR w interesującym nas ze względów analitycznych zakresie widma, tj.  $690\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ , obliczona wg Harricka [23] wynosiła ok.  $1,5\text{--}3,0\text{ }\mu\text{m}$ , była więc porównywalna z zakresem pomiarowym głębokości, w którym dokonywano pomiarów nanotwardości. Zmiany wartości absorbancji poszczególnych pasm w widmach FT-IR zostały skorelowane z wynikami badań twardości warstwy wierzchniej. Pragniemy podkreślić, że nie była naszym celem szczegółowa interpretacja zmian zachodzących w widmach FT-IR żywicy poliestrowej w wyniku jej naświetlania. Wyczerpujące informacje na temat zastosowania spektroskopii w podczerwieni do badania postę-

pu sieciowania żywicy PES znajdzie Czytelnik w literaturze przedmiotu z ostatnich lat, np. [9–11].

## WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

### Nanoindentacja

Wyniki nanoindentacji powłok „Polimal 109” poddanych fotosieciovaniu zestawiono na rys. 3. Zgodnie z oczekiwaniami, w miarę przedłużania czasu działania światła na żywicę twardość powłoki wzrasta. Widać też wyraźny powierzchniowy gradient usieciovania. Na możliwość występowania inhibicji tlenowej bądź degradacji termicznej wskazują natomiast wyniki serii pomiarów dotyczących powłok naświetlanych z dwukrotnie mniejszej odległości (czterokrotny wzrost intensywności



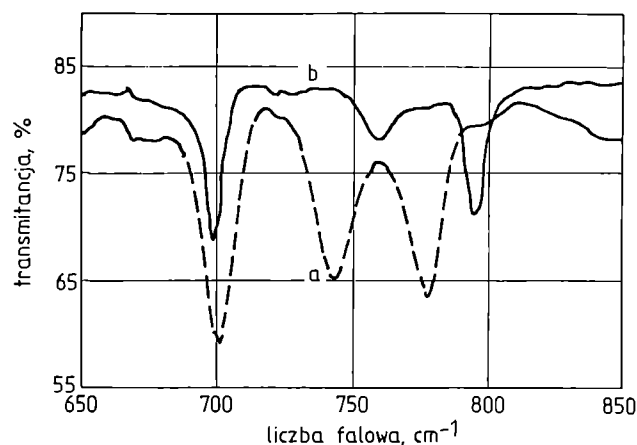
Rys. 3. Zależność twardości fotosieciovanej żywicy poliestrowej od głębokości penetracji i od czasu naświetlania; odległość od źródła światła: a) 100 mm, b) 50 mm (warunki doświadczalne:  $dP/dt = 0,1$  mN/s;  $g = 1000\text{--}3500$  nm; temp.  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Czas naświetlania: 1 — 5 min, 2 — 10 min, 3 — 15 min, 4 — 30 min

Fig. 3. The hardness of photocured polyester resin in relation to penetration depth and exposure time; distance from light source: (a) 100 mm, (b) 50 mm (experimental conditions:  $dP/dt = 0.1$  mN/s; penetration depth  $g = 1000\text{--}3500$  nm, temperature,  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ); time of exposure: 1 — 5 min, 2 — 10 min, 3 — 15 min, 4 — 30 min

promieniowania, rys. 3b). Większa, ogólnie biorąc, twardość tych powłok jest prawdopodobnie wynikiem ich termicznego dotwardzenia, które może zachodzić w warunkach dłuższych czasów naświetlania. W warunkach krótszych, nie przekraczających 10 min czasów powłoka ma wyraźnie mniejszą twardość na powierzchni niż w głębszych warstwach. Interesujące jest to, iż powstały początkowo gradient twardości nie zanika wraz z przedłużaniem czasu naświetlania, co może wskazywać na niejednorodność usieciowania wyrobów wykonanych tą metodą (twardość powierzchni różni się od twardości masy materiału). Gradient właściwości mechanicznych, niemożliwy do scharakteryzowania konwencjonalnymi metodami pomiaru twardości, może mieć daleko idące konsekwencje z punktu widzenia trwałości naniesionych na wyroby z materiałów polimerowych i wykonanych z nich powłok.

### Spektroskopia w podczerwieni (FT-IR)

Widma FT-IR warstwy wierzchniej żywicy poliestrowej poddanej fotosieciowaniu, wykazują istotne zmiany jakościowe i ilościowe w zakresie liczb falowych  $690\text{--}850\text{ cm}^{-1}$  w porównaniu z materiałem niesieciowanym. Zmiany w widmie żywicy PES niesieciowanej i poddanej naświetlaniu w ciągu 30 min ilustruje rys. 4.



Rys. 4. Porównanie widm żywicy poliestrowej niesieciowanej (a) i poddanej fotosieciowaniu w ciągu 30 min (b)

Fig. 4. IR spectra of: (a) uncured, (b) photocured (30 min) polyester resin

Zgodnie z literaturą [5, 9—11, 24—26] można je przypisać następująco:

—  $696$  i  $776\text{ cm}^{-1}$ : drgania monopodstawionego pierścienia aromatycznego w styrenie.

W literaturze można znaleźć doniesienia mówiące o obecności pasma absorpcji IR przy  $696\text{ cm}^{-1}$  również w widmie oligoestru [5], autor nie potrafi jednak wyjaśnić jego pochodzenia. Istnieje podejrzenie, że na intensywność tego pasma wpływ wywierają obydwa składniki żywicy.

—  $743\text{ cm}^{-1}$ : drgania dwupodstawionego pierścienia aromatycznego, odnoszące się do pozostałości bezwodnika ftalowego znajdującego się w makrocząsteczkach poliestru.

—  $758\text{ cm}^{-1}$ : pasmo absorpcji pochodzące od polistyrenu, obecne w widmie IR żywicy PES.

—  $772\text{ cm}^{-1}$  pasmo absorpcji drgań  $\text{C}=\text{C}$  od nienasyconych kwasów alifatycznych w nienasyconych żywicach PES zanikające w wyniku homopolimeryzacji [26].

—  $795\text{ cm}^{-1}$ : drgania dwupodstawionego wiązania podwójnego w pierścieniu aromatycznym styrenu.

Jednakże interpretacja pasm absorpcji promieniowania IR występujących przy  $743$  i  $772\text{ cm}^{-1}$  nie jest jednoznaczna i bywa przypisywana również drganiom trójpodstawionego pierścienia aromatycznego w styrenie [24].

Z przytoczonej analizy wynika, że w badanym przez nas zakresie widma IR ( $690\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ ) od nienasyconego poliestru pochodzą najprawdopodobniej dwa pasma absorpcji, przy  $743\text{ cm}^{-1}$  i  $772\text{ cm}^{-1}$ , które podobnie jak pasmo absorpcji pochodzące od monopodstawionego pierścienia aromatycznego w styrenie przy  $776\text{ cm}^{-1}$  zanikają w wyniku naświetlania światłem widzialnym. Wartość absorpcji pasma przy  $696\text{ cm}^{-1}$  ulega niewielkim zmianom w wyniku utwardzania żywicy, dlatego, za Imai [5], zdecydowaliśmy, aby użyć go jako standardu wewnętrznego w analizie postępu sieciowania. Zmiany absorpcji IR wyżej wymienionych pasm w widmie żywicy PES można zinterpretować jako wynik homopolimeryzacji poliestru (zmniejszenie intensywności pasm przy  $743$  i  $776\text{ cm}^{-1}$ ) oraz jego kopolimeryzacji ze styrenem (zanik pasma absorpcji przy  $776\text{ cm}^{-1}$ ). Zanikowi pasm absorpcji towarzyszy pojawienie się i wzrost intensywności pasm przy  $758$  i  $795\text{ cm}^{-1}$ , co odzwierciedla tworzenie się mostków polistyrenowych, łączących makrocząsteczki poliestru.

Zmiana intensywności analizowanych pasm absorpcji w widmach FT-IR nie jest spowodowana zmianą składu chemicznego warstwy wierzchniej. Świadczy o tym niezmienny stosunek (nawet po czasie naświetlania wynoszącym 30 min) wartości absorpcji grupy karbonylowej przy  $1745\text{ cm}^{-1}$  bądź estrowej przy  $1258\text{ cm}^{-1}$  pochodzących z poliestru do wartości absorpcji, odpowiednio przy  $1600\text{ cm}^{-1}$  i przy  $911\text{ cm}^{-1}$ , charakterystycznych dla polistyrenu. Zawartość w badanej żywicy wolnego styrenu, który mógłby odparować w wyniku wzrostu temperatury, jest niewielka, o czym świadczy mała intensywność pasm absorpcji przy  $911$  i  $1494\text{ cm}^{-1}$  [10, 27]. Zdajemy sobie jednak sprawę z pewnego błędu, jakim obarczone jest porównywanie intensywności pasm absorpcji odpowiadających szerokiemu zakresowi liczby falowej. Wynika to z faktu, że pasma wyraźnie różniące się liczbą falową niosą informacje pochodzące z różnej głębokości materiału. W rozpatrywanych tu widmach IR brakuje jednak charakterystycznych pasm absorpcji o bardzo zbliżonej liczbie falowej.

W widmach IR nie pojawiają się dodatkowe pasma absorpcji związane z utlenianiem żywicy, które

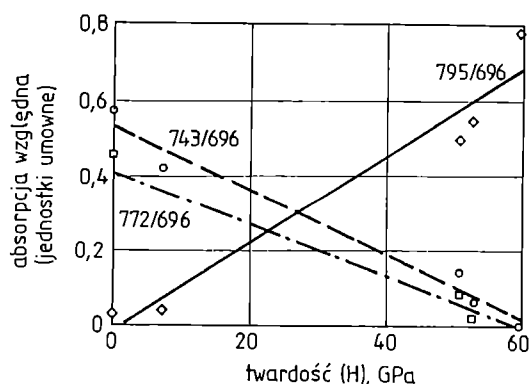
mogłyby świadczyć o degradacji (zwłaszcza w warunkach mniejszej odległości powłoki od źródła światła) bądź o inhibicji tlenowej procesu sieciowania [28]. Do danych spektroskopowych należy podchodzić jednak z dużą ostrożnością pamiętając, że dotyczą większych głębokości. Inhibicja tlenowa, o ile w ogóle zachodzi, obejmuje swym zasięgiem przede wszystkim bardzo cienką warstwę wierzchnią powłoki. Kwestia inhibicji tlenowej rodnikowego procesu sieciowania przebiegającej w cienkiej warstwie wierzchniej żywicy PES zostaje więc sprawą otwartą.

W widmach FT-IR żywicy poliestrowej nie stwierdziliśmy również występowania pasm absorpcji pochodzących od struktur nadtlennokowych R-O-O-R, których obecność mogłaby sugerować tzw. proces „schnięcia” żywic — sieciowanie pod wpływem tlenu z powietrza [29].

Postęp usieciowania oznaczaliśmy na podstawie zmiany intensywności pasm absorpcji odpowiadających liczbom falowym 743, 772 i 795  $\text{cm}^{-1}$ , odniesionych do intensywności pasma absorpcji przy liczbie falowej 696  $\text{cm}^{-1}$ , odpowiadającego drganiom pierścienia aromatycznego. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 1. Zgodnie z oczekiwaniami, potwierdzono mechanizm sieciowania żywicy poliestrowej polegający na jej kopolimeryzacji ze styrenem [30].

T a b e l a 1. Absorpcja względna charakterystycznych pasm w widmie FT-IR w zależności od czasu naświetlania żywicy PES  
T a b l e 1. Relative absorption (arbitrary units) of characteristic IR bands in relation to photocuring time (min)

Czas ekspozycji min	Absorpcja względna (jednostki umowne)		
	$A_{795}/A_{696}$	$A_{772}/A_{696}$	$A_{743}/A_{696}$
0	0,03	0,46	0,57
5	0,04	0,30	0,42
10	0,11	0,30	0,14
15	0,50	0,08	0,10
20	0,55	0,02	0,06
30	0,78	0	0



Rys. 5. Korelacja metody FT-IR i nanoindentacji w przypadku powłok żywicy PES naświetlanych z odległości 100 mm  
Fig. 5. Correlation of the FT-IR data with the nanoindentation data for coatings irradiated at a distance of 100 mm

Okazało się też, że istnieje bardzo dobra korelacja pomiędzy wynikami spektroskopowymi FT-IR, a uzyskanymi metodą nanoindentacji, co zilustrowano na rys. 5. Wartości  $R^2$  dotyczące poszczególnych pasm są następujące: 795  $\text{cm}^{-1}$  — 0,9516; 772  $\text{cm}^{-1}$  — 0,9559; 743  $\text{cm}^{-1}$  — 0,9728.

## WNIOSKI

Na podstawie wyników naszych badań można sformułować następujące wnioski:

— Analiza spektralna w podczerwieni oraz nanoindentacja mogą być stosowane równolegle jako metody służące do monitorowania postępu reakcji fotosieciowania żywic poliestrowych. FT-IR pokazuje przebieg przemian chemicznych, natomiast nanoindentacja — zmiany właściwości makroskopowych (twardości) badanego materiału.

— Nanoindentacja warstwy wierzchniej sieciowanych polimerów konstrukcyjnych i powłokowych stanowi cenne źródło informacji na temat jej cech decydujących o trwałości i parametrach eksploatacyjnych wyrobu.

— Najważniejszą zaletą nanoindentacji, w porównaniu z klasycznymi metodami pomiaru twardości, jest możliwość zbadania profilu twardości w zależności od odległości od powierzchni badanego wyrobu.

— Udowodniono istnienie gradientu twardości warstwy wierzchniej żywicy poliestrowej usieciowanej fotochemicznie. Wątpliwości budzą jedynie obliczone wartości twardości. Proponowane w literaturze metody obliczania twardości warstwy wierzchniej, stosowane do bardzo twardych materiałów, dają zawyżone wartości w odniesieniu do polimerów.

— Dostrzeżone zjawiska upoważniają do sformułowania wniosku co do kierunku rozwoju metod badań twardości polimerów, które niewątpliwie powinny zmierzać w stronę charakteryzowania coraz cieńszych warstw wierzchnich.

## LITERATURA

1. Penczek P.: *Polimery* 1979, 24, 381.
2. Prot T., Karpiński K.: *Polimery* 1987, 32, 306.
3. Prot T., Karpiński K.: *Polimery* 1987, 32, 129.
4. Linden L., Pączkowski J., Rabek J. F., Wrzyszczyński A.: *Polimery* 1999, 44, 161.
5. Imai T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1967, 11, 1055.
6. Learmonth G. S., Pritchard G.: *Brit. Polym. J.* 1969, 1, 88.
7. Krejcar E., Klaban J.: *Plaste Kautsch.* 1970, 17, 513.
8. Rudnaja G. W., Owtschinnikowa M. G.: *Plaste Kautsch.* 1978, 25, 102.
9. Dell'Erba R., Martuscelli E., Musto P., Ragosta G., Leonardi M.: *Polym. Networks Blends* 1997, 7, 1.
10. Delahaye N., Marais S., Sauter J. M., Metayer M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 67, 695.

11. Ramis X., Salla J. M.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1999, **37**, 751.
12. Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J.: „Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 2000.
13. Dutkiewicz E. T.: „Fizykochemia powierzchni”, WNT, Warszawa 1998.
14. Unseld K., Albohr O., Herrmann V., Fuchs H. B.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2000, **53**, 52.
15. Zamfirova G., Dimitrova A.: *Polym. Test.* 2000, **19**, 533.
16. Briscoe B., Sebastian K. S., Sinha S. K.: *Phil. Magazine A* 1996, **74**, 1159.
17. „Nano Test User Guide”, MicroMaterials Ltd. Ed., Wrexham (Wielka Brytania) 2000.
18. Pharr G. M., Oliver W. C.: *MRS Biuletin* 1992, **17**, 28.
19. Doerner M. F., Nix W. D.: *J. Mater. Res.* 1986, **1**, 601.
20. Bieliński D., Ślusarski L.: Proc. 2<sup>nd</sup> COST 516 Tribology Symposium, Antwerpia, 20—21 maja 1999 r., 131.
21. Čermák V., Mleziva J.: *Polimery* 1979, **24**, 401.
22. Bucki L.: *Polimery* 1979, **24**, 411.
23. Harrick N. J.: *Phys. Rev. Lett.* 1960, **4**, 224.
24. Silverstein R. M., Bassler G. C.: „Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych”, PWN, Warszawa 1970.
25. Kazicyna L. A., Kupletska N. B.: „Metody spektroskopowe wyznaczania struktur związków organicznych”, PWN, Warszawa 1974.
26. Hummel/Scholl: „Atlas der Kunststoff-Analyse”, Hanser Verlag, Monachium 1968.
27. Praca zbiorowa: „Analiza polimerów syntetycznych”, WNT, Warszawa 1971.
28. Alt B.: *Kunststoffe* 1969, **59**, 986.
29. Nicholson J. W.: „Chemia polimerów”, WNT, Warszawa 1996.
30. Kłosowska Z., Królikowski W., Penczek P.: „Żywność i laminaty poliestrowe”, WNT, Warszawa 1986.

## KALENDARZ IMPREZ

**10—14 września 2001 r.** Leodium, Belgia. „7th European School of Rheology — Short Course on Rheological Measurements” — kursokonferencja dla inżynierów technologów i chemików oraz młodych doktorantów w zakresie podstaw reologii, zasad pomiarów, praktyki pomiarowej, podstaw modelowania molekularnego, reologii obliczeniowej i zastosowań do rozwiązywania problemów w zagadnieniach polimerów, zawiesin i przetwarzania.

Organizatorzy: European Society of Rheology + Belgian Group of Rheology (BGR).

Informacje: K. U. Leuven, Department of Chemical Engineering, Leuven, Belgium. Tel.: +32(0) 16-32 23 57, fax: +32(0) 16-32 29 91 (Peter Van Puyvelde); e-mail: peter.vanpuyvelde@cit.kuleuven.ac.be; internet: <http://www.cit.kuleuven.ac.be/cit.ltrk.course.html>.

**17—19 września 2001 r.** Montreal, Quebec, Canada. Międzynarodowe sympozjum „Polymer Nanocomposites 2001 — Science and Technology” — z włączeniem 1-dniowych warsztatów technologicznych i sesji posterowej.

Organizator: National Council Canada, Industrial Material Institute, Canada.

Informacje: Polymer Nanocomposites 2001 Symposium, National Research Council Canada, Industrial Materials Institute; 75, de Montagne, Boucherville, Quebec, Canada J4B 6Y4. Tel.: (450) 641-5143, fax: (450) 641-5105, e-mail: nanocomposites2001@nrc.ca (contact: Mr Richard Flynn); internet: <http://www.imi.nrc.ca/nanocomposites2001html>.

**11—12 października 2001 r.** Koprivnica, Chorwacja. Międzynarodowa konferencja „Plastics Packaging”.

Organizator: Society of Plastics and Rubber Engineers, Zagrzeb.

Informacje: Tel./fax: 385 161 500 81, e-mail: [mrunic@fsb.hr](mailto:mrunic@fsb.hr)

**14—17 października 2001 r.** Salerno, Włochy. Międzynarodowa konferencja „Flow induced crystallization of polymers — impact to processing and material properties”.

Organizatorzy: Associazione Italiana di Scienze e Tecnologia delle Macromolecole (AIM) + European Polymer Federation (EPF) + University of Salerno, Department of Chemical and Food Engineering and Department of Chemistry.

Tematyka: postęp w zakresie orientacji cząsteczek i morfologii jako efekt płynięcia podczas procesu przetwarzania polimerów; wpływ struktury stopu na morfologię polimeru i kinetykę krystalizacji; związek pomiędzy morfologią i właściwościami stałych polimerów krystalicznych.

Informacje: Dept. of Chemical and Engineering, University of Salerno, tel.: +39 089 96 4141 (V. Brocato) and +39 089 96 4026 (G. Lamberti) Dept. of Chemistry, University of Salerno, tel.: +39 089 96 5365 (V. Venditto). Fax: +39 089 96 4057 (Secretariat of the conference); e-mail: [secretariat@dica.unisa.it](mailto:secretariat@dica.unisa.it); internet: <http://www.dica.unisa.it/ficop2001/>.