

MARIAN ŻENKIEWICZ

Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych "Metalchem"  
ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń

## Płomieniowe modyfikowanie warstwy wierzchniej wytworów tworzywowych<sup>\*)</sup>

### FLAME MODIFICATION OF THE SURFACE OF PLASTICS ARTICLES

**Summary** — A review covering the general objectives of surface modification of plastics articles with particular reference to the flame modification technique. Hydrocarbon combustion conditions and flame modification parameters are described. Flame modification effects exercised on various, mostly polyolefinic, products are synthetically analyzed. The flame technique is shown to be advantageous and complementary to the corona-discharge technique. The effects of the polypropylene modification conditions on the oxygen content, the wetting angle for water, the free surface energy and the resistance of adhesion bonds are described.

**Key words:** the surface of polymeric products, adhesion strength, flame-modification of polymer's surface, polyethylene, polypropylene.

Niemodyfikowana warstwa wierzchnia (WW) tworzyw (a także polimerów) różni się w istotny sposób od głębiej położonych warstw materiału. Na powierzchni tworzywa osadzają się różne substancje, wśród których znajduje się zaadsorbowana para wodna. Ponadto do WW migrują cząsteczki składników dodatkowych, głównie takich jak środki ślizgowe i smarujące, plastyfikatory lub przeciwutleniacze. Łatwo migrują również do WW makrocząsteczki polimerów o niewielkich ciężarach cząsteczkowych. Niezależnie od tego, w WW występuje duże stężenie makrocząstek ulegających degradacji cieplnej podczas procesów przetwórstwa.

Z tych względów WW tworzywa jest silnie zróżnicowana pod względem fizycznym i chemicznym, a jej wytrzymałość mechaniczna jest mniejsza niż materiału znajdującego się pod tą warstwą. Dlatego stanowi ona krytyczny obszar materiału, wewnątrz którego następuje pęknięcie złączy adhezyjnych z farbami drukarskimi, klejami, środkami zdobniczymi lub z naporowaną warstwą metalu nanoszonego w procesach metalizowania tworzywa.

W ostatnich latach coraz bardziej rozpowszechnia się stosowanie farb i klejów z rozpuszczalnikami wodnymi. Są one znacznie mniej szkodliwe dla środowiska naturalnego niż farby i kleje z rozpuszczalnikami organicznymi, ale jednocześnie mają większą swobodną energię powierzchniową. Dlatego jednym z warunków

uzyskania odpowiedniej wytrzymałości złączy adhezyjnych wytworów tworzywowych z farbami oraz klejami zawierającymi rozpuszczalniki wodne jest dalsze zwiększanie swobodnej energii powierzchniowej tych wytworów. Zgodnie z powszechnie przyjętym warunkiem [1, 2], energia ta powinna być większa o co najmniej 10 mJ/m<sup>2</sup> od swobodnej energii powierzchniowej nanoszonych farb i klejów. Umożliwia to dobre zwilżanie tworzywa przez farby lub kleje oraz stanowi spełnienie termodynamicznego warunku dobrej adhezji, co powoduje wzrost wytrzymałości złączy adhezyjnych typu farba/tworzywo, klej/tworzywo i złączy wielowarstwowych.

W celu przygotowania powierzchni oraz zwiększenia swobodnej energii powierzchniowej WW tworzywa konieczne jest modyfikowanie tej warstwy. Proces modyfikowania umożliwia też ujednorodnienie WW, a jednocześnie zwiększenie wytrzymałości mechanicznej i trwałości złączy adhezyjnych, w których jednym z elementów składowych jest modyfikowane tworzywo. W szczególności, cele te realizuje się w wyniku następujących zabiegów:

— Usunięcia z powierzchni tworzywa zanieczyszczeń oraz migrujących do WW środków pomocniczych, a także makrocząstek o niewielkim ciężarze cząsteczkowym. Pewnym uzupełnieniem tego procesu może być zwiększenie kohezji WW dzięki spowodowaniu w niej procesów sieciowania.

— Zmiany struktury geometrycznej powierzchni tworzywa, a zwłaszcza zwiększenia jej chropowatości. Ma to na celu powiększenie powierzchni kontaktu farby lub kleju z tworzywem, a także polepszenie warunków procesów kapilarnego wnikanía farby lub kleju do

<sup>\*)</sup> Artykuł stanowi rozszerzoną wersję wykładu wygłoszonego w ramach IV Profesorskich Warsztatów Naukowych "Przetwórstwo tworzyw wielocząsteczkowych", Kazimierz Dolny, 15—18 czerwca 1999 r.

WW, co prowadzi do zwiększenia tzw. adhezji mechanicznej.

— Spowodowania wzrostu swobodnej energii powierzchniowej tworzywa, co umożliwiłoby dobre jego zwilżanie.

Wartość swobodnej energii powierzchniowej większości tworzyw jest różna i zawiera się w przedziale 20–50 mJ/m<sup>2</sup> (tabela 1 [2]). Stanowi to jedną z przy-

**Tabela 1. Swobodna energia powierzchniowa niektórych tworzyw [2]**

**Table 1. The free surface energy of selected polymers [2]**

Rodzaj tworzywa	Swobodna energia powierzchniowa, mJ/m <sup>2</sup>
Polipropylen	29–31
Polietylen	30–31
Polistyren	38
Terpolimer akrylonitryl/butadien/styren	35–42
Poliamid	36
Poli(metakrylan metylu)	36
Poli(chlorek winylu)	39
Poli(chlorek winylu) plastyfikowany	33–38
Politetrafluoroetylen	19–20
Poli(fluorek winylidenu)	25
Poli(tereftalan etylenu)	41–44
Poli(tereftalan butylenu)	32
Poliwęglan	46
Poliimid	40
Poliacetal	36
Poli(tlenek fenylenu)	47
Polisulfon	41
Polieterosulfon	50
Poliarylosulfon	41
Tworzywa epoksydowe	34–36
Tworzywa poliestrowe	41–44

czyn faktu, że parametry procesów modyfikowania poszczególnych tworzyw muszą być zróżnicowane. Zróżnicowanie to zależy również od kierunku dalszego zastosowania tworzywa i związanego z tym typu procesu technologicznego. Modyfikowanie WW tworzyw poprzedza najczęściej procesy drukowania, klejenia, laminowania, zdobienia i metalizowania. Stosowane jest powszechnie nie tylko w przemyśle opakowań tworzywowych, ale również w przemyśle samochodowym, w produkcji sprzętu gospodarstwa domowego, zabawek itp.

Usunięcie zanieczyszczeń z powierzchni tworzywa jest warunkiem niezbędnym do tego, aby złącze adhezyjne, w którym jednym z elementów jest to tworzywo, miało właściwą wytrzymałość mechaniczną. Zatem warunki powstawania i usuwania zanieczyszczeń stanowią wspólny problem odnoszący się do różnych tworzyw. Zagadnienie to występuje także w przypadku wszystkich innych łączonych ze sobą materiałów [3].

Jednym z najstarszych sposobów modyfikowania WW tworzyw jest metoda płomieniowa. Ostatnio, po

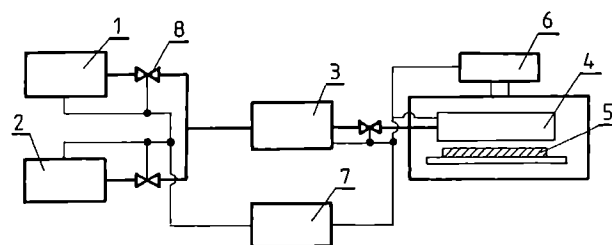
pewnym okresie stagnacji, obserwuje się ponowny wzrost zainteresowania tą metodą. Dlatego w niniejszym artykule podjęta została próba przedstawienia syntetycznej analizy stanu wiedzy z zakresu płomieniowego modyfikowania WW polimerów i tworzyw.

## CHARAKTERYSTYKA METODY

Pierwsze opisy metody płomieniowego modyfikowania WW tworzyw zostały przedstawione na początku lat pięćdziesiątych w amerykańskich patentach [4–7]. Metoda ta była początkowo stosowana do modyfikowania WW folii poliolefinowych, a w późniejszym okresie jej zastosowanie zostało ograniczone głównie do wytworów tworzywowych, takich jak np. butelki, pojemniki, zderzaki samochodowe, kable. W ostatnich latach omawiana metoda jest coraz częściej wykorzystywana do modyfikowania WW folii tworzywowych [8–10].

Istotą płomieniowego modyfikowania WW jest odpowiednie oddziaływanie na modyfikowane tworzywo w ciągu krótkiego czasu (od ułamka sekundy do kilku sekund) płomieniem gazowym powstającym w wyniku spalania gazu w powietrzu. Gaz ten stanowi najczęściej mieszaninę lekkich węglowodorów nasyconych z dominującym udziałem metanu lub propanu. Schemat urządzenia służącego do modyfikowania WW tworzyw metodą płomieniową przedstawia rys. 1.

Źródło (1) gazu to najczęściej zbiornik ciśnieniowy lub przyłącze sieciowe. Źródłem (2) powietrza jest wentylator z systemem filtrów powietrznych. Może on być uzupełniony sprężarką o regulowanym ciśnieniu. Powietrze i gaz są mieszane w ściśle określonym stosunku w komorze mieszania (3), skąd tak powstałą mieszaninę doprowadza się do palnika (4). Stosuje się najczęściej palniki wstęgowe wykonane ze stali nierdzewnej,



**Rys. 1. Schemat urządzenia do płomieniowego modyfikowania WW tworzyw: 1 — źródło gazu, 2 — źródło powietrza, 3 — komora mieszania powietrza i gazu, 4 — palnik, 5 — modyfikowane tworzywo, 6 — wentylator wyciągowy, 7 — komputer i układ sterujący, 8 — zawory; bliższe wyjaśnienia w tekście**

**Fig. 1. A setup for flame modification of the surface of plastics articles: 1 — gas source, 2 — air source, 3 — air-gas mixing chamber, 4 — burner, 5 — modified article, 6 — exhaust ventilator, 7 — computer and control system, 8 — valves (for more explanations see main text)**

z dużą liczbą otworów wylotowych, co ma zapewnić jednorodny kształt płomienia [11, 12]. Palnik jest chłodzony wodą. Charakterystycznym jego parametrem jest wydajność cieplna, regulowana w szerokim zakresie dzięki zmianie natężenia przepływu mieszaniny gazowo-powietrznej. Wentylator wyciągowy (6) służy do skierowania strumienia spalin i ogrzanego powietrza do rekuperatora ciepła lub do układu ogrzewania pomieszczeń. Działanie całego urządzenia, w tym również zaworów (8), jest sterowane za pomocą komputera (7).

Rysunek 1 przedstawia tylko podstawowe fragmenty urządzenia do płomieniowego modyfikowania WW wytworów tworzywowych. W wielu różnych odmianach tego rodzaju urządzeń występują również takie elementy jak indywidualnie sterowane sprężarki zainstalowane przed i po komorze (3), regulatory natężenia przepływu i ciśnienia mieszaniny gazowo-powietrznej, zawory bezpieczeństwa, automatyczne analizatory pro-

cesu spalania, automatyczne układy kontroli i sterowania składu mieszaniny. Wszystkie te elementy mogą być sterowane komputerowo. W przeciwieństwie do urządzeń w pełni zautomatyzowanych, stosuje się również urządzenia uproszczone, w których parametry procesu spalania nastawia się za pomocą ręcznych zaworów zainstalowanych w przewodach doprowadzających powietrze i gaz. W zależności od kształtu powierzchni modyfikowanych wytworów tworzywowych, można stosować różne typy urządzeń uproszczonych (rys. 2).

## SPALANIE WĘGLOWODORÓW

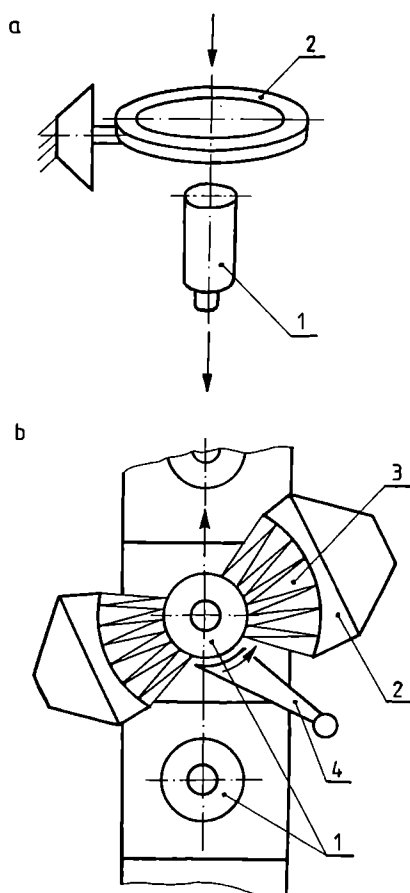
Znajomość zjawisk fizycznych i chemicznych zachodzących podczas spalania lekkich węglowodorów pozwala na poznanie istoty procesu modyfikowania WW tworzywa metodą płomieniową. Spalanie [13, 14] jest to zachodzący z dużą szybkością między paliwem a utleniaczem proces fizykochemiczny, w wyniku którego następuje utlenianie paliwa, wydziela się duża ilość energii cieplnej oraz powstają produkty spalania. Strefa, gdzie przebiega ten proces oraz wydziela się ciepło, nazywa się płomieniem. Rozróżnia się spalanie laminarne, zachodzące w warunkach spokojnego przepływu spalanej mieszaniny, oraz turbulентne, któremu towarzyszy burzliwy ruch tej mieszaniny. Podczas modyfikowania WW tworzyw zaleca się utrzymywanie spalania laminarnego. W metodzie płomieniowej paliwem może być zarówno gaz ziemny, jak i lekkie węglowodory (metan, propan, butan), a utleniacz stanowi tlen znajdujący się w powietrzu. Aby spalanie było całkowite, musi być zachowany odpowiedni stosunek objętościowy paliwa i utleniacza.

Gaz ziemny jest mieszaniną lekkich węglowodorów z niewielką ilością azotu, helu, wodoru i dwutlenku węgla. Choć udział poszczególnych składników gazu ziemnego mogą być różne, to jednak główny jego składnik stanowi metan, którego udział przekracza 90%. W przypadku mieszaniny powietrza i metanu, ich stechiometryczny stosunek wynosi 9,5:1, tzn. w warunkach zachowania takiego stosunku objętościowego tych składników następuje całkowite spalanie metanu.

W procesie spalania węglowodorów w powietrzu można wyróżnić trzy różne, ale związane ze sobą fazy [13, 14]:

— Odłączanie atomów wodoru od cząsteczek paliwa, co powoduje powstawanie głównie rodników metylowych i etylowych, a także wodorotlenowych. Część tak uzyskanego wodoru jest utleniana i tworzy cząsteczki wody. Zjawiskom tym nie towarzyszy wydzielanie się istotnej ilości ciepła.

— Powstawanie tlenku węgla oraz cząsteczek wodoru podczas dalszego utleniania części atomów wodoru i tworzenia się cząsteczek wody. Procesy te przebiegają z wydzielaniem niewielkich ilości ciepła.



Rys. 2. Zasada działania uproszczonych urządzeń służących do modyfikowania WW butelek tworzywowych: a) z palnikiem pierścieniowym, b) z zespołem palników dyszowych; 1 — butelka, 2 — palnik, 3 — płomień palnika, 4 — mechanizm obrotu butelki

Fig. 2. The principle of operation of a simplified equipment used to modify the surface layer of plastic bottles involving: a — ring burner, b — set of nozzle burners; 1 — bottle, 2 — burner, 3 — flame, 4 — bottle revolving mechanism

— Utlenianie tlenku węgla najczęściej pod wpływem rodników wodorotlenowych, w wyniku czego powstaje dwutlenek węgla i wydzielona została duża ilość ciepła. Podczas spalania węglowodorów prawie nie następuje utlenianie CO na drodze bezpośredniego przyłączania atomów tlenu [15].

Powstająca podczas tych procesów plazma zawiera ok.  $10^8$  elektronów/cm<sup>3</sup>. Elektrony te charakteryzują się stosunkowo małą energią, wynoszącą ok. 0,5 eV [16]. Udział jonów występujących w takiej plazmie jest niewielki i wynosi zaledwie  $10^{-6}$  liczby pozostałych cząstek, przy czym są to głównie jony H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> [14].

#### PARAMETRY PROCESU MODYFIKOWANIA PŁOMIENIOWEGO

Zjawiska zachodzące w WW tworzywa podczas modyfikowania płomieniowego nie są jeszcze do końca poznane. Przyjmuje się, że pod wpływem ciepła spalania, podczas którego temperatura płomienia wynosi 1200—1800°C, powstaje plazma niskotemperaturowa. Składa się ona z atomów tlenu (w stanie normalnym i wzbudzonym), azotu i węgla, wolnych elektronów, jonów oraz promieniowania ultrafioletowego. Wszystkie te składniki, jak również ciepło powstające w wyniku procesu spalania, oddziałują z WW modyfikowanego tworzywa. Powodują one spalanie zanieczyszczeń osadzonych na jego powierzchni, utlenianie WW oraz zmiany ułatwiające procesy zwilżania, a także wzrost wytrzymałości adhezyjnej złączy z udziałem modyfikowanego tworzywa.

Najważniejszymi parametrami procesu modyfikowania płomieniowego są [14]:

— stosunek objętościowy powietrza do węglowodorów w spalanej mieszance, który powinien kształtować się w przedziale (8—11):1;

— odległość między wierzchołkiem płomienia a powierzchnią modyfikowanego tworzywa, która wynosi najczęściej od 5 do 15 mm;

— natężenie przepływu strumienia mieszanki gazowo-powietrznej doprowadzanej do palnika, co decyduje o obciążeniu cieplnym tego ostatniego;

— czas oddziaływania płomienia na powierzchnię modyfikowanego tworzywa, który zmienia się na ogół w granicach 0,5—3 s;

— rodzaj spalanego gazu.

Właściwy stosunek objętościowy powietrza i gazu wynika z jednej strony z charakteru procesu spalania, a z drugiej — zależy też od rodzaju spalanego gazu i konstrukcji palnika. W praktyce wykorzystuje się często inną wielkość zwaną względnym współczynnikiem ( $\phi$ ) udziału powietrza. Współczynnik  $\phi$  definiowany jest jako iloraz stechiometrycznego stosunku objętościowego powietrza do gazu i stosunku objętościowego powietrza do gazu podczas danego procesu spalania [13, 14]. Gdy  $\phi < 1$ , mieszanina gazowo-powietrzna jest uboga w paliwo (występuje w niej nadmiar powietrza,

czyli utleniacza), gdy zaś  $\phi > 1$ , mieszanina jest bogata w paliwo.

Podczas spalania mieszanki metanu i propanu w procesie płomieniowego modyfikowania tworzyw należy stosować mieszaninę ubogą. Współczynnik nadmiaru powietrza powinien wynosić 5—15%, co odpowiada  $\phi = 0,85$ — $0,95$  [1, 17]. Natomiast wg [16] współczynnik ten powinien kształtować się na poziomie 3—4%, co odpowiada  $\phi = 0,96$ — $0,97$ .

#### EFEKTY MODYFIKOWANIA

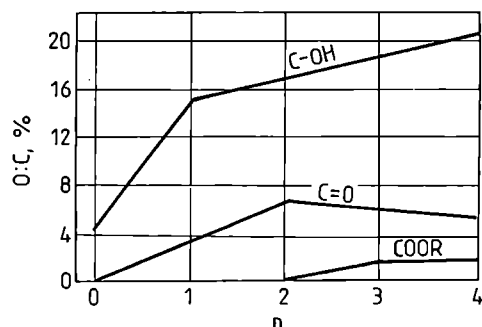
Głównym obszarem zastosowań metody płomieniowej jest modyfikowanie WW wytworów z poliolefin. Do badań zmian zachodzących podczas procesu szczególnie przydatna jest metoda spektroskopii fotoelektronowej (XPS). Umożliwia ona badania zmiany składu chemicznego WW polimeru lub tworzywa, a także wpływu parametrów procesu (czas kontaktu z płomieniem, natężenia przepływu gazu i powietrza) na wytrzymałość złączy adhezyjnych z modyfikowanym tworzywem.

Istotny jest wpływ czasu działania płomienia na zawartość tlenu w WW tworzywa. Na przykład, stosunki O:C w WW polietylenu niemodyfikowanego oraz modyfikowanego w ciągu 1,2 s i 4,8 s wynoszą odpowiednio: 0,25%, 16,5% i 31%, natomiast stosunki N:C w analogicznych warunkach są odpowiednio równe: 0%; 0,94% i 3,2% [18]. Jednocześnie w WW modyfikowanego PE powstają grupy zawierające tlen, w szczególności grupy hydroksylowe, eterowe, estrowe, karbonylowe i karboksylowe. Pojawiają się również (choć w małych ilościach) grupy typu -NH<sub>2</sub> i -CN. Pomiar metodą XPS w warunkach różnych kątów emisji fotoelektronów umożliwia ocenę głębokości utlenienia WW, która wynosi od 4 do 9 mm. W wyniku procesu modyfikowania WW wytrzymałość złączy adhezyjnych polietylen/klej epoksydowy wzrasta do 20 razy. Badania przeprowadzone po 12 miesiącach od chwili modyfikowania PE metodą płomieniową nie wykazały żadnych istotnych zmian składu chemicznego WW. Również wytrzymałość adhezyjna złączy polietylen/klej epoksydowy nie uległa zmianie [18].

Badając wytrzymałość złączy adhezyjnych polietylen/folia aluminiowa poszukuje się zależności między tą wytrzymałością a zmianami kwasowości (zasadowości) powierzchni obu materiałów [19, 20]. Charakterystykę łączonych powierzchni można określić na podstawie pomiarów kąta zwilżania roztworami kwasowymi (pH = 1) i zasadowymi (pH = 10) [20]. W ten sposób bada się pośrednio wpływ oddziaływań kwasowo-zasadowych na wytrzymałość złączy adhezyjnych polietylen/folia aluminiowa, modyfikowanych uprzednio metodą płomieniową. Wraz z przedłużaniem czasu modyfikowania WW aluminium wzrasta jej zasadowość i wytrzymałość adhezyjna badanych złączy. Osiąga ona wartość 5,6-krotnie większą niż w przypadku złączy

złożonych z niemodyfikowanej folii aluminiowej i polietylenu [20]. Natomiast zwiększenie kwasowości folii Al nie wywiera wpływu na wytrzymałość adhezyjną badanych złączy.

Ocena zmian właściwości WW polipropylenu pod wpływem modyfikowania płomieniowego wykazała, że w wielu przypadkach mechanizmy i kierunki tych zmian są podobne do zmian zachodzących w WW polietylenu [21–28]. Omawiane zmiany stanowią głównie skutek utleniania WW polipropylenu, w następstwie czego powstają w niej wymienione uprzednio polarne grupy zawierające tlen. Towarzyszy temu pękanie wiązań w łańcuchach głównych PP i powstawanie utlenionych makrocząsteczek o małym ciężarze cząsteczkowym.



Rys. 3. Zmiany zawartości tlenu (O:C) w postaci różnych grup tlenowych w zależności od krotności (n) modyfikowania płomieniowego WW polipropylenu [21]

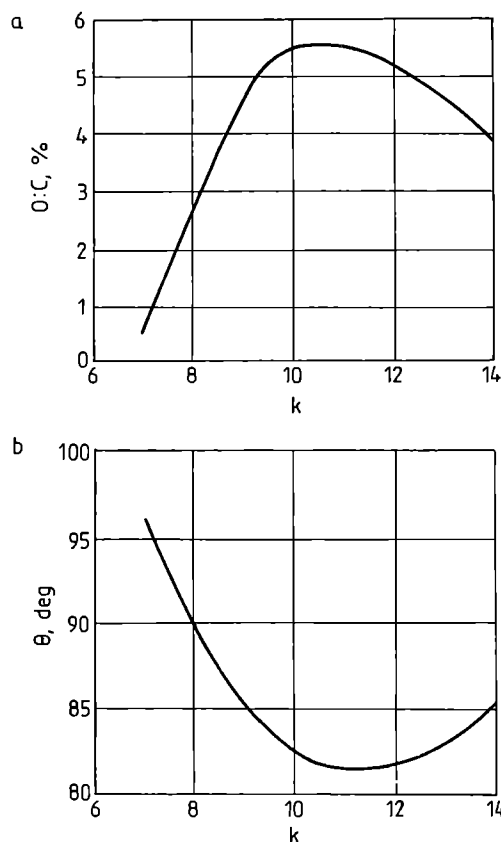
Fig. 3. Oxygen content (O:C) varied by using various oxygen groups in relation to the number (n) of modifications applied to the surface layer of polypropylene [21]

Rysunek 3 przedstawia zmiany procentowe zawartości tlenu w postaci różnych grup tlenowych w WW płytek PP, modyfikowanego metodą płomieniową w warunkach prędkości przesuwu płytek 15 m/min i odległości wierzchołka płomienia od płytki wynoszącej 4 cm. Zmienną niezależną jest tu liczba powtórzeń procesu modyfikowania (1, 2, 3, 4). Z rys. 3 wynika, że wraz z krotnością modyfikowania wzrasta ilość tlenu zawartego w WW polipropylenu. Dominuje przy tym udział tlenu związanego w grupach hydroksylowych. Charakterystyczne jest to, że udział grup hydroksylowych i karboksylowych wzrasta wraz z krotnością modyfikowania, natomiast udział grup karbonylowych osiąga maksimum po dwukrotnym modyfikowaniu, a następnie maleje. Maksymalną polarność badanych próbek (tzn. maksymalny udział składowej polarnej w całkowitej swobodnej energii powierzchniowej) uzyskuje się po dwukrotnym ich modyfikowaniu. Odpowiadająca maksymalnej polarności swobodna energia powierzchniowa wynosi 43,8 mJ/m<sup>2</sup>.

Wytrzymałość złączy adhezyjnych polipropylenu z farbami poliakrylowo-poliestrowymi oraz z farbami poliuretanowymi osiąga maksymalną wartość już po jed-

nokrotnym modyfikowaniu (wzrost ponad 30-krotny w stosunku do PP niemodyfikowanego) i następnie pozostaje już w przybliżeniu na stałym poziomie [21].

Wpływ składu spalanej mieszaniny gazowo-powietrznej (tzn. wartości współczynnika  $k$  będącego ilorazem objętości powietrza i gazu w tej mieszaninie) na zawartość tlenu w WW polipropylenu oraz na wartość kątów zwilżania wodą przedstawia rys. 4.

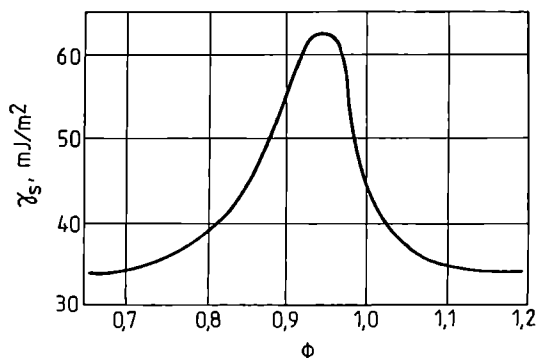


Rys. 4. Wpływ wartości współczynnika  $k$  (por. tekst) na zmiany zawartości tlenu (a) i kątów zwilżania wodą  $\theta$  (b) WW polipropylenu modyfikowanego metodą płomieniową [23]

Fig. 4. The effect of  $k$ -coefficient (cf. main text) on the oxygen content and on (a) water wetting angle ( $\theta$ ) and (b) the surface layer of flame-modified polypropylene [23]

Obie krzywe obrazujące badane zmiany osiągają więc ekstrema gdy  $k = 11$ . W początkowym zakresie wzrostu współczynnika  $k$  następuje zwiększanie zawartości tlenu w WW oraz zmniejszanie kąta zwilżania wodą. Następnie (gdy  $k > 11$ ) zawartość tlenu maleje, a towarzyszy temu wzrost kąta zwilżania. Zatem najlepsze efekty ze względu na stopień utlenienia WW polipropylenu, a tym samym ze względu na zwilżalność, uzyskuje się w warunkach małego stechiometrycznego nadmiaru powietrza; następuje wówczas w przybliżeniu całkowite spalanie gazu, czemu towarzyszy minimalne osadzanie się produktów spalania na powierzchni modyfikowanego PP.

Interesujący jest wpływ współczynnika  $\phi$  na swobodną energię powierzchniową modyfikowanego polipropylenu [24]. Energię tę określano pośrednio, stosując w tym celu metodę oznaczania zwilżalności. Przebieg badanej zależności przedstawia rys. 5.

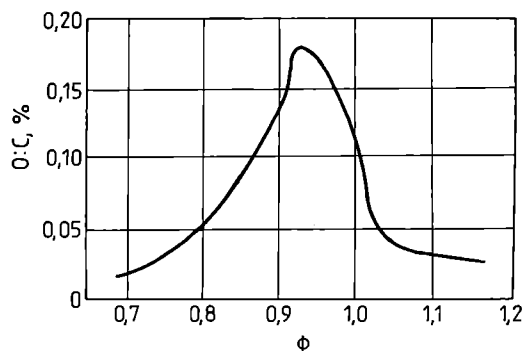


Rys. 5. Zależność swobodnej energii powierzchniowej ( $\gamma_s$ ) polipropylenu modyfikowanego płomieniowo od wartości współczynnika  $\phi$  (por. tekst) [24]

Fig. 5. The surface free energy ( $\gamma_s$ ) of flame-modified polypropylene in relation to the  $\phi$ -coefficient (cf. main text) [24]

Maksimum zwilżalności występuje tu gdy  $\phi = 0,93$ , co odpowiada wartości współczynnika  $k = 10,3$ . Jest to więc wartość nieco mniejsza niż przedstawiona w [23]. Przyczyną tej różnicy może być trochę inny skład spalającego gazu.

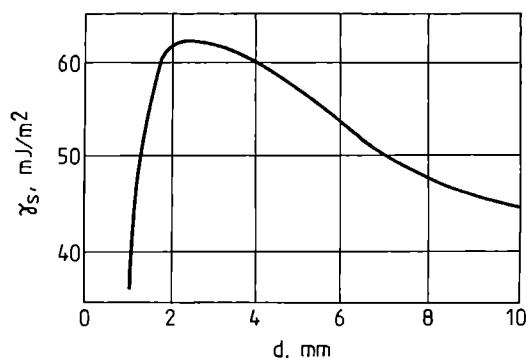
Podobny jest przebieg zależności obrazującej wpływ współczynnika  $\phi$  na zawartość tlenu w WW (rys. 6) [24]. Maksymalna zawartość tlenu (O:C) w WW modyfikowanego PP wynosi więc ok. 18% i występuje wówczas, gdy  $\phi = 0,92-0,94$ . Jest to zgodne z wynikami przedstawionymi na rys. 5, co wskazuje na dobrą korelację zwilżalności z zawartością tlenu w WW.



Rys. 6. Zawartość tlenu w WW polipropylenu modyfikowanego metodą płomieniową w zależności od wartości współczynnika  $\phi$  [24]

Fig. 6. Oxygen in flame-modified polypropylene surface layer in relation to the  $\phi$ -coefficient [24]

Właściwa wartość współczynnika  $\phi$  (lub współczynnika  $k$ ) nie zależy od odległości między wierzchołkiem płomienia a powierzchnią modyfikowanego tworzywa. Odległość ta wywiera jednak istotny wpływ na efekty modyfikowania, w tym na zwilżalność tworzywa. Z badań wpływu tej odległości na zmianę zwilżalności polipropylenu (w warunkach stałej wartości  $\phi = 0,93$ ) wynika, że optymalna odległość między wierzchołkiem płomienia a powierzchnią modyfikowanego polipropylenu powinna wynosić od 2 do 4 mm (rys. 7) [24].



Rys. 7. Zależność swobodnej energii powierzchniowej ( $\gamma_s$ ) polipropylenu modyfikowanego metodą płomieniową ( $\phi = 0,93$ ) od odległości ( $d$ ) wierzchołka płomienia [24]

Fig. 7. The surface free energy ( $\gamma_s$ ) of flame-modified polypropylene surface layer ( $\phi = 0,93$ ) in relation to distance ( $d$ ) from flame tip [24]

Z rys. 7 wynika, że maksymalna zwilżalność występuje w przedziale odległości 2–3 mm. W odniesieniu do przyjętego w większości zastosowań przemysłowych poziomu zwilżalności PP (któremu odpowiada wartość  $\gamma_s = 45-50$  mJ/m<sup>2</sup>) zakres tej odległości jest znacznie większy i wynosi 1,5–8 mm. Za mała (< 1 mm) odległość płomienia powoduje gwałtowny spadek zwilżalności, natomiast przekroczenie 3 mm wywołuje systematyczne jej zmniejszanie. Przebiegi te są w przybliżeniu zgodne z wynikami badań [25–27], z których wynika, że odległość między wierzchołkiem płomienia a modyfikowanym materiałem powinna zawierać się w przedziale 5–10 mm.

Z badań modelowych procesu spalania wynika, że zmiany właściwości WW polipropylenu zależą od zawartości rodników  $\text{OH}^*$ ,  $\text{H}^*$  i  $\text{O}^*$  obecnych w płomieniu. Maksymalna zawartość w nim rodników tlenowych i wodorotlenowych występuje w pobliżu wyznaczonej doświadczalnie wartości współczynnika  $\phi$ . Nie stwierdzono przy tym wpływu temperatury płomienia na zmiany zachodzące w WW polipropylenu. Z porównania procesów modyfikowania PP metodą promieniowania ultrafioletowego (długi czas oddziaływania tego promieniowania) i metodą płomieniową (krótki czas działania płomienia) wynika, że promieniowanie ultrafioletowe, powstające podczas spalania gazu, wywiera niewielki wpływ na zmiany WW polipropylenu [24].

Z badań WW modyfikowanego płomieniowo kopolimeru propylen/etylen, stosowanego do wytwarzania zderzaków samochodowych, wynika, że odpowiednia wartość współczynnika  $k$  wynosi ok. 11 [25]. Występuje także współzależność pomiędzy zawartością tlenu w WW tego kopolimeru a kątem zwilżania wodą. Natomiast kąt zwilżania dijdometanem pozostaje w przybliżeniu stały, bez względu na zmianę parametrów procesu modyfikowania kopolimeru. Wynika z tego, że składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej kopolimeru nie ulega zmianom podczas procesu modyfikowania płomieniowego i pozostaje na poziomie charakterystycznym dla kopolimeru niemodyfikowanego. Wytrzymałość złączy adhezyjnych kopolimer/farba poliuretanowa zwiększa się wskutek modyfikowania płomieniowego do poziomu wyższego niż wynika to z potrzeb technologicznych procesu produkcyjnego wytwarzania zderzaków samochodowych. Metodą XPS stwierdzono, że 20–30% tlenu wprowadzanego do WW kopolimeru propylen/etylen występuje w postaci grup hydroksylowych [25].

Szczegółowa analiza porównawcza wpływu parametrów procesu modyfikowania płomieniowego na zmiany zachodzące w WW polietylenu, polipropylenu oraz kopolimeru zawierającego 7% etylenu i 93% propylenu, jest źródłem ważnych wniosków [28]. Proces modyfikowania prowadzono w taki sposób, że w ustalonych warunkach spalania (mieszanka powietrze-metan,  $\phi = 1$ , odległość od wierzchołka płomienia do powierzchni tworzywa 8 mm) badane próbki przemieszczano kilkakrotnie (od 1 do 10 razy) przez strefę płomienia. Między kolejnymi przemieszczeniami próbki te chłodzono w ciągu ok. 10 s.

Pomiary kąta zwilżania wykonywano za pomocą czterech cieczy standardowych, a zawartość tlenu w WW określano metodą XPS. Oceniano też wytrzymałość złączy adhezyjnych poszczególnych tworzyw z kauczukiem styreno-butadienowym. Badane próbki wykonywano metodą prasowania na gorąco. Wyniki tych badań stanowią podstawę do sformułowania następujących wniosków:

— Wraz ze zwiększaniem krotności modyfikowania wzrasta składowa swobodnej energii powierzchniowej wszystkich trzech tworzyw, natomiast składowa dyspersyjna tej energii wzrasta tylko podczas pierwszego cyklu modyfikowania, a następne cykle nie powodują już jej zmian. W przypadku polipropylenu i kopolimeru etylen/propylen składowa polarna osiąga w przybliżeniu wartość stałą po szóstym cyklu modyfikowania, podczas gdy w odniesieniu do polietylenu wzrasta ona do końca tego procesu (tzn. do dziesiątego cyklu).

— Zawartość tlenu w WW polietylenu zmienia się podobnie jak składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej. Natomiast w przypadku polipropylenu zawartość ta wzrasta powoli wraz z krotnością modyfikowań. Maksymalna zawartość tlenu w WW polietylenu jest ok. 1,4 razy większa niż w WW polipropylenu (odpowiednio 37,3% i 26,2%).

— Wraz z krotnością modyfikowania wytrzymałość złączy adhezyjnych nie ulega już zmianom. Wzrost tej wytrzymałości następuje tylko pod wpływem pierwszego cyklu modyfikowania poszczególnych tworzyw.

— Badane wielkości, mierzone w takich samych warunkach modyfikowania, zwiększają się w odniesieniu do omawianych tworzyw w następującym szeregu: polipropylen < kopolimer etylen/propylen < polietylen.

Wraz z przedłużaniem czasu oddziaływania płomienia na WW tworzywa rośnie w niej udział tlenu, który wnika na coraz większą głębokość; dowodzą tego badania realizowane metodą XPS [26, 29]. Zjawisko to nie znajduje pełnego potwierdzenia w wynikach obliczeń swobodnej energii powierzchniowej, prowadzonych na podstawie pomiarów kąta zwilżania, gdyż o kształcie kropli pomiarowej decydują oddziaływania cząsteczek warstwy modyfikowanego materiału grubości 0,5–1,5 nm. Jest to zatem warstwa stanowiąca zaledwie 5–10% grubości warstwy, z jakiej pochodzą sygnały XPS.

Podczas pomiarów kąta zwilżania wytworów z polipropylenu oraz z mieszanin polipropylenu i kauczuku ważny jest właściwy dobór cieczy pomiarowych. Ponieważ przedmiotem zainteresowania są także oddziaływania kwasowo-zasadowe, do pomiarów kąta zwilżania i do obliczeń swobodnej energii powierzchniowej coraz częściej stosuje się metodę van Ossa —Gooda [30, 31].

Folia PP z warstwą zgrzewalną jest dość wrażliwa na działanie ciepła pochodzącego z płomienia. Dlatego efekty modyfikowania płomieniowego można wzmocnić dzięki tzw. polaryzacji napięciowej [32]. Polega ona na tym, że między dyszą palnika i metalową powierzchnią walca, po którym prowadzona jest folia, przykłada się napięcie stałe. Wzmacnia ono efekty oddziaływania plazmy na folię i tym samym umożliwia ograniczenie skutków działania ciepła. W urządzeniu do modyfikowania płomieniowego zgrzewalnej folii tworzywowej można też zastosować specjalny walec chłodzący folię; po opuszczeniu tego walca temperatura folii nie przekracza 25°C [33].

## PODSUMOWANIE

Zmiany zachodzące w WW płomieniowo modyfikowanych wytworów tworzywowych są podobne do zmian zachodzących podczas modyfikowania za pomocą wyładowań koronowych. Głębokość utleniania WW w obu przypadkach jest podobna i mieści się w granicach 10–20 nm. Do głównych zalet metody płomieniowej zalicza się następujące jej cechy: możliwość uzyskania dużego zakresu zmian fizykochemicznych WW, długotrwałe efekty modyfikowania, brak niebezpieczeństwa modyfikowania drugiej strony wytworu, brak ozonu oraz niskie koszty procesu. Metodę tę można stosować do modyfikowania WW folii tworzywowych (zwłaszcza szerokich), folii współwytłaczanych, kształtowników (w tym rur) oraz wytworów gru-

bościennych i mających złożony kształt powierzchni. Zalety metody płomieniowej są szczególnie widoczne w przypadku modyfikowania elementów grubościennych, kiedy nie można korzystać z metody wyładowań koronowych.

Urządzenia do modyfikowania płomieniowego są w pełni zautomatyzowane. Procesor sterujący pracą urządzenia realizuje zadany zbiór parametrów procesu bez udziału personelu obsługi. System zabezpieczeń i alarmu wyłącza oraz uruchamia urządzenie w razie awarii, jak również sygnalizuje brak możliwości uzyskania zadanych parametrów.

Metoda płomieniowa w większości przypadków nie stanowi alternatywy dla metody wyładowań koronowych, a jest raczej jej uzupełnieniem.

#### LITERATURA

1. Markgraf D. A.: *Tappi J.* 1985, **68**, 74.
2. Gilbertson T. J.: "Mixing Water with Electrical Energy: Successful Printing with Water-Based Inks", Emercon, Menomonee Falls, 1991.
3. Davis G. D.: *Surf. Interf. Anal.* 1993, **20**, 368.
4. *Pat. USA* 2 632 921 (1953).
5. *Pat. USA* 2 648 097 (1953).
6. *Pat. USA* 2 683 894 (1954).
7. *Pat. USA* 2 704 382 (1955).
8. Angeli A.: *Poliplasti* 1984, nr 316, 20.
9. Connell L. D.: *Kunststoffe* 1989, **76**, 671.
10. Thompson K.: *Convent. Pack.* 1987, September, 143.
11. "The F-2000 Impulse Plasmic Treating System", materiały informacyjne firmy Burner Corporation, Nowy Jork 1999.
12. "Sherman Flame Treatment System", materiały informacyjne firmy Sherman Treaters Ltd., Thame Oxon, W. Brytania 1999.
13. Glassman I.: "Combustion", Academic Press, San Diego 1987.
14. Levis B., von Elbe G.: "Combustion, Flames and Explosions of Gases", Academic Press, Orlando 1987.
15. Westbrook C. K., Dryer F. L.: *Prog. Energ. Combustion Sci.* 1977, **10**, 1.
16. DiGiacomo J. D.: "Flame Plasma Surface Treating System", Flynnburner Corporation Papers, Nowy Jork 1998.
17. Ayres R. L., Shofner D. L.: *SPE Journal* 1972, **28**, 51.
18. Briggs D i in.: *J. Mater. Sci.* 1979, **14**, 1344.
19. Hansen M. H. i in.: *Tappi J.* 1993, **76**, 171.
20. Potts M. W. i in.: "Effect of Corona and Flame Treatments on Extrusion Coating Performance Properties", Flynnburner Corporation Papers, Nowy Jork 1998.
21. Garbassi F i in.: *J. Mater. Sci.* 1987, **22**, 207.
22. Garbassi F i in.: *J. Mater. Sci.* 1987, **22**, 1450.
23. Sutherland I. i in.: *Surf. Interf. Anal.* 1991, **17**, 507.
24. Strobel M i in.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 1996, **10**, 515.
25. Sheng E. i in.: *Surf. Interf. Anal.* 1992, **19**, 151.
26. Sheng E. i in.: *Appl. Surf. Sci.* 1994, **78**, 249.
27. Sheng E. i in.: *J. Mater. Chem.* 1994, **4**, 487.
28. Papirer E. i in.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 1993, **7**, 343.
29. Sutherland I. i in.: *J. Adhesion* 1994, **44**, 17.
30. Volpe S. D., Siboni S.: *J. Coll. Interf. Sci.* 1997, **195**, 21.
31. Volpe S. D. i in.: *J. Adhesion Sci. Technol* 1998, **12**, 1141.
32. Lori H.: "The Polarized Flame Process", 3-th Int. Meeting on the Plastic Surface Treatment, Narni, Włochy 1989.
33. *Pat. europejski* 732 188 (1996).