

MARIAN ŻENKIEWICZ

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

Procesy utleniania i desorpcji tlenu zachodzące w warstwie wierzchniej aktywowanej folii polipropylenowej

OXIDATION AND DESORPTION OF OXYGEN FROM THE UPPER LAYER OF CORONA TREATED POLYPROPYLENE FILM

Summary — Photoelectron spectroscopy (XPS) was used to study oxidation in the upper layer of biaxially oriented PP film (BOPP). The layers examined were 0.6, 1.9 and 3.7 nm deep, corresponding to photoelectron take-off angles of 10°, 30° and 90°. X-ray and ultrahigh vacuum (UHV), associated with the study method, were found to promote desorption of oxygen from the upper layer. In the films exhibiting high activation specific energies ($E_i > 30$ kJ/m²), this desorption was found to deplete the external layer about 2 nm deep in oxygen as compared with deeper layers (Table 4, Sample 6). This depletion is one of the sources of error in the XPS method used to study polymer film upper layers.

Key words: photoelectron spectroscopy, corona treated polypropylene film, oxidation in film's upper layer, desorption of oxygen, effect of study method on results.

Analiza stanu powierzchni oraz warstwy wierzchniej (WW) różnych materiałów jest obecnie bardzo ważnym obszarem badawczym wielu dziedzin nauki i techniki [1]. W ostatnich dwudziestu latach dokonał się istotny postęp, umożliwiający lepsze poznanie procesów konstituowania tej warstwy — opracowano nowe techniki badawcze oraz skonstruowano unikatowe aparaty i urządzenia, umożliwiające dokładne określenie składu i struktury fizykochemicznej warstw wierzchnich o grubości zaledwie kilku nanometrów [2, 3]. Z aktualnych prognoz wynika, że w najbliższych latach nastąpi szybki rozwój tej dziedziny nauki, nazywanej również "inżynierią powierzchni". O rozwoju tym zdecydować będzie zapotrzebowanie na nowe materiały o specjalnych właściwościach WW, różniących się w sposób istotny od właściwości fazy objętościowej.

Przedmiotem szczególnego zainteresowania będą z pewnością te cechy WW materiałów stałych, które wpływają na reaktywność chemiczną. Ważne są również zależności odwrotne, tzn. wpływ reaktywności chemicznej na właściwości fizykochemiczne i użytkowe WW danego materiału. Z tych względów przyszłe prace powinny być prowadzone w kilku równoległych kierunkach, z których najważniejsze to nowe technologie modyfikowania WW wybranych materiałów, szczególnie badania właściwości tej warstwy oraz opracowanie nowych technik badawczych i konstruowanie aparatury specjalnej, służącej do tych badań.

Przemysłowe technologie modyfikowania WW two-

ryzyw znane są już od ponad czterdziestu lat. Modyfikacja taka ma przede wszystkim na celu nadanie tej warstwie właściwości hydrofilowych, ułatwiających procesy zadrukowywania, metalizowania, zdobienia i klejenia tworzyw. Jedną z głównych, stosowanych na skalę przemysłową metod modyfikacji jest aktywowanie, polegające na poddawaniu tworzywa działaniu plazmy niskotemperaturowej, generowanej podczas wyładowań niezupełnych (zwanych też wyładowaniami koronowymi) w powietrzu. Aktywowanie jest szczególnie często stosowane podczas modyfikowania WW poliolefinowych folii opakowaniowych.

Jednym z podstawowych skutków aktywowania jest utlenianie WW tworzywa [4]. Podczas tego procesu powstają w niej związki polarne zawierające m.in. grupy hydroksylowe, aldehydowe, ketonowe, karboksylowe i karbonylowe. Zmieniają one reaktywność WW, a także prowadzą do wzrostu swobodnej energii powierzchniowej aktywowanego tworzywa. Efektem tych procesów jest wzrost wytrzymałości złącz adhezyjnych, w których jeden z elementów stanowi tworzywo aktywowane. Z tych względów dokładna znajomość przebiegu utleniania WW tworzyw ma duże znaczenie technologiczne, gdyż umożliwia dobór odpowiednich parametrów procesu aktywowania.

Dotychczasowa wiedza o utlenianiu zachodzącym podczas aktywowania folii polipropylenowej orientowanej dwukierunkowo (BOPP) nie jest kompletna. Potrzeba bliższego poznania tego procesu oraz próba oce-

ny zastosowania w tym celu metody spektroskopii fotoelektronowej (XPS) [5, 6], stanowiły inspirację do podjęcia badań opisanych w niniejszej publikacji.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały i aparatura

Przedmiotem badań była płaska folia BOPP "Bifol AG 4001" grubości 40 μm , wytwarzana w Petrochemii Płock SA z polipropylenu o nazwie handlowej "Malen PF401". Tworzywo to charakteryzuje się dużą zawartością (> 97% mas.) fazy izotaktycznej. Głównymi jego składnikami dodatkowymi są środki przeciwutleniające, koncentraty ślizgowo-antystatyczne oraz koncentraty antyblokingowe, wprowadzane w niewielkich ilościach podczas polimeryzacji. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia tego tworzywa, w temp. 230°C i pod obciążeniem 21,2 N, zawiera się w przedziale $2,6 \pm 0,2$ g/10 min, a jego gęstość wynosi 0,91 g/cm³.

Badaną folię aktywowano na stanowisku badawczym, wyposażonym w aktywator typu AGT-2, skonstruowany i wykonany w Instytucie Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych "Metalchem". Warunki aktywania poszczególnych próbek ustalano za pomocą odpowiednich nastaw mocy generatora i prędkości przesuwu aktywowanej folii. Podczas aktywania temperatura otoczenia zawierała się w granicach $22 \pm 2^\circ\text{C}$, wilgotność względną powietrza utrzymywano na poziomie $55 \pm 3\%$, a szczelina międzyelektrodowa wynosiła 2 mm.

Pomiary utleniania WW przeprowadzono za pomocą spektrometru typu "Escalab-210", firmy VG Scientific. Źródłem promieniowania rentgenowskiego była anoda glinowa, emitująca promieniowanie AlK_α o standardowej energii fotonów wynoszącej 1486,6 eV.

Metodyka prowadzenia badań

Próbki badanej folii BOPP aktywowano z różną energią jednostkową aktywania (E_p), definiowaną jako energia dostarczana podczas tego procesu na jednostkę powierzchni. Badania podzielono na dwa etapy; pierwszy polegał na określeniu zakresu wartości jednostkowej energii aktywania i dokonaniu wstępnej oceny wpływu oddziaływania promieniowania rentgenowskiego występującego w spektrometrze na WW badanych próbek, natomiast drugi etap stanowiły badania szczegółowe próbek nieaktywowanych oraz pięciu próbek aktywowanych w warunkach różnych wartości E_p . Jednostkowe energie aktywania poszczególnych próbek zawiera tabela 1.

Zawartość tlenu w WW tych próbek określano za pomocą spektrometru fotoelektronowego w ciągu kilku godzin od chwili ich aktywania. Ponieważ podczas badań wstępnych stwierdzono wpływ promieniowania rentgenowskiego ze spektrometru na stan WW próbek, pomiary zasadnicze prowadzono stosując bardzo małą

Tabela 1. Wartości jednostkowych energii aktywania (E_p) próbek folii BOPP badanych metodą spektroskopii fotoelektronowej
T a b l e 1. Activation energies (E_p , kJ/m²) for BOPP films examined by XPS

Numer próbki	1	2	3	4	5	6
E_p , kJ/m ²	0	1,6	5	15	30	45

moc źródła promieniowania (napięcie lampy rentgenowskiej — 10 kV, prąd wyładowczy — 5 mA), stanowiącą ok. 10% mocy znamionowej.

Wszystkie pomiary wykonywano tak, aby czas oddziaływania wiązki promieniowania rentgenowskiego na badaną próbkę wynosił ok. 5 minut oraz aby warunki panujące w komorach: załadowniczej, preparatywnej i pomiarowej (tabela 2) były stałe.

Tabela 2. Warunki w poszczególnych komorach spektrometru
T a b l e 2. Operating conditions in various spectrometer chambers

Rodzaj komory	Czas pompowania, min	Rodzaj pompy	Ciśnienie, Pa
Załadownicza	3—5	Rotacyjna	$\sim 0,1$
Preparatywna	15—20	Turbomolekularna	$\sim 10^{-6}$
Pomiarowa	20—25	Jonowa i sublimacyjna	$\sim 5 \cdot 10^{-7}$

Ciśnienie w komorze pomiarowej przed rozpoczęciem pomiaru, tzn. do chwili włączenia lampy rentgenowskiej, wynosiło $(4—6) \cdot 10^{-7}$ Pa, natomiast bezpośrednio po jej włączeniu wzrastało do poziomu $(0,8—1,2) \cdot 10^{-6}$ Pa.

Pomiary prowadzono badając energię fotoelektronów pod różnymi kątami, mianowicie 10° , 30° i 90° , co odpowiada grubościom analizowanych warstw kolejno $\lambda_1 = 0,6$; $\lambda_2 = 1,9$ i $\lambda_3 = 3,7$ nm. Zmiana kąta emisji następowała wskutek obrotu stolika pomiarowego, na którym znajdowała się badana próbka, podczas gdy zarówno źródło promieniowania, jak i wlot do analizatora były podczas pomiarów nieruchome.

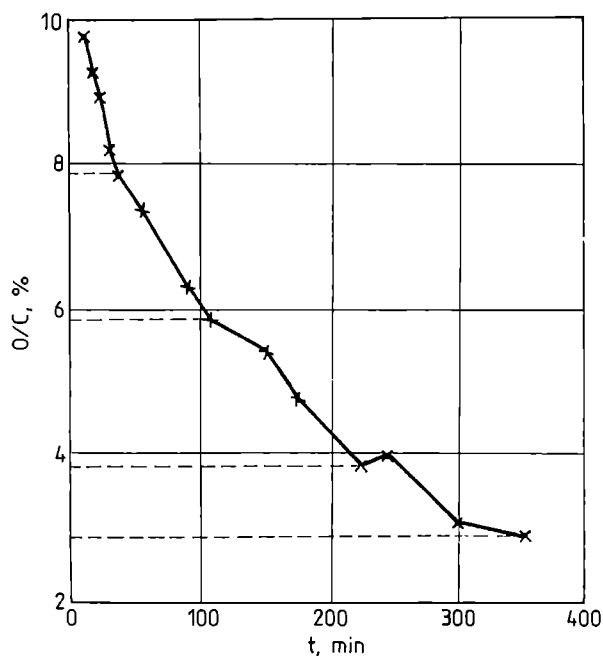
Do pomiarów w przypadku każdego kąta emisji fotoelektronów stosowano odrębne próbki. Niektóre z pomiarów wykonywano kilkakrotnie. Używany w badaniach spektrometr nie był wyposażony w monochromator ani w działo elektronowe, służące do zubożania ładunku elektrycznego powstającego w badanych próbkach, więc wpływ tego ładunku na mierzoną wartość energii wiązania fotoelektronów musiał być korygowany podczas obliczeń.

Analizę ilościową składu WW badanych próbek prowadzono za pomocą specjalnego programu komputerowego "Eclipse Data System, Version 2.1", dostarczonego przez wytwórcę spektrometru.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Podczas badań wstępnych stwierdzono, że z próbek umieszczonych w komorze pomiarowej spektrometru

wydziela się substancja gazowa. W celu ilościowego oszacowania tego zjawiska, analizowano zmiany zawartości tlenu w WW próbki nr 2 (wg tabeli 1) w zależności od czasu jej przebywania w komorze pomiarowej (rys. 1). Grubość badanej warstwy wynosiła $\lambda_3 =$



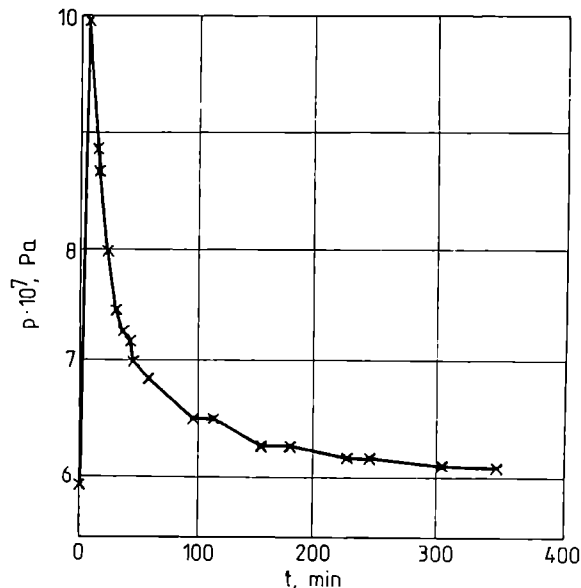
Rys. 1. Zależność zmian zawartości tlenu (O/C) w warstwie wierzchniej (WW) próbki 2 (wg tabeli 1) aktywowanej folii polipropylenowej od czasu (t) działania promieniowania kwantowego na tę próbkę

Fig. 1. The oxygen content (O/C) in the upper layer of corona treated PP film (Sample 20, Table 1) in relation to time (t) of quantum irradiation of sample

3,7 nm, co odpowiada kątowi emisji fotoelektronów wynoszącemu 90° . Jednocześnie rejestrowano zmiany ciśnienia panującego w tej komorze podczas ciągłej pracy jonowej pompy próżniowej (rys. 2).

Jak wynika z rys. 1, oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego oraz obniżonego ciśnienia na badaną próbkę, powodują ubytek tlenu znajdującego się w WW tej próbki. Może to być zarówno tlen zaadsorbowany na powierzchni próbki, jak i tlen związany w tej warstwie w postaci grup tlenowych. Badanie tego zjawiska prowadzono przez 350 minut, a zatem wielokrotnie dłużej niż trwają typowe pomiary spektrometryczne. Czas badania można podzielić na cztery okresy, w trakcie których ubytek tlenu z WW przebiega z niemal stałym natężeniem. Okresy te trwały kolejno 30; 70; 120 i 130 minut. W okresach tych utrata tlenu o 10% jego początkowej zawartości (tj. o 1%) zachodziła odpowiednio w czasie: 15; 35; 60 i 130 minut.

O tym, że w początkowej fazie działania promieniowania rentgenowskiego na badaną próbkę najintensywniej wydzielają się z niej substancje gazowe, w tym tlen,



Rys. 2. Zmiany ciśnienia (P) w komorze pomiarowej spektrometru z próbką badaną podczas ciągłej pracy pompy próżniowej

Fig. 2. Pressure (p) variation in spectrometer's measuring chamber during continuous operation of vacuum pump

świadczą zmiany ciśnienia w komorze pomiarowej (rys. 2). W ciągu pierwszych 7 minut tego działania następuje szybki wzrost ciśnienia, pomimo ciągłej pracy pompy próżniowej. W siódmej minucie ustala się chwilowa równowaga między strumieniem wydzielających się substancji lotnych a strumieniem gazu, usuwanego z komory pomiarowej. Ciśnienie odpowiadające tej równowadze kształtuje się na poziomie ok. 10^6 Pa, co wynosi w przybliżeniu 1,66 jego wartości początkowej. Następnie rozpoczyna się szybki spadek ciśnienia, świadczący o tym, że natężenie strumienia wydzielających się z próbki substancji lotnych maleje i jest już mniejsze od natężenia strumienia gazu usuwanego z komory przez pompę próżniową.

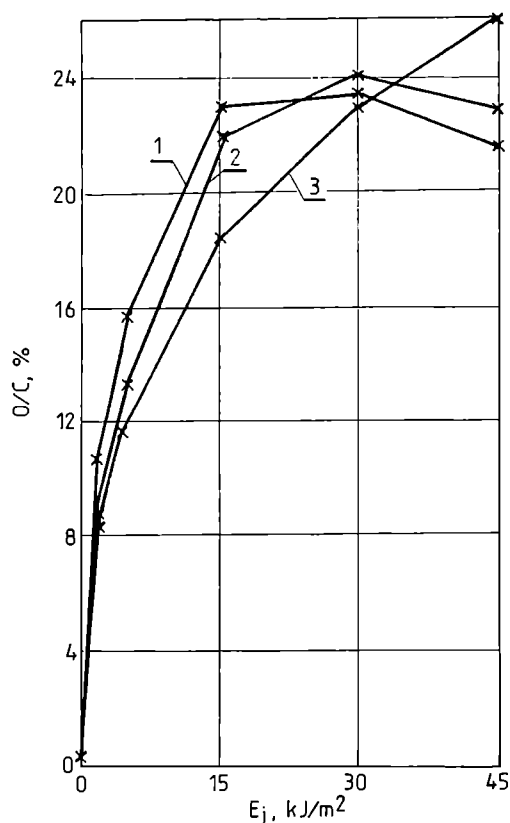
Oba przedstawione wyżej zjawiska świadczą o tym, że z badanej próbki folii umieszczonej w komorze spektrometru, gdzie panuje ciśnienie rzędu 10^7 Pa (tzn. w tzw. ultrawysokiej próżni — UHV) i poddanej działaniu promieniowania rentgenowskiego, wydzielają się substancje gazowe, w tym tlen. Zatem, badanie aktywowanej folii BOPP metodą spektroskopii fotoelektronowej powoduje zmiany w jej WW, spowodowane działaniem tego promieniowania. Aby ograniczyć te zmiany, należy zmniejszyć natężenie promieniowania rentgenowskiego oraz skrócić czas pomiarów.

Wyniki badań zawartości tlenu w WW próbek folii BOPP zawiera tabela 3 i rys. 3.

Z rysunku 3 wynika, że w zakresie jednostkowej energii aktywowanej $E_i \leq 24$ kJ/m² największe średnie stężenie tlenu występuje w najcieńszej warstwie grubości 0,6 nm. Stężenie to w kolejnych grubszych warstwach (1,9 nm oraz 3,7 nm) jest odpowiednio mniejsze. W zakresie $E_i \geq 30$ kJ/m² obserwuje się zjawisko od-

T a b e l a 3. Procentowy udział tlenu (O/C) w różnych warstwach próbek aktywowanej folii BOPP (numery próbek wg tabeli 1)
T a b l e 3. Oxygen content (O/C) in various layers of BOPP films (for sample numbers see Table 1)

Średnia głębokość badanej warstwy, nm	Udział tlenu (O/C) w badanych próbkach, %					
	1	2	3	4	5	6
$\lambda_1 = 0,6$	0,32	10,77	14,86	23,15	23,61	21,83
$\lambda_2 = 1,9$	0,53	9,10	13,40	22,18	24,32	23,16
$\lambda_3 = 3,7$	0,12	8,39	11,65	18,57	23,10	26,32



Rys. 3. Przebieg zmian procentowego udziału tlenu (O/C) w warstwie wierzchniej folii BOPP w zależności od jednostkowej energii aktywowania (E_j); średnia głębokość badanej warstwy wynosi: 1 = 0,6 nm, 2 — 1,9 nm, 3 — 3,7 nm

Fig. 3. The oxygen content (O/C) in the upper layer of BOPP film in relation to activation energy (E_j) at average depths (nm) of 1— 0.6, 2 — 1.9, 3 — 3.7

wrotne: średnie stężenie tlenu w warstwach grubości 0,6 nm i 1,9 nm maleje, a w warstwie o grubości $\lambda_3 = 3,7$ nm nadal wzrasta.

W celu interpretacji tych zjawisk należy uwzględnić wyniki przedstawione na rys. 1. Świadczą one, że podczas badań metodą XPS z próbek folii umieszczonych w spektrometrze następuje uwalnianie tlenu w postaci gazowej. Desorpcja tego tlenu z powierzchni próbki oraz z warstwy leżącej bezpośrednio pod tą powierzchnią jest znacznie łatwiejsza niż z głębiej położonych warstw materiału.

Ocena błędów, jakie występują podczas stosowania metody XPS do badań stopnia utlenienia WW tworzyw, wymaga bliższego poznania wpływu wspólnego oddziaływania na aktywowane próbki promieniowania rentgenowskiego i UHV, występujących podczas badań spektrometrycznych. Oddziaływanie to powoduje zmniejszenie średniej zawartości tlenu w najcieńszej zewnętrznej warstwie badanej w stosunku do jego zawartości w warstwach położonych głębiej. Należy przy tym uwzględnić również to, że podczas aktywowania w pierwszej kolejności następuje utlenianie najbardziej zewnętrznej warstwy tworzywa. Następnie, wraz ze wzrostem jednostkowej energii aktywowania, rośnie zawartość tlenu w tej aktywowanej warstwie a jednocześnie wzrasta jej grubość. Ponadto, jednocześnie zachodzą procesy degradacji makrocząsteczek polimeru tworzących powierzchnię badanej próbki lub leżących bezpośrednio pod tą powierzchnią. W wyniku tego procesu powstają fragmenty makrocząsteczek słabo związanych z makrocząsteczkami leżącymi w głębi materiału i zawierających m.in. grupy tlenowe. Grupy te, a także pojedyncze atomy tlenu, mogą być łatwo odrywane i usuwane pod wpływem wspólnego działania promieniowania kwantowego i UHV. Ponadto, promieniowanie to może być również przyczyną dalszej degradacji polimeru.

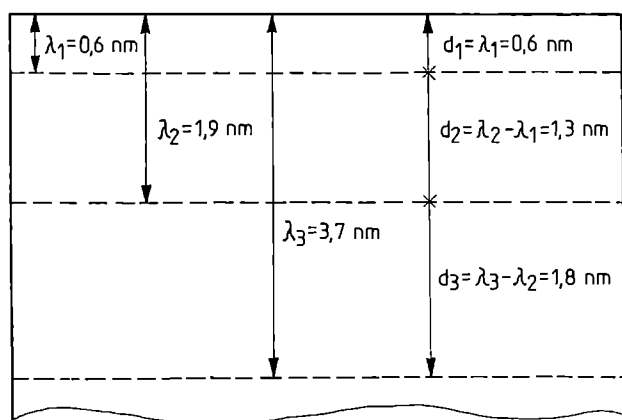
Z danych przedstawionych w tabeli 3 i na rys. 3 wynika, że zawartość tlenu w WW próbki nieaktywowanej jest znikoma, niezależnie od grubości tej warstwy; natomiast we wszystkich trzech warstwach badanych próbek aktywowanych zawartość tlenu rośnie wraz ze wzrostem E_j do poziomu 30 kJ/m². Jak już stwierdziliśmy uprzednio, po przekroczeniu tego poziomu, zawartość tlenu w warstwach grubości 0,6 i 1,9 nm maleje, podczas gdy w warstwie grubości 3,7 nm nadal rośnie. Ponadto zmiany zawartości tlenu w obu cieńszych warstwach są zbliżone.

W przypadku próbek aktywowanych w podobny sposób, tzn. w warunkach takiej samej jednostkowej energii aktywowania, różnice średniej zawartości tlenu w obu warstwach niewiele przekraczają wartość błędu bezwzględnego metody XPS, podczas gdy zawartość tlenu w warstwie najgrubszej (3,7 nm) jest wyraźnie inna. Te względne różnice są duże w przypadku próbek 2, 3, 4 i 6 i zawierają się w przedziale od 20,6 do 28,4%; wyjątek stanowi próbka 5, gdzie różnica wynosi ok. 5,3%. Jest to związane z tym, że jednostkowa energia aktywowania próbki nr 5 (30 kJ/m²) znajduje się w pobliżu przedziału, w którym następuje wyrównanie się zmierzonej zawartości tlenu we wszystkich trzech warstwach (por. rys. 3).

Przedstawione wyżej zależności mogą stanowić podstawę do zaproponowania następującej interpretacji wyników badań: wraz ze wzrostem jednostkowej energii aktywowania rośnie zawartość tlenu w WW, przy czym jest ona największa w warstwie najcieńszej (0,6 nm), a mniejsza w pozostałych warstwach. Jest to spowodowane faktem, że w zakresie wartości E_j do ok. 20

kJ/m^2 energia strumienia zjonizowanych cząsteczek plazmy niskotemperaturowej nie powoduje jeszcze istotnej degradacji polimeru. Jest ona także niewystarczająca do tego, aby spowodować utlenianie położonego głębiej polimeru, np. w warstwie grubości 1,9 nm. Gdy jednostkowa energia aktywowania zawiera się w przedziale 15–30 kJ/m^2 (próbki 4 i 5 w tabeli 3) następuje nasycenie tlenem WW grubości 1,9 nm, a jednocześnie wzrasta degradacja polimeru w tej warstwie. W przypadku $E_j > 30 \text{ kJ/m}^2$ (próbka 6) następuje dalsza degradacja polimeru, co ułatwia uwalnianie tlenu z tej warstwy pod wpływem promieniowania rentgenowskiego i UHV, natomiast w warstwie polimeru położonej głębiej niż 1,9 nm, procesy degradacji i uwalniania tlenu zachodzą w mniejszym zakresie. Z tego względu średnia zawartość tlenu w warstwie grubości 3,7 nm nadal rośnie wraz ze wzrostem jednostkowej energii aktywowania. W tym przypadku zmniejszona wskutek desorpcji zawartość tlenu w warstwie 1,9 nm, stanowiącej składową część warstwy grubości 3,7 nm, jest skompensowana wzrostem zawartości tlenu w głębszej części tej warstwy.

W celu dalszej oceny procesu utleniania i desorpcji tlenu można także obliczyć średnią zawartość tlenu w kolejnych warstwach badanych próbek. Podział tych warstw przedstawia rys. 4.



Rys. 4. Położenie warstw badanych ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) a także kolejnych warstw (d_1, d_2, d_3) w badanej warstwie, których dotyczą obliczone wartości średniej zawartości tlenu (por. tabela 4)

Fig 4 Positions of the layers examined ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) and of the subsequent layers in the layer examined (d_1, d_2, d_3) in which average oxygen contents were calculated (Table 4)

Podstawę obliczeń średniej procentowej zawartości tlenu w warstwach d_1, d_2 i d_3 stanowią wyniki pomiarów przedstawione w tabeli 3. Do obliczeń tych można zastosować zależność (1), którą można uogólnić na dowolną liczbę warstw:

$$x_i = \frac{\lambda_i p_i - \lambda_{i-1} p_{i-1}}{\lambda_i - \lambda_{i-1}}; \quad i = 1, 2, 3 \quad (1)$$

gdzie: x_i — średnia procentowa zawartość tlenu w warstwie d_i ; p_i — średnia procentowa zawartość tlenu w warstwie λ_i ; d_i — grubość poszczególnych warstw (nm), przy czym $x_1 = p_1$ oraz $\lambda_1 = d_1$

Wyniki obliczeń przeprowadzonych na podstawie zależności (1) i danych z tabeli 3 zawiera tabela 4.

Tabela 4. Wyniki obliczeń wg zależności (1) procentowego udziału tlenu (O/C) w kolejnych warstwach badanych próbek
Table 4. Calculated (eqn. 1) oxygen contents (O/C) in subsequent layers in samples examined

Grubość kolejnych warstw, nm	Udział tlenu (O/C) w poszczególnych warstwach badanych próbek, %				
	2	3	4	5	6
$d_1 = 0,6$	10,77	14,86	23,15	23,61	21,83
$d_2 = 1,3$	8,33	12,73	21,73	24,65	23,77
$d_3 = 1,8$	7,64	10,12	14,76	21,81	29,66

Tak więc, wraz ze wzrostem jednostkowej energii aktywowania wzrasta stopień utlenienia warstw d_1, d_2, d_3 , przy czym zmniejsza się on w głąb materiału (próbki 2, 3, 4). Jednocześnie maleją względne różnice między stopniem utlenienia warstwy d_1 i d_2 wynoszące odpowiednio 29,29, 16,73 i 6,54% stopnia utlenienia warstwy d_2 . W przypadku próbek 5 i 6 zmierzona zawartość tlenu w warstwie d_1 jest mniejsza niż w warstwie d_2 , a w przypadku próbki 6 zawartość ta jest największa w warstwie d_3 (29,66%). Ponieważ podstawę obliczeń stanowiły pomiary wykonane za pomocą spektrometru, wyniki są obarczone błędami wynikającymi z efektów oddziaływania promieniowania rentgenowskiego i UHV na badane próbki.

Z badań próbki 2 wynika (rys. 1), że w ciągu pierwszych pięciu minut działania promieniowania rentgenowskiego i UHV, tzn. w czasie przeprowadzania pojedynczego pomiaru, następuje zmniejszenie o ok. 0,6% tlenu zawartego w warstwie $\lambda_3 = 3,7$ nm. Przeliczając to na ubytek tlenu wyłącznie z warstw grubości $\lambda_1 = 0,6$ nm i $\lambda_2 = 1,9$ nm otrzymuje się odpowiednio zmniejszenie zawartości tlenu, jakie zachodzi w tych warstwach, o 3,7 i 1,17%. Wartości te umożliwiają przybliżone oszacowanie ubytku tlenu z WW próbki następujące w wyniku jej badań w spektrometrze. Zmniejszenie zawartości tlenu w warstwie d_1 w porównaniu z warstwą d_2 próbek 5 i 6 oraz zmniejszenie jej w warstwie d_2 w porównaniu z warstwą d_3 próbki 6 jest prawdopodobnie spowodowana tym, że wraz ze wzrostem jednostkowej energii aktywowania następuje coraz większa degradacja polimeru z WW poszczególnych próbek, ułatwiająca desorpcję tego tlenu.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań folii BOPP, mogą stanowić podstawę do sformułowania następujących wnio-

ków:

— Podczas badań aktywowanej folii BOPP metodą spektroskopii fotoelektronowej (XPS) następuje desorpcja tlenu zawartego w jej WW, co stanowi jedno ze źródeł błędów tej metody.

— Desorpcja tlenu z WW powoduje, że pomiary wykonane metodą XPS wykazują mniejszą zawartość tlenu w warstwie grubości do 2 nm niż w warstwie leżącej głębiej. Jest to wyjątkowo widoczne w próbkach silnie aktywowanych, tzn. w warunkach $E_j > 30 \text{ kJ/m}^2$.

— Ze wstępnych oszacowań wynika, że błąd pomiaru, którego źródłem jest omawiana desorpcja, kształtuje się na poziomie od kilku do kilkunastu procent wartości mierzonej. Błąd ten wzrasta wraz z badaniem coraz cieńszych WW folii BOPP, tzn. wraz ze zmniejszaniem kąta emisji fotoelektronów.

— W zakresie jednostkowej energii aktywowania $E_j \leq 15 \text{ kJ/m}^2$, stosowanej w procesach uszlachetniania folii BOPP, zawartość tlenu wnikającego do WW podczas aktywowania szybko maleje wraz ze wzrostem odległości od powierzchni tej folii.

Przedstawiona próba analizy wpływu promieniowania rentgenowskiego i UHV na wyniki pomiarów utleniania WW aktywowanej folii BOPP ma charakter wstępny. Brak jest dotychczas publikacji, które mogłyby stanowić odpowiedni materiał porównawczy, a również zakres wykonanych badań nie jest pełny. Zostały one ograniczone do warstwy grubości 3,7 nm, co wynika z zastosowanego źródła promieniowania AlK_{α} emitującego kwanty o energii 1486,6 eV. Zastosowanie innego źródła promieniowania rentgenowskiego o większej energii (np. anody z krzemu lub tytanu) umożliwiłyby badania głębszych warstw tworzywa, ale jednocześnie powodowałyby większą jego degradację i pogarszałyby rozdzielczość spektrometru.

Dalsze badania powinny obejmować w pierwszej kolejności analizę składu gazów wydzielających się z pró-

bek badanych w spektrometrze oraz pomiary zmiany zawartości tlenu w próbkach aktywowanych z różną jednostkową energią aktywowania w zależności od czasu działania promieniowania rentgenowskiego i UHV na te próbki. Ważne byłoby również bliższe zbadanie przebiegu degradacji tworzywa w komorze pomiarowej spektrometru w celu przeprowadzenia analizy ilościowej tego procesu. Jednak ze względu na fakt, że przedmiot takich badań stanowi bardzo cienka warstwa tworzywa, są one trudne i obciążone dość dużymi błędami.

Niniejsza praca wykonana została w ramach projektu badawczego 7 T08E 004 13, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

1. Burakowski T., Wierzchoń T.: "Inżynieria powierzchni metali", WNT, Warszawa 1995.
2. Praca zbiorowa: "Surface Analysis — The Principal Techniques" (red. Vickerman J. C.), Wiley, Chichester 1997.
3. Chan C. M.: "Polymer Surface Modification and Characterization", Hanser, Nowy Jork 1994.
4. Żenkiewicz M.: "Modyfikacja właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej folii polietylenowej metodą wyładowań niezupełnych", Zesz. Nauk. Pol. Śląskiej, nr 1052, Mechanika Z. 98, Gliwice 1990.
5. Praca zbiorowa: "Practical Surface Analysis" (red. Briggs D., Seah M. P.), Wiley, Chichester 1996.
6. Żenkiewicz M., Gołębiewski J.: *Polimery* 1999, 44, 246.

Otrzymano 17 XII 1999 r.

NOWE NORMY

cd. ze str. 739

EN 12293:1999 Plastics piping systems — Thermoplastics pipes and fittings for hot and cold water — Test method for the resistance of mounted assemblies to temperature cycling (Systemy rurociągów z tworzyw sztucznych — Rury i kształtki z tworzyw termoplastycznych do wody gorącej i zimnej — Metoda badania odporności zmontowanych zespołów na cykliczne zmiany temperatury).

ISO 10618:1999 Carbon fibre — Determination of tensile properties of resin-impregnated yarn (Włókna węglowe — Wyznaczanie właściwości mechanicznych przy rozciąganiu przędzy impregnowanej żywicą).

Podstawa: *Normalizacja* 2000, 68, nr 3, 25—26, 30.

EN 12409:1999 Rubber and plastics machines — Thermoforming machines — Safety requirements (Maszyny do przetworstwa gumy i tworzyw sztucznych — Maszyny do kształtowania termicznego — Wymagania bezpieczeństwa).

EN 12590:1999 Textiles — Industrial sewing threads made

wholly or partly from synthetic fibres (Tekstylija — Nici szwalne techniczne wytwarzane całkowicie lub częściowo z włókien syntetycznych).

ISO 11561:1999 Ageing of thermal insulation materials — Determination of the long-term change in thermal resistance of closed-cell plastics (accelerated laboratory test methods) [Starzenie materiałów termoizolacyjnych — Oznaczanie długoterminowych zmian oporu cieplnego tworzyw sztucznych spienionych o komórkach zamkniętych (metody laboratoryjnych prób przyspieszonych)].

ISO 11759:1999 Rubber hoses and hose assemblies for dispensing liquefied petroleum gases (LPGs) — Specification (Węże i przewody gumowe do dystrybutorów paliwowych do gazu płynnego — Wymagania).

Podstawa: *Normalizacja* 2000, 68, nr 4, 23—24, 28.