

MARIAN ŻENKIEWICZ ^{*)1)}, STANISŁAW LUTOMIRSKI ^{**)2)}

Wpływ ciepła na niektóre właściwości warstwy wierzchniej folii polimerowych przeznaczonych do formowania próżniowego

Streszczenie — Przedstawiono wpływ jednostkowej energii aktywowania (E_j , regulowanej szybkością przesuwu — tabela 1) folii PP, PS i PET, stosowanych w procesach formowania próżniowego, na wartości kąta zwilżania, swobodnej energii powierzchniowej i stopnia utlenienia ich warstwy wierzchniej (WW). Kąt zwilżania wodą, formamidem i diiodometanem badano za pomocą goniometru, swobodną energię powierzchniową (SEP) obliczano metodą Owensa-Wendta, a stopień utlenienia (SU) WW badano metodą spektroskopii fotoelektronowej (XPS). Badania wykonywano bądź bezpośrednio po aktywowaniu, bądź po ogrzaniu aktywowanej folii do temp. ok. 150 °C i ochłodzeniu do temp. ok. 23 °C. Stwierdzono, że wartości SEP obliczone na podstawie kątów zwilżania wodą i diiodometanem są większe, niż obliczone na podstawie kątów zwilżania formamidem i diiodometanem. Ogrzewanie badanych folii powoduje w każdym przypadku zmniejszenie wartości SEP oraz w niewielkim stopniu zmniejsza SU w przypadku WW folii PP i PS, a nie zmienia tej wielkości w przypadku folii PET.

Słowa kluczowe: folie polimerowe, formowanie próżniowe, wyładowania koronowe, jednostkowa energia aktywacji, swobodna energia powierzchniowa, stopień utlenienia.

EFFECT OF HEAT ON SOME PROPERTIES OF SURFACE LAYER OF POLYMERIC FILMS USED FOR VACUUM FORMING

Summary — The effects of specific energy of activation (E_j — controlled by speed of travel) of PP, PS or PET films, used in vacuum forming processes, on the values of contact angle, surface free energy and oxidation degree of the surface layer (WW) were presented. Contact angles with water, formamide or diiodomethane were measured by goniometer, surface free energy (SEP) was calculated using Owens-Wendt method and oxidation degree (SU) of WW was investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The measurements were done either after the film activation or after heating of activated film up to temperature about 150 °C and subsequent cooling to temperature about 23 °C. It was found that SEP values (Fig. 1—3) calculated on the basis of contact angles with water and diiodomethane (Table 2—4) were higher than those calculated on the basis of contact angles with formamide and diiodomethane. Heating of the films investigated decreased SEP value in every case and slightly decreased SU of WW of PP or PS (Fig. 4, 5) but not in case of PET (Fig. 6).

Key words: polymeric films, vacuum forming, corona discharge, specific energy of activation, surface free energy, oxidation degree.

PODSTAWY PROCESU FORMOWANIA PRÓŻNIOWEGO

Formowanie próżniowe, nazywane też termoformowaniem (ang. *thermoforming*) jest jedną z kilku ważnych metod wytwarzania pojemników tworzywowych, stosowanych głównie do pakowania żywności, lekarstw, niektórych kosmetyków, a także farb, klejów i past. Początki tej technologii datują się już na lata pięćdziesiąte ubiegłego stulecia, dlatego też jest ona dość dobrze poznana zarówno pod względem naukowym, jak i aplikacyjnym. Mimo to jednak liczba opublikowanych prac

naukowych i naukowo-technicznych poświęconych tej metodzie jest znacznie mniejsza niż prac dotyczących np. wytłaczania albo wtryskiwania [1—5].

Rozpowszechnioną odmianę procesu formowania próżniowego stanowi metoda realizowana za pomocą wielozadaniowej maszyny wytwarzającej pojemniki i jednocześnie je napełniającej. Pierwszym etapem tego procesu jest ogrzanie folii bądź płyty z termoplastycznego materiału polimerowego (lub tylko jej wybranych fragmentów), do temperatury, w której materiał staje się plastyczny i łatwo poddaje się rozciąganiu. Etap ten realizuje się w komorze grzewczej, a źródłem ciepła mogą być: promieniowanie podczerwone, gorące powietrze lub specjalna płyta metalowa, służąca do bezpośredniego przekazywania ciepła wybranym fragmentom materiału. Ogrzane tworzywo polimerowe jest przemieszczane i nakładane na formę próżniową, znajdującą się

^{*)} Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Instytut Techniki, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz.

^{**)} Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych „Metalchem”, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

¹⁾ Autor do korespondencji; e-mail: marzenk@ukw.edu.pl

w bezpośrednim sąsiedztwie komory grzewczej. Kanały znajdujące się w formie umożliwiają usunięcie z niej powietrza za pomocą pompy próżniowej. Następnie ogrzana folia lub płyta polimerowa, pod wpływem ciśnienia atmosferycznego, a w niektórych przypadkach także pod wpływem siły wywieranej na nią przez specjalny trzpień, zostaje wtłoczona do formy, tworząc pojemnik o zewnętrznym kształcie odwzorowującym kształt gniazda tej formy. Taki sposób wytwarzania pojemników nazywa się formowaniem negatywowym, w odróżnieniu od pozytywowego, który polega na nakładaniu i obciążaniu materiału formowanego na formie mającej gniazdo wypukłe [3, 6].

Istotnym kryterium jakościowym tak wytworzonego pojemnika jest odpowiednie ukształtowanie grubości jego ścianki. Uzyskanie pożądanego rozkładu tej grubości zależy zarówno od konstrukcji formy oraz technologii prowadzenia procesu formowania próżniowego, jak i od właściwości formowanego materiału polimerowego. Najczęściej stosowanymi w tym procesie polimerami są: polistyren, poli(chlorek winylu) twardy, poli(tereftalan etylenu), polipropylen i polietylen dużej gęstości [2, 7].

W technologii formowania próżniowego istotne znaczenie ma dobór temperatury formowania pojemnika. Właściwie dobrana temperatura wpływa na jakość produktu, a także na koszty jego wytwarzania. Formowanie pojemników z materiału ogrzanego do zbyt niskiej temperatury stwarza trudności podczas wtłaczania do formy oraz znacznie ogranicza możliwości uzyskania właściwego rozkładu grubości ścianki. Z kolei formowanie pojemników z materiału ogrzanego do zbyt wysokiej temperatury powoduje nadmierne koszty procesu i deformację kształtu produktu oraz, spowodowane krystalizacją, zmiany właściwości optycznych materiału. Dlatego też w procesie formowania próżniowego zaleca się następujące wartości temperatury ogrzewania poszczególnych polimerów: PS — 149 °C, PVC — 138 °C, PET — 149 °C, PP — 154 °C, PE-HD — 146 °C [6].

Metodą formowania próżniowego wytwarza się pojemniki stosowane w różnorodnych dziedzinach, m.in. do obudowy urządzeń i podzespołów elektronicznych [8], na części wyposażenia samochodów [9] oraz jako zbiorniki paliwowe w samochodach [10]. Pomimo wieloletnich doświadczeń, maszyny i obejmujące je linie przemysłowe oraz technologie formowania próżniowego znajdują się ciągle na etapie dynamicznego rozwoju [11–14]. Ważnym problemem, także związanym z formowaniem próżniowym, jest zagospodarowanie odpadów powstających w procesach produkcyjnych, albowiem masa takich odpadów może przekraczać 30 % masy materiału wprowadzanego do urządzeń termoformujących [15].

Zdecydowaną większość pojemników wytwarzanych metodą formowania próżniowego etykietuje się lub zadrukowuje. W przypadku zadrukowywania konieczne jest modyfikowanie warstwy wierzchniej (WW)

materiału polimerowego w celu zwiększenia oddziaływań adhezyjnych między farbą drukarską a powierzchnią pojemnika. Dwie podstawowe metody modyfikacji WW materiału już uformowanych pojemników to wyładowania koronowe i opłomienianie [16, 17].

W typowych liniach formowania próżniowego drukarki wyposaża się w urządzenia do modyfikowania (aktywowania) WW wytwarzanych pojemników, zwane aktywatorami wyładowań koronowych. Aktywatory takie zwiększają wartości swobodnej energii powierzchniowej (*SEP*) do poziomu gwarantującego dobrą przyczepność nadruku. Ze względu na różne kształty i wymiary pojemników oraz nieciągłość procesu drukowania, uzyskanie właściwych efektów aktywowania jest uwarunkowane rozwiązaniem wielu trudnych problemów technicznych. Zalicza się do nich konieczność wykonania skomplikowanych urządzeń pozycjonujących, dobór elektrod wyładowczych o kształcie odpowiadającym kształtowi aktywowanego pojemnika oraz zaprojektowanie i wykonanie rozbudowanego układu sterującego pracą generatora.

Problemy tych można byłoby częściowo uniknąć, gdyby proces aktywowania prowadzić bezpośrednio po wytłoczeniu folii lub płyty z materiału polimerowego, podobnie jak to jest realizowane w większości linii wytwarzających folie opakowaniowe. Jednak wprowadzenie tego rozwiązania w liniach do formowania próżniowego pojemników wymaga badań wpływu krótkotrwałego ogrzewania oraz rozciągania gotowego i aktywowanego uprzednio materiału (podczas wytwarzania tych pojemników) na wartość *SEP* jego warstwy wierzchniej; dotychczas jednak brak jest wystarczających podstaw naukowych tego zjawiska.

Celem badań opisanych w niniejszym artykule było określenie zmian kąta zwilżania [18], wartości *SEP* [19] i stopnia utleniania (*SU*) warstwy wierzchniej, zachodzących pod wpływem krótkotrwałego ogrzewania aktywowanych folii tworzywowych [polipropylenowej, polistyrenowej i z poli(tereftalanu etylenowego)] stosowanych powszechnie w procesach formowania próżniowego pojemników. Ponadto, badania te dotyczyły określenia różnic w wartościach *SEP* obliczonych metodą Owensa—Wendta przy użyciu różnych zestawów cieczy pomiarowych.

Wyniki naszej pracy mogą służyć do oceny możliwości prowadzenia procesu aktywowania przed ukształtowaniem wspomnianych pojemników.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Przedmiot badań stanowiły folie płaskie, wytworzone metodą wytłaczania w warunkach przemysłowych z trzech różnych materiałów. Były to:

— polipropylen izotaktyczny „Malen PF-101” (PP) zawierający 1 % mas. środka zmniejszającego groma-

dzenie się ładunku elektrycznego na powierzchni i w WW folii (czyli tzw. antystatka), o MFR 2,16 kg, 230 °C = 2,4—3,2 g/10 min, prod. PKN Orlen w Płocku;

— polistyren wysokoudarowy „Owispol 945 A” (PS) (modyfikowany kauczukiem, zawierający 3 % mas. antystatka) o MFR 5 kg; 200 °C = 3,5 g/10 min, prod. firmy Dwory S.A. w Oświęcimiu;

— poli(tereftalan etylenu) amorficzny „Elpet 2002” (PET) (zawierający 2 % mas. środka antyblokingowego) o lepkości istotnej = 0,8 dl/g i stopniu krystaliczności ok. 55 %, prod. firmy Elana S.A. w Toruniu.

Grubości folii wynosiły 320 μm (PP), 210 μm (PS) i 300 μm (PET).

Aktywowanie folii

Badane folie aktywowano jednostronnie na stanowisku badawczym, opisanym szczegółowo w [18]. Do ogrzewania folii zastosowano komorę cieplną „KG-100/200” firmy Elkon Polska, z wewnętrznym obiegiem powietrza i źródłem ciepła w postaci grzejników elektrycznych.

Aktywowanie prowadzono w warunkach swobodnego dostępu powietrza, w temperaturze otoczenia (ok. 22 °C) i w atmosferze o wilgotności względnej ok. 65 %. Warunki te w przybliżeniu odpowiadają warunkom występującym podczas wytwarzania opakowań tworzywowych na skalę przemysłową.

Jednostkową energię wyładowań koronowych (energię aktywowania E_j , J/m²) obliczano ze wzoru:

$$E_j = \frac{P}{l \times v} \quad (1)$$

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

T a b e l a 1. Wartości prędkości (v) przesuwu folii stosowane w procesie aktywowania poszczególnych próbek

T a b e l e 1. Speed of travel (v) values used in the process of the samples' activation

v , m/min	0	128	64	32	16	8	4
E_j , kJ/m ²	0	0,744	1,488	2,976	5,952	11,905	23,810

Ponieważ zastosowany aktywator folii ma elektrodę wyładowczą o stałej długości ($l = const.$), to na wartość E_j można wpływać na drodze zmiany P i/lub v . Aby uniknąć błędów wynikających z nieliniowej charakterystyki strat generatora, wartości E_j odnoszące się do poszczególnych próbek określano regulując odpowiednio wartości v , a nie zmieniając przy tym mocy wyładowań koronowych ($P = 2000$ W). Zastosowane przez nas wartości v w procesie aktywowania próbek przedstawiono w tabeli 1.

Ogrzewanie aktywowanych próbek

Przed rozpoczęciem ogrzewania próbek prowadzono badania wstępne umożliwiające kalibrację komory, ustalenie nastawów regulatorów temperatury i określenie czasu ogrzewania. Następnie próbki folii umieszczano wewnątrz komory cieplnej w sposób zapewniający swobodny dostęp powietrza grzewczego do całej powierzchni próbki. Czas ogrzewania próbek wynosił ok. 10 s.

Metodyka badań

— **Pomiarów kąta zwilżania** aktywowanych folii dokonywano za pomocą goniometru G-10 (firmy Krüss GmbH, Niemcy) wyposażonego w układ automatycznego dozowania i odciągania kropli pomiarowej, przy użyciu następujących cieczy pomiarowych:

1/ wody dwukrotnie destylowanej (W) (*aqua purificata*), prod. Maggie, Polska;

2/ formamidu (F) (98 % HCONH₂), prod. Sigma, Aldrich GmbH, Niemcy;

3/ diiodometanu (D) (99 % CH₂I₂), prod. Sigma, Aldrich GmbH, Niemcy.

Pierwsze pomiary kąta zwilżania wykonywano po upływie ok. 1h od zakończenia aktywowania powierzchni folii. Objętość kropli pomiarowej wszystkich stosowanych cieczy wynosiła 3 mm³. Czas od chwili osadzenia kropli na powierzchni próbki do ustalenia się kąta zwilżania mieścił się w przedziale 36—60 s. Wartości kątów zwilżania każdej z próbek przez każdą z cieczy pomiarowych (W, F, D) określano prowadząc 12 pomiarów i odrzucając dwa skrajne wyniki. Z pozostałych wyników obliczano średnią arytmetyczną i przyjmowano ją za rzeczywistą wartość kąta zwilżania danej próbki przez daną ciecz pomiarową. Średnie odchylenie standardowe we wszystkich pomiarach nie przekraczało 3 °.

— **Obliczenia wartości SEP** w odniesieniu do dwóch różnych zestawów cieczy pomiarowych (W+D i F+D) prowadzono metodą Owens-Wendta, stosując procedury opisane w [16]. W obliczeniach tych przyjęto wartości SEP poszczególnych cieczy pomiarowych i ich składowych przedstawione w [20].

— **Stopień utlenienia WW** badanych folii oceniano metodą spektroskopii fotoelektronowej (XPS) w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie. Użyto spektrometru elektronowego „Escalab-210” firmy VG Scientific (Anglia) stosując promieniowanie rentgenowskie AlK_α emitowane z katody glinowej (energia fotonów = 1486,6 eV). Spektrometr nie był wyposażony w działo elektronowe do kompensacji powierzchniowego ładunku elektrycznego.

Stopień utlenienia (wyrażony w procentach) definiowany jest jako iloraz liczby atomów tlenu i sumy wszystkich atomów identyfikowanych w WW badanego materiału. Mierzono go w warunkach małej mocy źródła promieniowania (ok. 20 % wartości znamionowej, tzn.

ok. 100 W), poddając próbki działaniu promieniowania rentgenowskiego możliwie najkrócej (1–5 min), tak aby zminimalizować niekorzystne efekty działania tego promieniowania na badane folie. Po umieszczeniu próbek w komorze wstępnej spektrometru obniżano ciśnienie do poziomu 10^{-4} Pa, następnie wprowadzano te próbki do komory pomiarowej i obniżano w niej ciśnienie do poziomu 10^{-6} Pa. Pomiary wykonywano ustawiając próbki pod kątem 90° w stosunku do kierunku wiązki padającego na nie promieniowania. W takich warunkach pomiarów średnia mierzona grubość badanej WW wynosiła w przybliżeniu 4 nm.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Zmiany kąta zwilżania pod wpływem aktywowania i ogrzewania folii

Wyniki pomiarów wpływu wartości E_j na kąty zwilżania folii PP, PS i PET przy użyciu trzech cieczy pomiarowych (W, F i D) — bezpośrednio po aktywowaniu (wskaźnik: „0”) oraz po ogrzaniu i ostudzeniu tych folii (wskaźnik: „1”) — przedstawiono w tabelach 2–4.

T a b e l a 2. Wpływ jednostkowej energii aktywowania (E_j) na wartość kąta zwilżania (deg) folii PP

T a b l e 2. Effect of specific energy of activation (E_j) on the value of contact angle (deg) of PP film

Symbol próbki	E_j , kJ/m ²						
	0	0,744	1,488	2,976	5,952	11,905	23,810
W0	83,4	69,1	58,1	52,1	47,2	40,4	42,5
W1	86,4	80,9	75,2	59	56,4	56,2	57,6
F0	71,4	53,2	38,5	33,5	32,1	17,3	19,1
F1	74	61,4	52	48,1	36,7	37,4	26,6
D0	41,8	39,6	39	31,9	33	28,1	28,5
D1	28,3	28,7	30,3	28,7	29,7	27,7	25,6

Z tabeli 2 wynika, że kierunki zmian kątów zwilżania wodą i formamidem nieogrzewanej folii PP (próbki W0 i F0) wraz ze zwiększeniem wartości E_j są takie same. W obu przypadkach kąt ten monotonicznie maleje, przy czym największe zmiany zachodzą w przedziale $0 \leq E_j \leq 3,0$ kJ/m². Natomiast zmiany kąta zwilżania dijdometanem (próbki D0) w całym zakresie stosowanych wartości E_j są niewielkie. Na tej podstawie można wnioskować, że, pod wpływem aktywowania, w WW folii PP zwiększają się oddziaływania polarne, natomiast oddziaływania dyspersyjne pozostają na stałym poziomie.

Podobnie zachowuje się ogrzewana folia PP, jednak z tą różnicą, że w odniesieniu do wartości $E_j > 6$ kJ/m² zmiany kąta zwilżania aczkolwiek są także niewielkie, to nie mają one charakteru monotonicznego, a ich kierunek jest różny.

Porównując między sobą kąty zwilżania poszczególnymi cieczami pomiarowymi folii PP nieogrzewanej i ogrzewanej, z zastosowaniem w aktywowaniu takiej samej wartości E_j , można zauważyć ogólną prawidłowość polegającą na tym, że w każdym przypadku kąt zwilżania aktywowanej folii ogrzewanej jest zawsze większy niż kąt zwilżania aktywowanej folii nieogrzewanej.

Różnice wartości kąta zwilżania wodą bądź formamidem próbek nieogrzewanych i ogrzewanych, zawierają się w przedziale $3,9^\circ$ — $16,8^\circ$ i nie zależą w sposób jednoznaczny od wartości E_j . Najmniejsze różnice między tymi kątami ($1,3^\circ$ — $2,9^\circ$) występują w próbkach nieaktywowanych ($E_j = 0$), a także przy użyciu dijdometanu ($1,9^\circ$ — $5,9^\circ$).

Można więc stwierdzić, że krótkotrwałe ogrzewanie folii PP do temp. ok. 146°C nie wpływa w sposób istotny na oddziaływania dyspersyjne, a jednocześnie zmniejsza oddziaływania polarne występujące w WW ogrzewanych próbek. Jest to zjawisko niekorzystne, gdyż może powodować zmniejszenie adhezji między folią PP a farbami drukarskimi, środkami zdobniczymi i klejami, stosowanymi w procesach wytwarzania opakowań.

T a b e l a 3. Wpływ jednostkowej energii aktywowania (E_j) na zmiany kąta zwilżania (deg) folii PS

T a b l e 3. Effect of specific energy of activation (E_j) on the value of contact angle (deg) of PS film

Symbol próbki	E_j , kJ/m ²						
	0	0,744	1,488	2,976	5,952	11,905	23,810
W0	91,5	61,2	53,9	48,6	43,5	41	38,2
W1	94,2	79,2	74,9	58,9	63,1	61,8	63
F0	79,7	41,3	40	26,4	26	23,5	29,1
F1	83,4	62,8	58,3	44	36,4	37,1	42,2
D0	47	45,1	36,9	35,8	36	33,9	36,8
D1	33,4	32,6	31	31,8	30,7	30,6	31,8

T a b e l a 4. Wpływ jednostkowej energii aktywowania (E_j) na zmiany kąta zwilżania (deg) folii z PET

T a b l e 4. Effect of specific energy of activation (E_j) on the value of contact angle (deg) of PET film

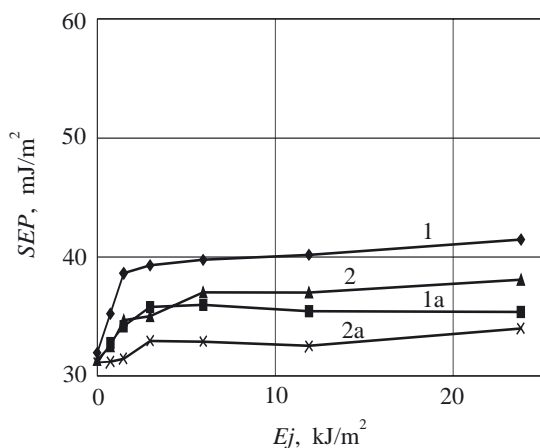
Symbol próbki	E_j , kJ/m ²						
	0	0,744	1,488	2,976	5,952	11,905	23,810
W0	97,9	77	71,1	69,3	68,9	67,4	58,7
W1	99,4	81,4	77,8	76,3	72,8	76,4	75,5
F0	81,9	66,7	60,6	58,8	54	53,7	52,2
F1	83,2	72	67,7	66,8	62,6	66,1	58,8
D0	53,3	53,2	50,2	50,5	49,7	50,6	48,3
D1	56,2	55,8	55,1	52,4	53,6	53,2	54,2

Zmiany kąta zwilżania można zaobserwować również podczas aktywowania i ogrzewania próbek folii PS

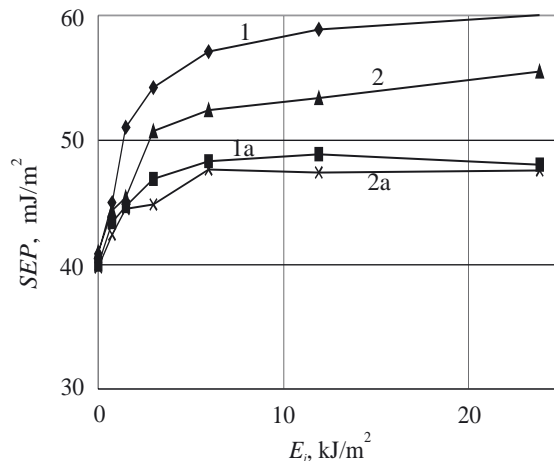
i PET (tabele 3 i 4). W odróżnieniu jednak od folii PP, wszystkie próbki ogrzewanych folii PS i PET charakteryzują się mniejszym kątem zwilżania diiodometanem niż próbki folii nieogrzewanej. Duże różnice wartości tych kątów występują zwłaszcza w próbkach nieaktywowanych (PS — $13,6^\circ$, PET — $13,5^\circ$) oraz w próbkach aktywowanych w warunkach: $E_j \approx 0,75 \text{ kJ/m}^2$ (PS — $12,5^\circ$, PET — $10,9^\circ$). Natomiast podobnie jak próbki folii PP, ogrzewane próbki folii PS i PET charakteryzują się większym kątem zwilżania wodą lub formamidem, niż próbki nieogrzewane. Różnice wartości tych kątów są tu jednak znacznie większe niż w przypadku folii PP — wynoszą bowiem $10,4^\circ$ – $24,8^\circ$ (PS) oraz $4,6^\circ$ – $20,1^\circ$ (PET). Zatem krótkotrwałe ogrzewanie folii PS i PET do temp. ok. 149°C powoduje zwiększenie występujących w WW tych folii oddziaływań dyspersyjnych i zmniejszenie oddziaływań polarnych.

Zmiany swobodnej energii powierzchniowej pod wpływem aktywowania i ogrzewania folii

Zależność wartości SEP od wartości E_j wszystkich badanych próbek przedstawiono na rysunkach 1–3. Przyjęto przy tym taki sam zakres wartości na osi SEP, dzięki czemu różnice w wartościach SEP folii z poszczególnych rodzajów polimerów są lepiej widoczne. Jak wynika z wykresów, ze wzrostem wartości E_j na ogół wzrastają monotonicznie (ale z różnymi szybkościami) wartości SEP badanych próbek. Nieliczne zaobserwowane odstępstwa od tego przebiegu w przypadku niektórych próbek folii aktywowanych najintensywniej mogą być spowodowane niejednorodnościami WW tych

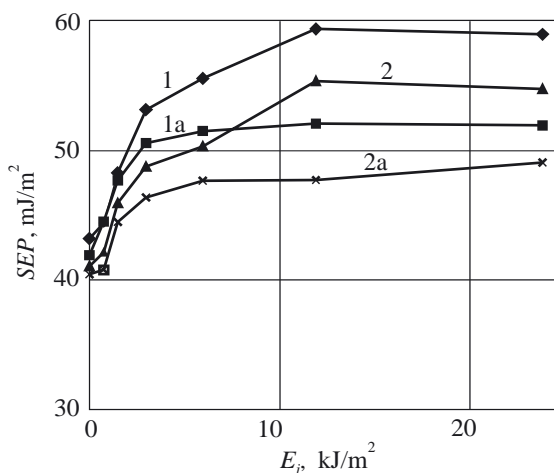


Rys. 1. Wpływ jednostkowej energii aktywowania (E_j) na zmiany swobodnej energii powierzchniowej (SEP) folii PP; oznaczenia krzywych: 1 i 1a — układ W+D; 2 i 2a — układ F+D; 1 i 2 — folia nieogrzewana, 1a i 2a — folia ogrzewana.
Fig. 1. Effect of specific energy of activation (E_j) on changes of surface free energy (SEP) of PP film; curves denotations: 1 and 1a — water + diiodomethane system, 1 — non-heated film, 1a — heated film, 2 and 2a — formamide + diiodomethane system, 2 — non heated film, 2a — heated film



Rys. 2. Wpływ jednostkowej energii aktywowania (E_j) na zmiany swobodnej energii powierzchniowej (SEP) folii PS; oznaczenia jak na rys. 1.

Fig. 2. Effect of specific energy of activation (E_j) on changes of surface free energy (SEP) of PS film; denotations as in Fig. 1



Rys. 3. Wpływ jednostkowej energii aktywowania (E_j) na zmiany swobodnej energii powierzchniowej (SEP) folii PET; oznaczenia jak na rys. 1.

Fig. 3. Effect of specific energy of activation (E_j) on changes of surface free energy (SEP) of PET film; denotations as in Fig. 1

próbek a także statystycznymi odchyłkami wartości oznaczanej SEP.

Szczegółowe wyniki badań przedstawionych na rys. 1–3 można uogólnić w następujący sposób:

— Najmniej podatna na aktywowanie jest folia PP (rys. 1). Maksymalny wzrost wartości SEP mierzonej na podstawie kątów zwilżania wodą i diiodometanem w całym przedziale E_j wynosi $9,5 \text{ mJ/m}^2$. W przypadku pozostałych folii są to wartości $19,1 \text{ mJ/m}^2$ (PS, rys. 2), i $15,8 \text{ mJ/m}^2$ (PET, rys. 3).

— Najszybsze zmiany wartości SEP zachodzą w przedziale do $E_j \sim 5 \text{ kJ/m}^2$. Dalsze zwiększanie E_j powoduje już tylko niewielkie zmiany SEP wszystkich badanych próbek.

— Wartości SEP poszczególnych próbek, obliczane na podstawie kątów zwilżania wodą i diiodometanem

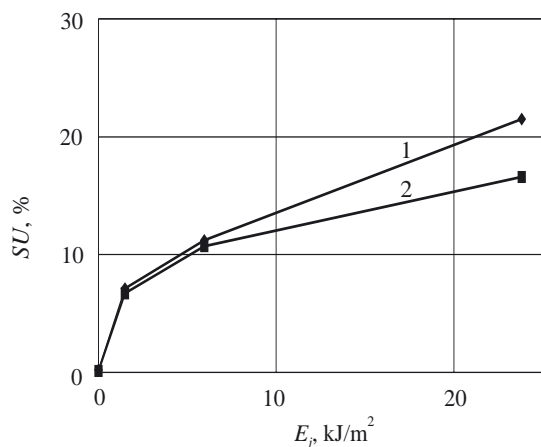
(krzywe 1 i 1a) są zawsze większe niż obliczane na podstawie kątów zwilżania formamidem i dijudometanem (krzywe 2 i 2a), przy czym różnice te nie są większe niż $4,3 \text{ mJ/m}^2$ (PP), $5,7 \text{ mJ/m}^2$ (PS) i $5,2 \text{ mJ/m}^2$ (PET).

— Niezależnie od użytego zestawu cieczy pomiarowych, próbki ogrzewane (krzywe 1a i 2a) charakteryzują się zawsze mniejszymi wartościami *SEP* niż próbki nieogrzewane (krzywe 1 i 2). Różnice te są niewielkie w zakresie $E_j \leq 1,5 \text{ mJ/m}^2$ (PP i PS — rys. 1 i 2) i $E_j \leq 3,0 \text{ mJ/m}^2$ (PET — rys. 3), po czym rosną. Największe różnice odnotowano w przypadku PS — $10,0 \text{ mJ/m}^2$, PET — $7,6 \text{ mJ/m}^2$ i PP — $6,1 \text{ mJ/m}^2$.

Zmiany stopnia utlenienia WW folii pod wpływem aktywowania i ogrzewania

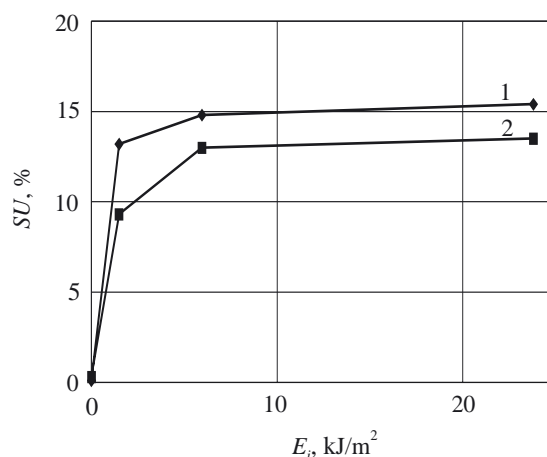
Wstępna ocena wykazała, że w przypadku wszystkich rodzajów folii w całym zakresie aktywowania następuje monotoniczny wzrost stopnia utlenienia WW, dlatego też — w celu zmniejszenia kosztów badań — pomiary *SU* metodą XPS wykonano tylko w odniesieniu do różnych wartości E_j , tj.: 0 (próbka nieaktywowana), 1488, 5952 i $23\,810 \text{ J/m}^2$ (rys. 4—6).

Pierwotne polimery PP i PS nie zawierają atomów tlenu, tak więc śladowe jego ilości występujące w WW nieaktywowanych próbek ich folii pochodzą najprawdopodobniej z procesów utleniania i degradacji, zachodzących podczas wytłaczania. Stopień utlenienia WW obu tych typów folii pod wpływem aktywowania (próbki zarówno ogrzewane, jak i nieogrzewane) zwiększa się monotonicznie wraz ze wzrostem wartości E_j (rys. 4, 5). Jednak podatność na utlenianie folii PS (rys. 5) w zakresie $E_j \leq 1,5 \text{ kJ/m}^2$ jest znacznie większa niż folii PP (rys. 4). *SU* nieogrzewanej folii PS stabilizuje się na poziomie 15% już pod wpływem $E_j \approx 6 \text{ kJ/m}^2$ (krzywa 1), podczas



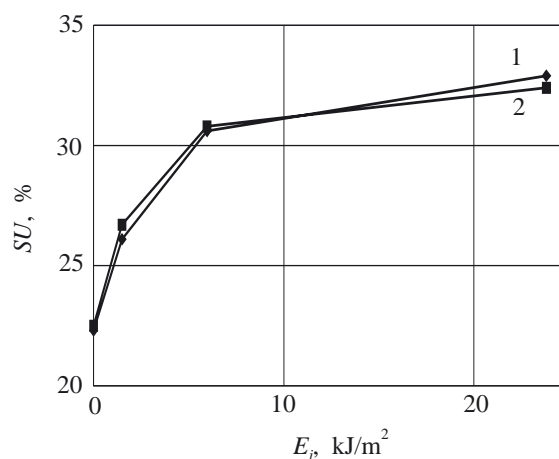
Rys. 4. Wpływ jednostkowej energii aktywowania (E_j) na zmiany stopnia utlenienia (*SU*) warstwy wierzchniej folii PP; 1 — próbki nieogrzewane, 2 — próbki ogrzewane.

Fig. 4. Effect of specific energy of activation (E_j) on changes of oxidation degree (*SU*) of surface layer of PP film; 1 — non-heated samples, 2 — heated samples



Rys. 5. Wpływ jednostkowej energii aktywowania (E_j) na zmiany stopnia utlenienia (*SU*) warstwy wierzchniej folii PS; oznaczenia próbek jak na rys. 4.

Fig. 5. Effect of specific energy of activation (E_j) on changes of oxidation degree (*SU*) of surface layer of PS film; samples denotations as in Fig. 4



Rys. 6. Wpływ jednostkowej energii aktywowania (E_j) na zmiany stopnia utlenienia (*SU*) warstwy wierzchniej folii PET; oznaczenia próbek jak na rys. 4.

Fig. 6. Effect of specific energy of activation (E_j) on changes of oxidation degree (*SU*) of surface layer of PET film; samples denotations as in Fig. 4

gdy *SU* nieogrzewanej folii PP wzrasta w całym przedziale E_j , osiągając wartość ok. 21,5%.

Wpływ krótkotrwałego ogrzewania na zmiany wartości *SU* folii PP widoczny jest dopiero wówczas, gdy $E_j > 6 \text{ kJ/m}^2$. Obserwowane zmniejszenie *SU* ogrzewanych próbek tej folii pod wpływem maksymalnej zastosowanej dawki energii (w porównaniu z próbkami nieogrzewanymi) wynosi ok. 4,9% (rys. 4). Wpływ ogrzewania w przypadku folii PS jest wyraźnie widoczny już po najmniejszej użytej do aktywowania dawce $E_j \approx 1,5 \text{ kJ/m}^2$; *SU* zmniejsza się tu o ok. 3,9%. W przypadku pozostałych dwóch próbek *SU* maleje odpowiednio o 1,8% i 1,9% (rys. 5, krzywe 1 i 2).

PET, w odróżnieniu od PP i PS, zawiera atomy tlenu, co znajduje odzwierciedlenie w wynikach badań (rys. 6) próbek nieaktywowanych; wartości ich SU wynoszą ok. 22,3 %. Z badanych trzech rodzajów tworzyw, folia PET jest najmniej podatna na utlenianie pod wpływem aktywowania, albowiem SU tego nieogrzewanego polimeru w całym przedziale wartości E_j zwiększa się zaledwie o ok. 10,6 %, podczas gdy w przypadku PP wzrost ten wynosi 21,3 % a PS — 15,3 %.

Pod wpływem krótkotrwałego ogrzewania folia PET zachowuje się odmiennie niż folie PP i PS. W całym badanym przedziale wartości E_j ogrzewanie nie wpływa w sposób istotny na SU jej warstwy wierzchniej. Różnice w wynikach pomiarów ogrzewanych i nieogrzewanych folii PET mieszczą się w granicach błędu metody XPS (rys. 6, krzywe 1 i 2).

WNIOSKI

Na podstawie wyników prezentowanych badań można sformułować następujące wnioski ogólne:

— Wartości SEP badanych folii obliczone na podstawie kąta zwilżania układem woda + dijdometan są większe od wartości obliczonych na podstawie kąta zwilżania układem formamid + dijdometan. Różnice te nie przekraczają wartości: 4,3 mJ/m² (PP), 5,7 mJ/m² (PS) i 5,2 mJ/m² (PET).

— Pod wpływem krótkotrwałego ogrzewania do poziomu temperatury, jaka jest przyjmowana w procesach formowania próżniowego, następuje zmniejszenie SEP wszystkich badanych folii. W zakresie wartości E_j stosowanych w przemysłowych procesach aktywowania tych folii zmniejszenie to jest niewielkie.

— Krótkotrwałe ogrzewanie folii do temperatury występującej w procesach formowania próżniowego powoduje również zmniejszenie zawartości tlenu w WW folii PP i PS, natomiast nie wpływa na tę zawartość w WW folii PET.

— Przyczynami zmniejszenia wartości SEP folii ogrzewanych mogą być zachodzące pod wpływem ogrzewania i stygnięcia tych folii zmiany w ułożeniu (reorganizacja położenia) fragmentów makrocząsteczek polimeru, procesy wtórnej krystalizacji, zmiany naprężeń własnych oraz (w przypadku folii PP i PS) zmniejszenie zawartości tlenu w WW. W celu dokładniejszego

wyjaśnienia mechanizmu zaobserwowanych zmian konieczne jest wykonanie dalszych badań, co będzie przedmiotem naszych kolejnych prac.

Dziękujemy mgr Katarzynie Walczak, mgr. Januszowi Dzwonkowskiemu i dr. Januszowi Sobczakowi za pomoc w wykonaniu pomiarów, których wyniki są przedstawione w niniejszej publikacji.

LITERATURA

1. Eichler W.: „Formowanie próżniowe”, PWT, Warszawa 1960.
2. Thorne J. L.: „Thermoforming”, Hanser Publishers, Munich 1987.
3. „Thermoforming Tech Academy”, Materiały informacyjne firmy Empire West Inc., Gratton 2004.
4. Praca zbiorowa: „Opakowania żywności” (red. Czerniawski B., Michniewicz J.), Agro Food Technology, Czeladź 1998.
5. Florian J.: „Practical Thermoforming, Principles and Application”, Dekker, New York 1996.
6. Koester L., Nemeth S., Koester M.: „Thermoforming and die cutting of recycled/virgin PET sheet”, Materiały informacyjne firmy Lavergne Group Inc., Ville d'Anjou 2004.
7. Janisz M.: „Kształtowanie próżniowe”, Praca dyplomowa, Katedra Przetwórstwa Tworzyw Wielkocząsteczkowych, Politechnika Lubelska, Lublin 1997.
8. Blanco A.: *Plast. Eng.* 2000, **56**, nr 11, 60.
9. Blanco A.: *Plast. Eng.* 2001, **57**, nr 11, 58.
10. Vink D.: *Europ. Plast. News* 2003, **30**, nr 6, 20.
11. Vink D.: *Europ. Plast. News* 2001, **28**, nr 7, 29.
12. Wigotsky V.: *Plast. Engin.* 2001, **57**, nr 10, 22.
13. Beine J.: *Kunststoffe* 2003, **93**, nr 10, 155.
14. Bosiers L., Egelmann S.: *Kunststoffe* 2003, **93**, nr 12, 48.
15. Czerniawski B.: *Opakowanie* 2002, nr 8, 24.
16. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
17. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2000, **45**, 81.
18. Zielecka M.: *Polimery* 2004, **49**, 327.
19. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2004, **49**, 94.
20. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, **50**, 429.

Otrzymano 17 X 2005 r.