

TOMASZ GARBACZ

Politechnika Lubelska

Katedra Procesów Polimerowych

ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

e-mail: tom_gar@archimedes.pol.lublin.pl

Wpływ wybranych środków pomocniczych na właściwości warstwy wierzchniej wytłaczanego polietylenu

EFFECT OF SELECTED AUXILIARY AGENTS ON THE PROPERTIES OF SURFACE LAYER OF EXTRUDED POLYETHYLENE

Summary — The effect of modification of medium density polyethylene (PE-MD), widely used for optotelecommunication cables coatings, with selected auxiliary agents on the properties of surface layer of stampings has been investigated. Blowing agent (SP) and antistatic agent (SA) were used as modifiers. Wetting angle (Θ) and free surface energy (γ_s) were determined by Owens—Wendt's method [equation (1)—(3)]. Significant effects of SP and SA contents on the properties investigated were observed (Table 2, Figs. 1—3). It was found that γ_s decreases monotonically and nonlinearly with increasing SA content what meets wettability decrease. On the contrary, an increase in SP content causes increase in γ_s so also wettability increase. Adsorbed SA quantity does not increase linearly with an increase in its content in PE-MD but slowly asymptotically approaches the limiting saturation. Additionally, on the basis of γ_s mean values, the systems of regression equations, describing the dependences between γ_s and SA or SP contents, were determined (Table 3).

Key words: medium density polyethylene, blowing agent, antistatic agent, surface layer, free surface energy, wettability.

Szeroko stosowane w technice telekomunikacyjnej kable optotelekomunikacyjne mają powłoki zewnętrzne z tworzyw termoplastycznych. Ze względu na rodzaj i późniejsze przeznaczenie kabli, powłoki te są wykonywane przede wszystkim z polietylenu [1, 2]. Modyfikację właściwości powłoki kabla uzyskuje się dzięki odpowiedniemu doborowi tworzywa lub wprowadzeniu do tworzywa środków pomocniczych [3—5]. Zastosowanie powłoki kabla o zmniejszonej adsorpcji warstwy wierzchniej powoduje ograniczenie przyczepności zanieczyszczeń podczas transportu i zaciągania, wpływając tym samym w istotny sposób na charakterystykę tribologiczną układu kabel/rura osłonowa w procesie jego instalowania [2, 6].

Modyfikacja powłoki kabla optotelekomunikacyjnego może dotyczyć także wytworzenia powłoki z tworzywa porowatego, zatem zmniejszenia jej gęstości, co prowadzi do obniżenia kosztów materiałów i transportu. W takim przypadku konwencjonalny proces wytłaczania powlekającego zostaje zastąpiony procesem wytłaczania porującego [2, 7, 8].

Polietylen, tak jak inne tworzywa termoplastyczne, ze względu na dość dużą oporność powierzchniową

(10^{14} — 10^{16} Ω), łatwo gromadzi na swej powierzchni ładunek elektrostatyczny, zwłaszcza w wyniku tarcia [9—11]. Jest to zjawisko niepożądane powodujące osadzanie się pyłów oraz innych zanieczyszczeń na powierzchni, a także powstawanie groźnych wyładowań elektrycznych. Istnieje kilka metod usuwania ładunku elektrostatycznego z tworzyw [5, 11, 12]. W przypadku polietylenu najbardziej przydatna ze względów ekonomicznych jest modyfikacja środkami antyelektrostatycznymi [3, 13, 14]. Środki te zmniejszają oporność powierzchniową (do 10^6 — 10^9 Ω) ograniczając zarówno gromadzenie się ładunku elektrostatycznego obu znaków na powierzchni tworzywa [15—17], jak i polarność tworzyw. Niekorzystnym zjawiskiem jest tu jednak, spowodowana ograniczoną mieszalnością z tworzywem, stała migracja omawianych środków na powierzchnię zewnętrzną powłoki kabla, gdzie w połączeniu z wilgocią atmosferyczną tworzy elektroprowadzącą warstwę grubości kilku cząsteczek [6, 16].

Miarę stanu warstwy wierzchniej powłoki stanowi swobodna energia powierzchniowa, którą wykorzystuje się do oceny zjawisk związanych z adsorpcją, zwilżaniem i adhezją. W przypadku wytworów z tworzyw ze

zmodyfikowaną warstwą wierzchnią do określenia swobodnej energii powierzchniowej powszechnie stosuje się metodę opartą na pomiarach kąta zwilżania [3, 18, 19]. Z wielu znanych sposobów oceny tego kąta, największe znaczenie ma bezpośredni pomiar przy użyciu goniometru; jego wynik stanowi podstawę do obliczania swobodnej energii powierzchniowej [20, 21].

Literatura dotycząca tematyki badań opisanych w niniejszym artykule zawiera tylko nieliczne informacje, raczej o charakterze ogólnikowym, dotyczące modyfikowania polietylenu środkami pomocniczymi, zwłaszcza jednocześnie środkami porującymi i antyelektrostatycznymi. Brak jest natomiast wyników badań wpływu takiego modyfikowania na zmiany właściwości warstwy wierzchniej, m.in. na wartość jej swobodnej energii powierzchniowej.

Celem badań przedstawionych w niniejszym artykule było określenie wpływu jednoczesnej modyfikacji polietylenu środkiem antyelektrostatycznym (SA) i środkiem porującym (SP) na właściwości warstwy wierzchniej wytłoczyny. Przedmiotem pomiarów był więc kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa determinujące zwilżalność oraz właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej modyfikowanej wytłoczyny.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań zastosowano polietylen średniej gęstości (PE-MD) o nazwie handlowej „Daplen DE 3964” firmy PCD Polymere GmbH, którego charakterystykę zawiera tabela 1. Użycie tego polietylenu do badań wynika z kierunku jego zastosowania oraz możliwości przetwórstwa metodą wytłaczania.

T a b e l a 1. Charakterystyka polietylenu „Daplen DE 3964” według danych producenta

T a b l e 1. Characteristic of Daplen DE 3964 polyethylene according to the producer's data

Właściwość	Wartość
Gęstość w temp. 23 °C, g/cm ³	0,940
Masowy wskaźnik szybkości plynienia (190 °C, 5 kg), g/10 min	0,535
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	>19
Wydłużenie względne przy granicy plastyczności, %	>10
Wydłużenie przy zerwaniu, %	>660
Współczynnik sprężystości wzdłużnej, MPa	770

Polimer modyfikowano wprowadzając następujące środki pomocnicze:

— „Hydrocerol BIH 70” — układ porujący firmy Boehringer Ingelheim (granulat o ziarnach walcowych, średnicy od 1,2 do 1,8 mm i długości od 2,3 do 2,5 mm). Zawiera on 70 % mas. środka porującego o początkowej

temperaturze rozkładu 140 °C. Środek porujący stanowi mieszaninę wodorowęglanu sodowego oraz kwasu cytrynowego.

— „Lifostat 312 PE” — układ antyelektrostatyczny firmy Lifocolor Farben GmbH (granulat, średnica 2,5 mm, długość ziarna 2,8 mm). Jest to wewnętrzny układ antyelektrostatyczny zawierający mieszaninę etoksyaminy, trietanolaminy i monostearynianu gliceryny. Zawartość czynnych środków antyelektrostatycznych w tym układzie wynosi 10 % mas., a 90 % mas. to nośnik. „Lifostat 312 PE” wyróżnia się tym, że jego działanie występuje szybko, jest długotrwałe i nie wpływa w istotny sposób na właściwości mechaniczne otrzymanego wytworu. Materiałem rozpraszającym (nośnikiem) stosowanych środków pomocniczych był polietylen małej gęstości.

Metodyka badań

Czynniki

Na podstawie analizy literatury oraz uwzględniając ogólne przesłanki metodyczne badań doświadczalnych wytypowano zbiór wybranych czynników badanych charakteryzujących właściwości warstwy wierzchniej wytłoczyny.

Jako czynnik badany bezpośrednio mierzono kąt zwilżania warstwy wierzchniej [Θ , deg (rad)], natomiast jako czynnik badany pośrednio przyjęto swobodną energię powierzchniową (γ_s , mJ/m²).

Czynniki stałe stanowiły:

- tworzywo przetwarzane oraz środki: porujący i antyelektrostatyczny,
- linia technologiczna wytłaczania z wszystkimi elementami składowymi,
- liczba stref grzejnych układu uplastyczniającego (3) i głowicy wytłaczarskiej (1),
- temperatura nastawiana w poszczególnych strefach grzejnych układu uplastyczniającego wytłaczarki, odpowiednio — 160, 170 i 180 °C,
- temperatura nastawiana w głowicy wytłaczarskiej — 160 °C,
- prędkość obrotowa ślimaka wytłaczarki — 1 s⁻¹.

Temperaturę stref grzejnych oraz prędkość obrotową ślimaka ustalono na podstawie badań wstępnych niemawianych w tej pracy.

Czynniki zmienne to zawartość środków pomocniczych, mianowicie: SA do 0,8 % mas. i SP do 0,56 % mas. Konkretnie zawartości tych środków w poszczególnych próbkach — patrz tabela 2.

Przygotowanie próbek

Wytłaczanie przeprowadzano w Laboratorium Instytutu Przetwórstwa Tworzyw Metalchem w Toruniu za pomocą wytłaczarki laboratoryjnej typu „Plasti-Corder PLV 151” z niezbędnym wyposażeniem uzupełniającym i pomiarowym. Do badań zastosowano specjalny ślimak

(średnica zewnętrzna $D = 19,1$ mm, $L/D = 25$) z końcówką zawierającą elementy intensywnego ścinania i mieszania. Stosowanym narzędziem przetwórczym, ze względu na charakter prowadzonych badań, była głowica prosta szczelinowa przeznaczona do wytłaczania taśmy (wysokość szczeliny formującej dyszy — 0,25 mm, szerokość dyszy — 100 mm). Głowica miała ruchome segmenty dyszy, regulowane śrubami, co pozwalało na uzyskanie ustalonej tu wysokości szczeliny formującej dyszy, a w rezultacie — odpowiedniej grubości wytłoczyny. Stanowisko badawcze było ponadto wyposażone w urządzenia kalibrujące, ochładzające i odbierające.

Pomiar kąta zwilżania

Bezpośrednio po zakończeniu procesu wytłaczania przeprowadzano (we wspomnianym Laboratorium IPT Metalchem) pomiary kąta zwilżania (Θ) zgodnie z normą PN-93/C-89438 za pomocą goniometru typ G 10 (firmy Kruss GmbH). Z każdej wytłoczyny wycinano po 5 próbek o wymiarach 10×60 mm, następnie za pomocą taśmy dwustronnie klejącej mocowano kolejne próbki na stoliku pomiarowym goniometru, wypoziomowanym i odizolowanym od drgań zewnętrznych. Na podstawie analizy literatury, prowadzonych konsultacji oraz badań wstępnych wytypowano ciecze pomiarowe, a także objętość ich kropli [3, 15, 21]. Do określania kąta zwilżania jako ciecz apolarną zastosowano diiodometan (CH_2I_2) (firmy Loba), a jako polarną — glicerynę. Przyjęto objętość kropli 3 mm^3 w przypadku obu cieczy. Na każdej z próbek osadzano po 10 kropli. Pomiary kąta zwilżania wykonywano z obu stron kropli, przyjmując jako wynik pomiaru wartość średniej arytmetycznej dwóch oznaczeń.

Pomiar swobodnej energii powierzchniowej

Analiza literatury oraz wyniki badań wstępnych skłoniły do badania swobodnej energii powierzchniowej (γ_s) metodą Owensa—Wendta. Metoda ta jest stosowana powszechnie w badaniach wartości γ_s tworzyw [9, 11, 21], ze względu na dobre podstawy teoretyczne i powtarzalność wyników w przypadku zastosowania różnych cieczy pomiarowych. Zagadnienie to jest zwłaszcza istotne w procesach modyfikowania warstwy wierzchniej, gdyż precyzyjne określenie wartości tej energii jest podstawowym warunkiem doboru parametrów procesu modyfikacji.

W metodzie Owensa—Wendta przyjmuje się, że swobodną energię powierzchniową, zarówno ciała stałego, jak i cieczy, można wyrazić w postaci zależności [5, 21]:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (1)$$

gdzie: γ_s^d , γ_s^p — składowe swobodnej energii powierzchniowej obejmujące odpowiednio wszystkie oddziaływania o charakterze dyspersyjnym i wszystkie oddziaływania polarne.

Swobodną energię powierzchniową obliczano za pomocą specjalnego programu komputerowego rozwiązu-

jąc układ równań (2) i (3) uwzględniający stosowane ciecze pomiarowe:

$$\gamma_{lp} = \left(\frac{1 + \cos \Theta_p}{2} \right) = \left(\gamma_s^d \cdot \gamma_{lp}^d \right)^{0,5} + \left(\gamma_s^p \cdot \gamma_{lp}^p \right)^{0,5} \quad (2)$$

$$\gamma_{ld} = \left(\frac{1 + \cos \Theta_d}{2} \right) = \left(\gamma_s^d \cdot \gamma_{ld}^d \right)^{0,5} + \left(\gamma_s^p \cdot \gamma_{ld}^p \right)^{0,5} \quad (3)$$

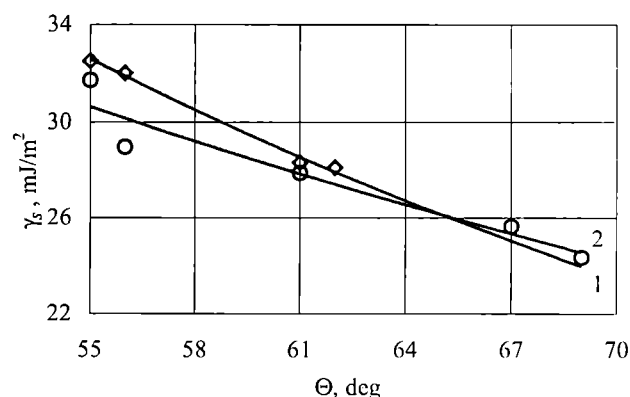
gdzie: γ_{lp} , γ_{lp}^d , γ_{lp}^p — swobodna energia powierzchniowa, odpowiednio cieczy polarnej, jej składowej dyspersyjnej i składowej polarnej; γ_{ld} , γ_{ld}^d , γ_{ld}^p — swobodna energia powierzchniowa, odpowiednio cieczy dyspersyjnej, jej składowej dyspersyjnej oraz składowej polarnej; Θ_p — średnia wartość kąta zwilżania cieczą polarną; Θ_d — średnia wartość kąta zwilżania cieczą dyspersyjną.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki pomiarów Θ i γ_s oraz obliczone wartości średniej arytmetycznej kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej wraz z odchyleniem standardowym (S) i przedziałami ufności γ_s zawiera tabela 2.

Wytłoczyna z polietylenu niemodyfikowanego (próbka 1) charakteryzowała się średnią wartością Θ $70,7^\circ$ w przypadku stosowania gliceryny oraz $55,0^\circ$, gdy używano diiodometanu. Otrzymana wartość γ_s tej wytłoczyny wynosiła $31,7 \text{ mJ/m}^2$ (odchylenie standardowe $0,5 \text{ mJ/m}^2$). Wartość γ_s jest zbliżona do danych literaturowych [5, 14, 15], co potwierdza prawidłowość zastosowanej metody i poprawność wykonania pomiarów.

Stwierdzono wzrost wartości Θ wraz ze zwiększaniem zawartości SA. Zakres tych zmian zależy jednocześnie od zawartości SP i od rodzaju cieczy pomiaro-



Rys. 1. Wpływ składu modyfikowanego PE-MD na zależność swobodnej energii powierzchniowej (γ_s) od kąta zwilżania (Θ); numery próbek według tabeli 2; krzywa 1 — próbki 6—10 oraz krzywa 2 — próbki 1—5

Fig. 1. Effect of modified PE-MD composition on the dependence of free surface energy (γ_s) on wetting angle (Θ). Samples numbers according to Table 2. Curve 1 — samples 6—10 and curve 2 — samples 1—5

T a b e l a 2. Ilości wprowadzanych środków pomocniczych oraz wyniki pomiarów kąta zwilżania i obliczeń swobodnej energii powierzchniowej warstwy wierzchniej PE-MD (znaczenie symboli patrz tekst)

T a b l e 2. Quantities of auxiliary agents introduced and the results of wetting angle measurements and calculations of free surface energy of PE-MD surface layer (symbols meanings — see text)

Nr próbki	SP, % mas.	SA, % mas.	Θ_g , deg	Θ_d , deg	γ_s^p , mJ/m ²	γ_s^d , mJ/m ²	γ_s , mJ/m ²	S(γ_s), mJ/m ²	Przedział ufności
1	0,00	0,0	70,7	55,0	29,00	2,6	31,7	0,51	±0,39
2	0,00	0,2	70,3	56,6	23,90	4,0	27,9	0,51	±0,37
3	0,00	0,4	74,1	61,1	25,90	2,6	28,5	0,40	±0,30
4	0,00	0,6	79,1	67,3	23,40	2,1	25,6	0,68	±0,51
5	0,00	0,8	83,8	69,2	22,60	1,6	24,3	0,51	±0,38
6	0,14	0,0	68,1	56,1	28,50	3,7	32,3	0,49	±0,36
7	0,14	0,2	70,1	55,1	29,30	2,5	31,8	0,65	±0,49
8	0,14	0,4	68,2	55,2	29,30	2,6	32,0	0,57	±0,43
9	0,14	0,6	75,3	61,3	25,10	3,1	28,3	0,39	±0,29
10	0,14	0,8	73,8	63,2	25,90	2,3	28,2	0,40	±0,30
11	0,28	0,0	67,7	53,7	30,85	3,0	33,8	0,71	±0,53
12	0,28	0,2	67,9	54,0	29,02	3,2	32,2	0,52	±0,39
13	0,28	0,4	69,6	56,7	28,74	3,2	32,0	0,43	±0,32
14	0,28	0,6	69,1	54,2	29,98	1,5	31,5	0,64	±0,48
15	0,28	0,8	70,7	68,3	28,04	1,2	29,2	0,46	±0,34
16	0,42	0,0	66,0	53,1	30,08	3,1	33,2	0,55	±0,41
17	0,42	0,2	67,2	53,2	29,39	2,6	32,0	0,46	±0,34
18	0,42	0,4	70,6	55,1	29,50	2,0	31,5	0,75	±0,57
19	0,42	0,6	70,6	58,0	28,26	2,5	30,7	0,78	±0,59
20	0,42	0,8	70,5	58,7	27,51	2,2	29,7	0,64	±0,48
21	0,56	0,0	60,7	53,0	29,41	4,7	34,1	0,43	±0,32
22	0,56	0,2	62,1	53,4	29,53	4,2	33,8	0,77	±0,58
23	0,56	0,4	69,1	55,1	27,85	4,5	32,3	0,41	±0,31
24	0,56	0,6	69,7	55,3	28,05	4,5	32,6	0,86	±0,64
25	0,56	0,8	71,2	58,5	28,45	2,0	30,5	0,51	±0,38

wej. Mianowicie, gdy SP = 0 % i SA = 0—0,8 % (próbki 1—5), to wartości Θ zmieniają się w przedziale: gliceryna — $70^\circ \leq \Theta_g \leq 83^\circ$, diiodometan — $55^\circ \leq \Theta_d \leq 69^\circ$. Z kolei jeśli SP = 0,14—0,56 % i SA = 0—0,8 % (próbki 6—25), to wartości Θ zmieniają się odpowiednio: $60^\circ \leq \Theta_g \leq 75^\circ$ i $53^\circ \leq \Theta_d \leq 69^\circ$.

Z analizy zależności między kątem zwilżania, swobodną energią powierzchniową i zawartością środków pomocniczych w polietylenie wynika, że wraz ze wzrostem Θ maleje wartość γ_s . Zależność między obydwoma omawianymi wielkościami ma, jak wykazują badania, w przybliżeniu charakter liniowy, odwrotnie proporcjonalny, co widać na przykładzie rys. 1.

Przyjmując poziom ufności 0,95 oraz wykorzystując rozkład *t*-Studenta, określono przedziały ufności średniej arytmetycznej γ_s . Analiza statystyczna dotyczy następujących warunków: liczebność próby $n = 10$, poziom stopni swobody $s = 9$ oraz standaryzowana wartość zmiennej losowej $t = 2,26$ [22]. Na podstawie średnich wartości swobodnej energii powierzchniowej (tabela 2) wyznaczono równania regresji (tabela 3) opisujące zależności pomiędzy badanymi wielkościami. Równania te uzyskano metodą najmniejszych kwadratów. Występujące w nich wartości stałe oraz współczynniki korelacji określono za pomocą programu komputerowego.

T a b e l a 3. Matematyczna postać zależności swobodnej energii powierzchniowej (γ_s) warstwy wierzchniej modyfikowanego PE-MD od zawartości SA i SP

T a b l e 3. Mathematical form of dependence of free surface energy of modified PE-MD surface layer on SA or SP content

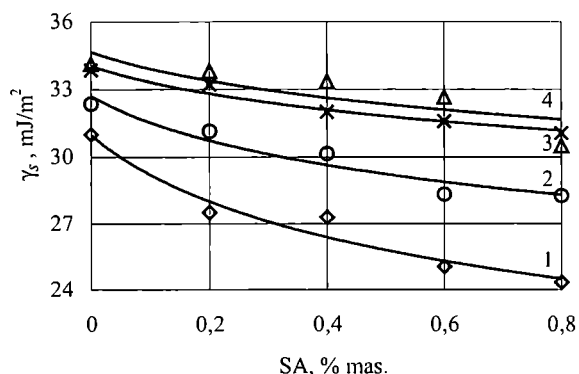
Numery próbek wg tabeli 2	Równanie funkcji regresji	Współczynnik korelacji (r_{kp})	r_{kp}^2 100 %
1—5	$\gamma_s = 30,973 (SA)^{-0,1450}$	0,977	95,48
6—10	$\gamma_s = 32,698 (SA)^{-0,0890}$	0,964	93,06
11—15	$\gamma_s = 33,408 (SA)^{-0,0630}$	0,969	94,06
16—20	$\gamma_s = 34,399 (SA)^{-0,0490}$	0,937	87,78
21—25	$\gamma_s = 30,950 (SA)^{-0,1400}$	0,960	92,16
1, 6, 11, 16, 21	$\gamma_s = 31,073 (SP)^{0,0640}$	0,906	82,11
2, 7, 12, 17, 22	$\gamma_s = 29,304 (SP)^{0,0480}$	0,931	86,71
3, 8, 13, 18, 23	$\gamma_s = 28,545 (SP)^{0,0679}$	0,975	95,06
4, 9, 14, 19, 24	$\gamma_s = 26,032 (SP)^{0,1525}$	0,981	96,27
5, 10, 15, 20, 25	$\gamma_s = 25,057 (SP)^{0,1179}$	0,925	85,55

Do przedstawienia zależności pomiędzy γ_s a zawartością środków pomocniczych przyjęto równania regresji w postaci funkcji potęgowej:

$$\gamma_s(SA) = A_{(SP)} (SA)^{B(SA)} \text{ oraz } \gamma_s(SP) = A_{(SA)} SP^{B(SP)} \quad (4)$$

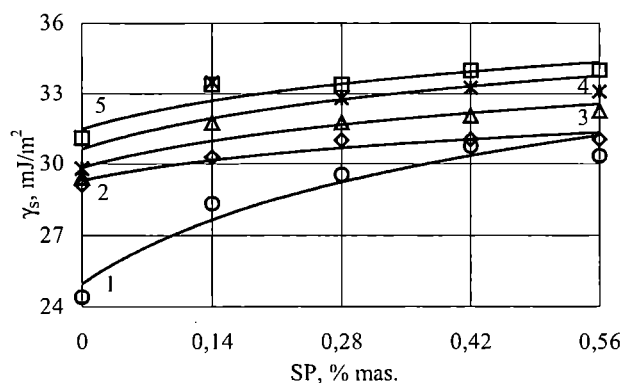
gdzie: SA, SP — odpowiednio ilość środka przeciwelektrostatycznego oraz środka porującego; A, B — stałe występujące w danym równaniu.

Przedstawione wartości stałych oraz współczynników korelacji (r_{kp}) świadczą o dobrym opisie danych doświadczalnych. Obliczone wartości r_{kp} są bowiem większe od wartości krytycznej na przyjętym poziomie istotności $\alpha = 0,05$ [22], co oznacza, że występuje istotna zależność pomiędzy swobodną energią powierzchniową warstwy wierzchniej wytłoczyny, a zawartością środka porującego oraz antyelektrostatycznego.



Rys. 2. Wpływ zawartości środka porującego (SP) na przebieg zależności swobodnej energii powierzchniowej (γ_s) warstwy wierzchniej wytłoczyny PE-MD od zawartości środka antyelektrostatycznego (SA); zawartość SP w % mas.: 1 — 0, 2 — 0,14, 3 — 0,28, 4 — 0,56

Fig. 2. Effect of blowing agent (SP) content on the course of dependence of free surface energy (γ_s) of PE-MD stamping surface layer on an antistatic agent (SA) content. SP content, wt. %: 1 — 0, 2 — 0,14, 3 — 0,28, 4 — 0,56



Rys. 3. Wpływ zawartości środka antyelektrostatycznego (SA) na przebieg zależności swobodnej energii powierzchniowej (γ_s) warstwy wierzchniej wytłoczyny PE-MD od zawartości środka porującego (SP); zawartość SA w % mas.: 1 — 0, 2 — 0,2, 3 — 0,4, 4 — 0,6, 5 — 0,8

Fig. 3. Effect of antistatic agent (SA) content on the course of dependence of free surface energy (γ_s) of PE-MD stamping surface layer on a blowing agent (SP) content. SA content, wt. %: 1 — 0, 2 — 0,2, 3 — 0,4, 4 — 0,6, 5 — 0,8

Rysunki 2 i 3 przedstawiają zależność γ_s od zawartości środków pomocniczych w modyfikowanym poliety-

lenie. Z przebiegu krzywych na rys. 2 wynika, że ze wzrostem zawartości SA w całym badanym zakresie stężeń, zmniejsza się wartość γ_s . Szybkość zmian γ_s jest większa, gdy zawartość SA $\leq 0,4$ % mas. (średni spadek o 18 %), natomiast w przedziale stężeń $0,4 \leq SA \leq 0,8$ % mas. szybkość ta maleje (średni spadek o 7 %). W przypadku SP = 0 % mas. (krzywa 1) zmiana ilości SA w całym zakresie stężeń powoduje, że γ_s maleje o ok. 20 %, tj. z wartości 30,7 do 24,3 mJ/m^2 .

Wraz ze wzrostem zawartości środka porującego (rys. 3) rośnie wartość γ_s , a przebieg tych zmian jest zależny od zawartości SA. Szybkość wzrostu γ_s jest większa w przypadku SP $\leq 0,28$ % mas., a w przedziale stężeń $0,28 \leq SP \leq 0,56$ % mas. — mniejsza. Zmiana zawartości SP w całym badanym zakresie stężeń i wobec SA = 0 % mas. powoduje wzrost γ_s o 12 %, tj. z wartości 31,7 do 34,1 mJ/m^2 . Gdy zawartość SA wynosiła 0,8 % mas. oraz pozostałe zmienne przybierały wartości jak poprzednio, zauważono wzrost γ_s o 25 %, tj. z 24,3 do 30,5 mJ/m^2 .

WNIOSKI

Zawartość użytych środków pomocniczych wpływa na kąt zwilżania warstwy wierzchniej wytłoczyny z PE-MD. Mianowicie wartość Θ maleje monotonicznie wraz ze wzrostem zawartości SP oraz rośnie w porównywalny sposób, gdy zwiększa się ilość SA w całym zakresie zmian zawartości tych środków. Ponieważ wiadomo, że wzrost wartości kąta zwilżania oznacza zmniejszanie się zwilżalności, to przedstawione wyniki świadczą o tym, że SA odgrywa tu rolę środka zmniejszającego zwilżalność.

Swobodna energia powierzchniowa warstwy wierzchniej modyfikowanego PE-MD maleje monotonicznie i nieliniowo wraz z zawartością SA. Wiąże się to z oddziaływaniem tego środka, który ze względu na swą budowę chemiczną może mieć charakter związku powierzchniowo czynnego. W wyniku adsorpcji w warstwie wierzchniej PE-MD, cząsteczki SA ulegają samorzutnemu zagęszczeniu w jego warstwie wierzchniej tworząc powłokę elektroprzewodzącą. Powoduje to zmniejszenie zwilżalności, a w efekcie spadek swobodnej energii powierzchniowej. Przedstawione badania potwierdzają także fakt, że ilość zaadsorbowanego SA nie zwiększa się liniowo ze wzrostem jego zawartości w tworzywie, lecz powoli, asymptotycznie zbliża się do granicznego nasycenia.

Zwiększająca się zawartość SP powoduje wzrost swobodnej energii powierzchniowej warstwy wierzchniej PE-MD. Może być to spowodowane powiększeniem pola powierzchni kontaktu adhezyjnego wraz ze wzrostem chropowatości powierzchni warstwy wierzchniej. Warstwa ta stanowi tzw. obszar krytyczny tworzywa, wewnątrz którego następuje pęknięcie złączy adsorpcyjnych; wywołuje to wzrost wartości energii powierzchniowej, a więc w efekcie wzrost zwilżalności.

Przedstawione w niniejszej publikacji wyniki badań procesu wytłaczania polietylenu litego znajdują potwierdzenie we fragmentarycznych doniesieniach w dostępnej literaturze, a rezultaty oceny przebiegu tego procesu oraz właściwości warstwy wierzchniej wytłoczony z polietylenu modyfikowanego jednocześnie środkiem porującym i statycznym mają natomiast charakter oryginalny, o czym świadczy brak w literaturze wiadomości związanych z tematem omówionych tu badań.

Aby przedstawione wyniki mogły być pomocne w opracowywaniu technologii przetwórstwa polietylenu stosowanego na powłoki kabli optotelekomunikacyjnych, zmniejszająca gęstość i jednocześnie wyraźnie nie pogarszająca właściwości warstwy wierzchniej zawartość zastosowanego w badaniach środka porującego nie powinna przekroczyć 0,2—0,3 % mas. Zapewnienie odpowiednich właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej PE-MD prowadzące do zmniejszenia jego zwilżalności osiąga się dzięki zastosowaniu środka antyelektrostatycznego zawierającego hydroksyloaminę, trietanoloaminę oraz monostearynian gliceryny, w ilości nie mniejszej niż 0,4 % mas. w stosunku do masy polimeru.

LITERATURA

1. Garbacz T.: „Polimery i kompozyty konstrukcyjne”, Politechnika Śląska-OW SIMP, Gliwice 1996, str. 113—118.
2. Sikora R.: „Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992, str. 307—322.
3. Garbacz T.: „Badania efektywności procesu wytłaczania polietylenu modyfikowanego”, praca doktorska, Politechnika Lubelska, Lublin 2002.
4. Sikora R., Bociąga E.: The Polymer Processing Society, Gothenburg 1997, materiały, str. 411—413.
5. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000, str. 103—122.
6. Sikora R.: *Inż. Mat.* 1997, 18, nr 4, 160.
7. Garbacz T.: The Polymer Processing Society, Fifteenth Annual Meeting, 'S Hertogenbosch 1999, materiały, str. 133—135.
8. Sikora R., Garbacz T.: The Polymer Processing Society, Europa/Africa Regional Meeting, Zlin 2000, materiały, str. 201—203.
9. Dalet P., Papon E., Villenave J. J.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 1999, 13, 857.
10. Lee L. H.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 1993, 7, 583.
11. Pocius V. A.: „Adhesion and Adhesives Technology”, Carl Hanser Publishers, Monachium—Wiedeń 1997, str. 35—46.
12. Buwała M. i in.: *Polimery* 1976, 21, 5.
13. Dietrich U.: *Kunststoffe* 1998, 88, 858.
14. Maciaszek S.: *Chemik* 1981, 34, 2.
15. Jańczuk B., Białopiotrowicz T.: *Wiad. Chem.* 1995, 49, 301.
16. Ościk J.: „Adsorpcja”, PWN, Warszawa 1999, str. 77—85.
17. Pfahler G.: *Kunststoffe* 1987, 77, 1076.
18. Gołębiewski J., Żenkiewicz M.: *Polimery* 2003, 48, 134.
19. Kuczmaszewski J.: *Folia Soc. Sci. Lublinensis* 1996, seria Technika, 5, nr 2, 5.
20. Żenkiewicz M.: *Polimery* 1988, 33, 328.
21. Żenkiewicz M., Gołębiewski J., Lutomirski S.: „Stosowanie i przetwórstwo materiałów polimero- wych”, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 1998, str. 101—108.
22. Greń J.: „Statystyka matematyczna — Modele i zadania”, PWN, Warszawa 1982.

Otrzymano 27 I 2003 r.