

TOMASZ KLEPKA

Politechnika Lubelska
Katedra Procesów Polimerowych
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin
e-mail: tklepka@archimedes.pol.lublin.pl

Charakterystyka stanu powierzchni^{*)} specjalnych warstw ślizgowych utworzonych w procesie wytłaczania

CHARACTERISTIC OF SURFACE CONDITION OF SPECIAL SLIP LAYERS CREATED IN EXTRUSION PROCESS

Summary — The methods of slip layers preparation especially *via* spraying during the extrusion process (Figs. 2, 3) were presented. It is demonstrated this method is useful for preparation of thin layers, made of special slip emulsions basing on polydimethylsiloxane oils (Table 1), showing satisfactory slip properties. Conditions of the slip layers obtained were characterized on the basis of rheoacoustic investigations (FT-IR spectra of stretching samples — Figs. 4, 5, Table 2) as well as of estimation of surface free energy (*SFE*) calculated from contact angle (*ACA*, *RCA*) measurements (Tables 3, 4). It has been proved that spraying method let prepare the slip layers from the materials not giving satisfactory results in case of co-extrusion.

Key words: PE-HD extrudate, slip layer, polysiloxanes, rheoacoustic method, surface free energy.

Struktura wytłoczonych wytworów zależy od wielu czynników, przede wszystkim jednak od rodzaju zastosowanego tworzywa oraz od warunków przebiegu procesu wytłaczania [1]. Potrzeba ciągłego polepszania właściwości użytkowych wytłaczanych elementów konstrukcyjnych, takich jak rury, tuby lub profile, powoduje, że coraz większa liczba tego typu wytworów ma wieloelementową warstwę wierzchnią. Te poszczególne elementy, czyli mikrowarstwy warstwy wierzchniej wytłoczony, muszą spełniać założone, ściśle określone wymagania umożliwiające, na przykład, wykonanie dodatkowych zabiegów technologicznych lub pozwalające na uzyskanie specyficznych cech użytkowych wytworu. Wymagania te wiążą się więc głównie z możliwością takiego ukonstytuowania warstwy wierzchniej, aby wykazywała ona adhezję zwiększoną (przydatną na przykład podczas nanoszenia powłoki lub drukowania) bądź zmniejszoną, wymaganą w przypadku oddziaływania na siebie elementów konstrukcyjnych w celu zmniejszenia oporów ruchu (np. w węzłach tarcia) [2–4].

Literatura dotycząca badań nad adhezją polimerów do określonego podłoża jest bardzo obszerna. Zagadnie-

nia te szczegółowo opisuje wiele teorii [1, 2, 5], z których najważniejsze to:

- mechaniczna (dotycząca mechanicznego łączenia się dwóch powierzchni mających specjalną makrostrukturę geometryczną),
- elektrostatyczna (dotycząca tworzenia się tzw. podwójnej warstwy elektrycznej w wyniku wymiany ładunków w obszarze międzyfazowym),
- dyfuzyjna (związana ze zjawiskiem dyfuzji cząstek dwóch różnych polimerów w przypadku bezpośredniego kontaktu),
- fizykochemiczna (związana ze zjawiskiem wzajemnego oddziaływania sił międzycząsteczkowych, oddziaływania sił van der Waalsa, wiązań chemicznych i innych).

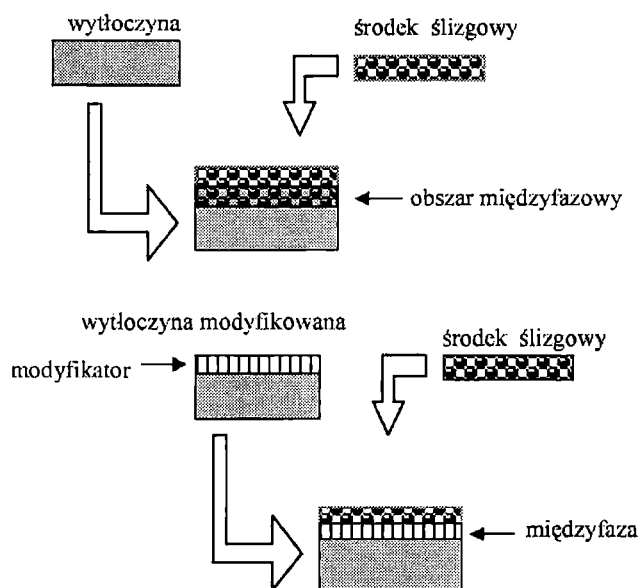
Z powyższych teorii wynika, że do otrzymania warstwy wierzchniej polimeru o ściśle określonej strukturze i właściwościach pomocne jest m.in. bliższe poznanie mechanizmów oddziaływań międzyfazowych w układach wieloskładnikowych. W tym celu należy doświadczać ocenić występujące w różnych układach wieloskładnikowych oddziaływania wzajemne na poziomie cząsteczkowym. Uwzględniając fakt, że na oddziaływania fizyczne duży wpływ wywiera makrostruktura geometryczna powierzchni (chropowatość, porowatość lub defekty powierzchniowe), badania oddziaływań na poziomie cząsteczkowym należy przeprowadzać różnymi

^{*)} Wykład wygłoszony w ramach VIII Profesorskich Warsztatów Naukowych „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Darłówko, 9–11 czerwca 2003 r.

niezależnymi metodami [6]. Duże znaczenie w tego typu badaniach mają techniki spektroskopowe (np. FT-IR) oraz badania swobodnej energii powierzchniowej (*surface free energy* — *SFE*), którą można określić m.in. na podstawie pomiarów kąta zwilżania (*dynamic contact angle* — *DCA*), stanowiące istotne uzupełnienie podstawowych badań właściwości mechanicznych polimerów [2, 5].

METODY WYTWARZANIA WARSTW ŚLIZGOWYCH

Podczas konstituowania warstwy wierzchniej wytłoczyny, pomiędzy polimerem a wprowadzanym środkiem ślizgowym może tworzyć się obszar międzyfazowy lub międzyfaza; w dużym uproszczeniu, bez uwzględniania oddziaływań fizycznych pomiędzy współdziałającymi powierzchniami, schematycznie przedstawia to rys. 1.



Rys. 1. Schemat procesu tworzenia się obszaru międzyfazowego lub międzyfazy pomiędzy środkiem ślizgowym a wytłoczyną niemodyfikowaną bądź modyfikowaną [2]

Fig. 1. Scheme of the process of interfacial area or interface forming between slip additive and non-modified or modified extrudate [2]

Dotychczas najczęściej stosowaną metodą wytwarzania warstw ślizgowych na elementach wytłaczanych jest metoda współwytłaczania [1]. Otrzymane w ten sposób warstwy charakteryzują się tym, że w ich strukturze można wyraźnie zaobserwować utworzoną mikrowarstwę zewnętrzną o właściwościach ślizgowych oraz obszar międzyfazowy łączący warstwę ślizgową z podłożem — wytłoczyną. Przeprowadzenie procesu uplastycznienia warstwy współwytłaczanej musi zapewniać warunki korzystne do migracji makrocząstek o włas-

ciwościach ślizgowych do mikrowarstwy zewnętrznej oraz niezbędnych, oprócz aktywnych środków ślizgowych, składników dodatkowych. Uzyskana tą metodą warstwa ma zatem stosunkowo dużą grubość wynoszącą od 1 do 1,5 mm, co niekorzystnie wpływa na koszty jej wytwarzania. Ponadto, w przypadku złożonej mikrostruktury geometrycznej powierzchni zewnętrznej wytłoczyny, na przykład z żebrami ślizgowymi, dodatkowo zwiększają się koszty wykonania odpowiednich kanałów w głowicy wytłaczarskiej.

Stosunkowo nowym sposobem wytwarzania warstw ślizgowych jest metoda nanoszenia natryskowego specjalnej emulsji ślizgowej na żadaną powierzchnię wytłoczyny [7]. W tym przypadku podczas procesu wytłaczania w linii technologicznej, odpowiednia ilość emulsji jest w określonych warunkach natryskiwana na powierzchnię wytłoczyny bezpośrednio po opuszczeniu przez wytłoczynę głowicy wytłaczarskiej [8, 9]. Gdy nastąpi zetknięcie aktywnego środka ślizgowego zawartego w emulsji z natryskowaną powierzchnią w naniesionej warstwie, to zachodzą określone zjawiska fizyczne oraz reakcje chemiczne — głównie sieciowanie i polimeryzacja. W efekcie tych procesów na powierzchni wytłoczyny, w całym jej przekroju poprzecznym, tworzy się cienka stała warstwa ślizgowa (bez wyraźnej międzyfazy) o żądanych właściwościach tribologicznych. Ze względu na małą ilość emulsji potrzebną do wykonania warstwy, metoda nanoszenia natryskowego nie powoduje znacznego zwiększenia kosztów wytwarzania wytworu, a koszty instalacji do natryskiwania oraz zmiany konstrukcyjne w głowicy wytłaczarskiej są znikome.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Charakterystyka emulsji ślizgowych

Podstawowym składnikiem specjalnych emulsji ślizgowych zastosowanych tu do natryskowego powlekania elementów wytłaczanych były wodne emulsje olejów polidimetylosiloksanowych [10] bez dodatku rozpuszczalników. Jako emulgatory zastosowano niejonowe środki powierzchniowo czynne w ilości nieprzekra-

T a b e l a 1. Charakterystyka polisiloksanowych emulsji ślizgowych

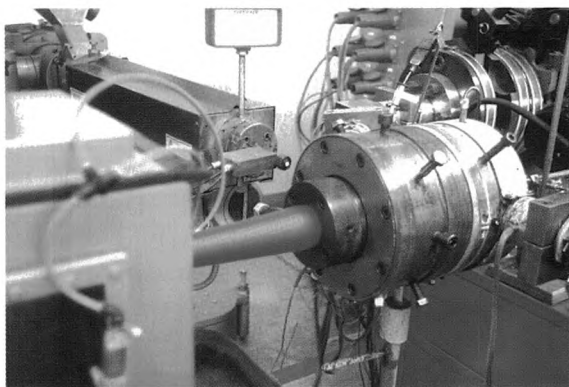
T a b l e 1. Characteristic of polysiloxane slip emulsions

Symbol emulsji	Polisiloksan		Emulsja		
	zawartość grup funkcyjnych % mas.	lepkość mPa · s	polisiloksan % mas.	lepkość mPa · s	gęstość kg/m ³
SF4	0,50	85 000	40	6,97	993
SF5	0,08	65 000	30	11,67	998
SF6	0,34	200	40	58,02	999

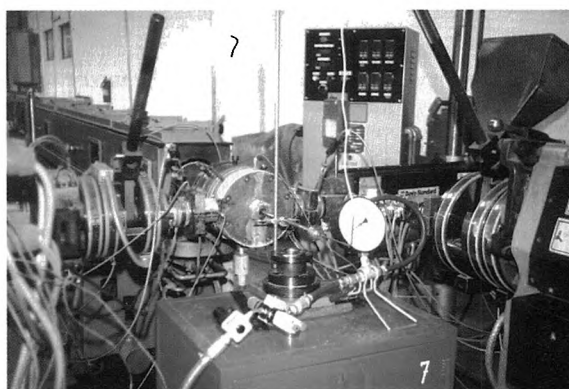
czającej 5 % mas. w stosunku do polisiloksanu zawarte-
go w emulsji. Charakterystykę użytych polisiloksanów
oraz podstawowe właściwości otrzymanych z nich
emulsji zawiera tabela 1.

Wytłaczanie próbek

Proces natryskiwania emulsji przeprowadzano za
pomocą dyszy natryskującej wprowadzonej na stałe do
wnętrza głowicy wytłaczarskiej. Wytłoczną stanowiła
rura walcowa średnicy 40 mm ze ścianką grubości 3,7
mm, wytworzona z polietylenu dużej gęstości (PE-HD,
 $\rho = 950 \text{ kg/m}^3$, $MFI_{(190, 2, 16)} = 0,13 \text{ g/10 min}$). Założoną
ilość emulsji ślizgowej natryskiwano w określonych wa-
runkach (temperatura, ciśnienie) na powierzchnię wy-
tłaczanej rury, w trakcie opuszczania przez nią głowicy
wytłaczarskiej. Istotne fragmenty instalacji przedsta-
wiają rys. 2 i 3. Podstawowe warunki wytłaczania w linii
technologicznej, tj. temperatura głowicy (210 °C) oraz
prędkość wytłaczania (8 m/min) były niezmiennie pod-
czas przeprowadzania natryskiwania.



Rys. 2. Fragment głowicy wytłaczarskiej podczas wytwarza-
nia walcowej rury z jednoczesnym natryskiwaniem
Fig. 2. Fragment of extrusion head during the cylindrical pipe
production with simultaneous spraying



Rys. 3. Fragment instalacji do natryskiwania wprowadzonej
do otworu w głowicy wytłaczarskiej
Fig. 3. Fragment of spraying installation introduced into the
port in extrusion head

Metodyka badań

Spektroskopia

Badaną próbkę wytłoczony wraz z naniesioną i zes-
taloną warstwą ślizgową rozciągano w urządzeniu
sprzężonym ze spektrometrem FT-IR (Spectrum 1000 fir-
my Perkin-Elmer). Podczas takich badań o charakterze
reokustycznym rejestrowano zachodzące pod wpły-
wem siły przyłożonej do podłoża (wytłoczony) zmiany
w powłokach wykonanych z różnych emulsji ślizgo-
wych wg [2]. Badane próbki miały postać tabletek ze
sproszkowanych wytłoczyn z dodatkiem KBr. W celach
porównawczych zarejestrowano także widmo wytłoczy-
ny PE bez warstwy ślizgowej.

Ocena swobodnej energii powierzchniowej

Badania swobodnej energii powierzchniowej oparto
na pomiarach kąta zwilżania. Mianowicie, na podstawie
wartości DCA obliczano metodą Owens—Wendta war-
tości SFE [5, 11]. Próbki do badań pobierano z wycinków
wytłoczyny z warstwą ślizgową i dokonywano pomia-
rów przed i po mechanicznym usunięciu tej warstwy
w wyniku skojarzenia z kablem optotelekomunikacyj-
nym o otulinie z PE-HD wzdłuż tworzącej walcowej wy-
cinka wytłoczyny [3].

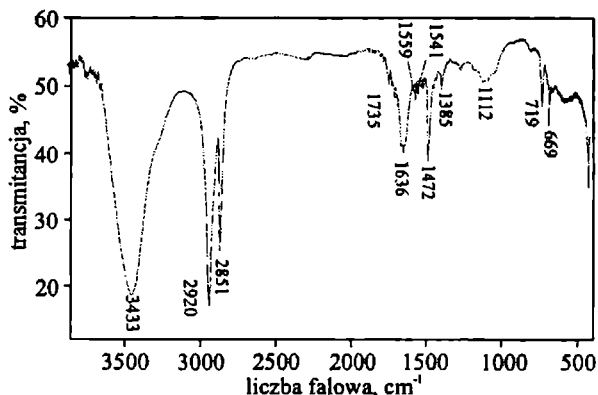
Badania DCA wykonano przy użyciu tensjometru
K12 firmy Krüss GmbH, sprzężonego z komputerem.
Pomiary opierają się na metodzie kropli (z cieczy o zna-
nej charakterystyce) naniesionej na badaną powierzch-
nię wytłoczyny z warstwą ślizgową. Mierzy się kąty po-
wstające pomiędzy linią podstawową kropli a styczną
w punkcie zetknięcia z powierzchnią wytłoczyny, w wa-
runkach zwiększania i zmniejszania objętości kropli ze
stałą szybkością; są to: wzrastający kąt zwilżania (ACA
— *advancing contact angle*) oraz malejący kąt zwilżania
(RCA — *receding contact angle*). Kształt kropli rejestrowa-
no kamerą wideo sprzężoną z komputerem, a wyko-
rzystując specjalny program komputerowy analizowano
zarejestrowany kształt oraz obliczano wartości średnie
poszczególnych kątów zwilżania. Na podstawie tych
wartości obliczano z kolei wartości SFE przed oraz po
mechanicznym usunięciu fragmentu warstwy ślizgowej
za pomocą wspomnianego kabla.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na podstawie analizy FT-IR stwierdzono, że dzięki
dużym siłom oddziaływań międzycząsteczkowych cha-
rakterystycznych dla polisiloksanów warstwa ślizgowa
ulegała rozciąganiu razem z wycinkiem wytłoczyny na
którą była naniesiona. W przypadku warstw ślizgowych
wykonanych z emulsji o małej sile adhezji polisiloksanu
do powierzchni wytłoczyny można było zauważyć —
w zależności od stopnia wydłużenia próbki — powsta-
wanie defektów w obszarze międzyfazowym [10].

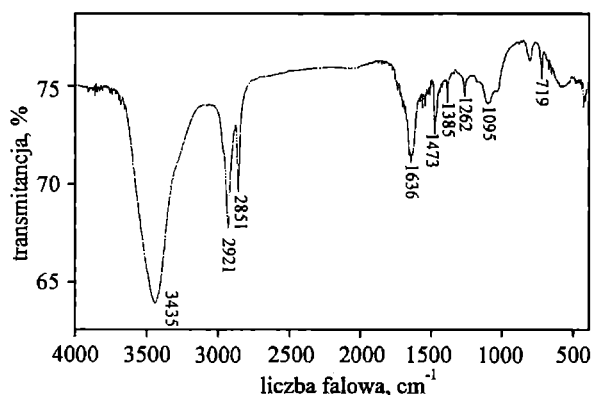
Przykładowe widma FT-IR przedstawiają rys. 4 i 5.
Charakterystyczne dla polietylenu pasma pojawiają się

przy 2925, 2825 i 1636 cm^{-1} , a bardzo silne pasmo asymetrycznych drgań rozciągających wiązania Si-O-Si — w obszarze 1130—1000 cm^{-1} .



Rys. 4. Przykład widma absorpcyjnego FT-IR polietylenu bez warstwy ślizgowej

Fig. 4. Example of FT-IR absorption spectrum of polyethylene without a slip layer



Rys. 5. Przykład widma absorpcyjnego FT-IR polietylenu z warstwą ślizgową wykonaną z emulsji SF5

Fig. 5. Example of FT-IR absorption spectrum of polyethylene with a slip layer made of SF5 emulsion

Wydłużenie próbek o 16,8 %, spowodowało znaczny wzrost intensywności pasm przy ok. 2925 cm^{-1} oraz ok. 2850 cm^{-1} , co jest wynikiem tworzenia się mikrouszkodzeń pomiędzy wytłoczną a warstwą ślizgową. W tym przypadku fale akustyczne generowane na międzyfazie mogły rozchodzić się z większą intensywnością przez powstające mikrouszkodzenia, bez konieczności przechodzenia przez całą warstwę ślizgową. Zaobserwowano również zmiany intensywności pasm charakterystycznych dla polietylenu (rys. 4) w obszarze 2965—2850 cm^{-1} . Ocena jednorodności powłoki oraz stopnia adhezji warstwy ślizgowej do powierzchni wytłoczyny z polietylenu przeprowadzono na podstawie obliczeń intensywności względnej pasm charakterystycznych 2921/1636 oraz 2851/1636. Porównanie intensywności względnej pasm przy stosunku 1095/1636 pozwalało

natomiast na określenie względnej ilości zestalonego polisiloksanu na powierzchni wytłoczyny oraz w obszarze międzyfazowym polietylenu (tabela 2).

Tabela 2. Wpływ rodzaju emulsji polisiloksanowej na intensywność względną pasm charakterystycznych badanych próbek
Table 2. Effect of polysiloxane emulsion type on relative intensity of the characteristic bands of the samples investigated

Wytłocznina z warstwą ślizgową z emulsji o symbolu podanym wg tabeli 1	Intensywność względna pasm		
	2921/1636	2851/1636	1095/1636
SF4	2,12	1,66	1,00
SF5	1,47	1,21	0,60
SF6	1,96	1,65	0,71
PE bez warstwy ślizgowej	2,09	1,71	—

Na podstawie widm IR badanych próbek przeprowadzono także analizę kształtu pasma w obszarze 1130—1000 cm^{-1} . Stwierdzono, że kształt tego pasma ulega zmianie w zależności od struktury polisiloksanu lub usztywnienia jego cząsteczki poprzez powiązanie z powierzchnią podłoża [12]. Zaobserwowano także, że na wszystkich widmach rozciąganie powoduje znaczny wzrost intensywności pasma przy 1095 cm^{-1} w stosunku do pasma 1010 cm^{-1} , co świadczy o istnieniu silnych oddziaływań z podłożem.

Analizując wyniki badań spektroskopowych można wskazać, że najmniejsze wartości współczynnika intensywności względnej pasm charakterystycznych dla polietylenu zarejestrowano w przypadku warstwy otrzymanej z emulsji SF5 (tabela 2). Warstwa ta wykazywała najmniejszą zawartość polisiloksanu na powierzchni, co należy zapewne interpretować tak, że w warunkach stosunkowo małej grubości uzyskano duży stopień jednorodności warstwy, a więc dobrą adhezję do wytłoczyny. Emulsja SF4 na podstawie polisiloksanu o największej lepkości tworzyła natomiast na powierzchni wytłoczyny znacznie grubszą warstwę, ale wykazywała skłonność do defektów w obszarze międzyfazowym. Jest to zwią-

Tabela 3. Wpływ rodzaju emulsji polisiloksanowej na wartości kąta zwilżania ACA i RCA oraz swobodnej energii powierzchniowej (SFE)
Table 3. Effect of polysiloxane emulsion type on ACA and RCA contact angle values and surface free energy (SFE)

Wytłocznina z warstwą ślizgową z emulsji o symbolu podanym wg tabeli 1	Przed usunięciem warstwy ślizgowej			Po usunięciu warstwy ślizgowej		
	ACA	RCA	SFE mJ/m^2	ACA	RCA	SFE mJ/m^2
SF4	101,0	89,8	21,8	97,2	83,2	23,1
SF5	105,5	91,0	20,2	104,1	90,5	20,7
SF6	102,1	90,4	20,8	99,7	89,2	21,2
PE bez warstwy ślizgowej	98,1	89,2	25,2	—	—	—

zane z mniejszą adhezją do podłoża — wartości względne intensywności pasm polietylenu tej warstwy były porównywalne z odpowiednimi wartościami dotyczącymi wytłoczniny polietylenowej. Wyniki uzyskane z zastosowaniem emulsji SF6 miały wartości pośrednie.

Badania kątów zwilżania (tabela 3) wykazały, że warstwa ślizgowa otrzymana z emulsji SF5 charakteryzuje się największą ich wartością, zarówno bez usuwania mechanicznego jak i po skojarzeniu z kablem optotelekomunikacyjnym. Natomiast wartość SFE przybierała w przypadku tej emulsji wartości najmniejsze, co potwierdza zadowalający stan jej powierzchni. Wartości ACA i RCA oraz SFE dotyczące dwóch pozostałych warstw ślizgowych świadczą o gorszym stanie powierzchni.

PODSUMOWANIE

Przedstawione badania warstw ślizgowych prowadzą do dokładniejszego poznania tej problematyki, a także, w wyniku określenia wskaźników jakościowych i ilościowych umożliwiają wyciągnięcie wniosków o charakterze porównawczym. Wnioski te są w dużym stopniu przydatne do potrzeb technologicznych, np. w doborze specjalnych emulsji ślizgowych do modyfikacji warstwy wierzchniej wytłoczniny. Ponadto stwierdzono, że nanoszenie natryskowe umożliwia wykonywanie warstw ślizgowych z materiałów, które nie dają zadowalających rezultatów w przypadku współwytłaczania. Otrzymana w określonych warunkach metodą

natryskową warstwa ślizgowa małej grubości dobrze przylega do powierzchni wytłoczniny.

LITERATURA

1. Sikora R.: „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych”, WE, Warszawa 1993.
2. Urban M. W.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 1993, 7, nr 1, 1.
3. Klepka T.: *Polimery* 2002, 47, 649.
4. Klepka T.: VIII Profesorskie Warsztaty Naukowe „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2003, str. 51.
5. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
6. Benitez F., Martinez. E., Esteve J.: *Thin Solid Film*, 2002, nr 377—378, 109.
7. Sikora R., Klepka T., Kowalska B.: „The Polymer Processing Society — 18 Annual Meeting, Guimarães”, Portugalia 2002, materiały, str. 76.
8. *Pol. zgłosz. pat.* P-360 302 (2003).
9. *Pol. zgłosz. pat.* P-350 868 (2001).
10. Rościszewski P., Zielecka M.: „Silikony, właściwości i zastosowanie”, WNT, Warszawa 2002.
11. Wickson B. M., Brash J. L.: *Coll. Surf. Aspects* 1999, 156, 201.
12. Anderson D. R.: „Analysis of Silicones, Infrared, Raman nad Ultraviolet Spectroscopy”, J. Wiley&Sons, Nowy Jork—Londyn—Sydney—Toronto 1974, str. 247.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- Rola tytanianów i cyrkonianów alkoksylowych jako wielofunkcyjnych dodatków do polimerów (*j. ang.*)
- Nowe pirazolochinoliny i ich zastosowanie w organicznych diodach elektroluminescencyjnych z poli(N-winylokarbazolem) w charakterze matrycy (*j. ang.*)
- Otrzymywanie i właściwości utwardzających się pod wpływem UV kompozycji akrylanowych zawierających krzem (*j. ang.*)
- Reometryczne badania procesu sieciowania polietylenu i kopolimerów etylenu wobec nadtlenu. Cz. III. Wpływ stężenia i rodzaju nadtlenu na szybkość procesu
- Wpływ boranu tri[(3-chloro-2-hydroksy-1-propoksy)-1-butylenu] na właściwości użytkowe sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych
- Wpływ rodzaju antypirenu i środka ślizgowego na skuteczność uniepalniania polietylenu średniej gęstości
- Niektóre nowe problemy sterowania automatycznego procesem wytłaczania
- Badanie procesu pulweryzacji metodą ścinania w stanie stałym w wytłaczarce jednoślismakowej na przykładzie PE-LD