

IRENA GANCARZ, JACEK PIGŁOWSKI^{*)}

Politechnika Wrocławska

Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

email: piglowski@itots.ch.pwr.wroc.pl

Badanie adhezji między poliamidem 6 i polipropylenem modyfikowanym plazmą mikrofalową

STUDIES ON ADHESION OF POLYAMIDE 6 TO MICROWAVE-PLASMA-MODIFIED POLYPROPYLENE

Summary — Isotactic PP plates were treated with microwave plasma generated from nonpolymerizing gases, *viz.*, nitrogen, air, ammonia, argon, and carbon dioxide. The surface tension of PP was examined in relation to plasma treatment time and distance of the plate from the plasma front. In the PP plate, surface tension was found to rise from 28 to 40–45 mN/m. The effect of plasma treatment, *viz.*, hydrophilization of the PP surface, was attained within a short time (0.5 min); protraction of the treatment did not result in an essential increase in surface tension (Fig. 2). The treatment was most effective when the source of plasma was placed close to the surface of the plate (Fig. 5). The strength of modified PP—PA 6 joints was found to be directly related to the surface tension of modified PP (Fig. 7). The work of adhesion evaluated from thermodynamic data was similar to that estimated from adhesive bond strength measurements (Table 1). The space to accommodate the fluctuations resulting in the destruction of the adhesive joint, estimated from strength measurements to be 61 nm³ was quite close to the 53 nm³ evaluated from lifetime measurements.

Key words: plasma-induced modification, polypropylene, surface tension, strength of polypropylene—polyamide 6 joints, adhesion work.

Dobra adhezja pomiędzy różnymi materiałami stanowi jedno z podstawowych wymagań w wielu nowoczesnych technologiach. Przykładem mogą być materiały kompozytowe lub wielowarstwowe układy mikroelektroniczne. Zwiększenie oddziaływań międzyfazowych wymaga zwykle zmiany charakteru kontaktujących się powierzchni. Tradycyjnie w tym celu stosuje się metody chemiczne [1], mechaniczne, termiczne [2], fotochemiczne, wyładowania koronowe, a obecnie coraz powszechniej wykorzystuje się technikę plazmową.

W plazmie mogą zachodzić różne procesy i wszystkie je można wykorzystać do modyfikacji powierzchni za pomocą następujących metod:

— Trawienie plazmowe — właściwie dobrany gaz i parametry plazmy mogą dać efekt podobny do mechanicznego „szorstkowania”, czyli spowodować zwiększenie powierzchni kontaktu.

— Modyfikacja gazami nie ulegającymi polimeryzacji — powoduje wprowadzenie do warstwy wierzchniej (zwyczajowo nazywanej powierzchnią) rozmaitych

grup funkcyjnych, które zwiększają jej zwilżalność i umożliwiają tworzenie wiązań kowalencyjnych pomiędzy stykającymi się materiałami; rodniki wytworzone na powierzchni mogą służyć do szczepienia klasycznych polimerów.

— Polimeryzacja plazmowa — daje ścisłą, cienką warstwę materiału spełniającego rolę „podkładu” lub „powłoki gruntowej” przed kontaktem z innym materiałem.

Praktycznie biorąc, w każdym procesie plazmowym występują wszystkie te zjawiska i mogą one mieć swój udział w polepszeniu adhezji. Uzyskany efekt zależy od gazu plazmy, podłoża i pozostałych istotnych parametrów modyfikacji.

Problem wzrostu adhezji międzyfazowej w wyniku modyfikacji powierzchniowej różnych materiałów plazmą jest częstym przedmiotem doniesień literaturowych w ostatnich latach. Badania nie są ograniczone do materiałów polimerowych — plazmą traktuje się także drewno [3, 4], metale [5, 6], wypełniacze nieorganiczne [7–10], zwłaszcza w celu polepszenia wytrzy-

^{*)} Autor, do którego należy kierować ewentualną korespondencję.

małości spoin [5, 6], przyczepności powłok [3, 8] i użycia kompatybilności składników kompozytów [4, 7, 9, 10]. Zdecydowanie najczęściej jednak obróbce plazmowej poddaje się materiały polimerowe. Wiele z nich z powodu małej energii powierzchni jest trudno zwilżalnych, wykazuje słabą adhezję do innych materiałów i dlatego stanowi częsty obiekt obróbki plazmowej. Do takich materiałów zalicza się poliolefiny [4, 11–22], poliestry [23–26], poliwęglany [27], poliamidy aromatyczne [28–32] i alifatyczne [33], polimidy [34, 35], polimery fluorowe [36, 37], często w postaci włókien o wysokiej jakości, stosowanych w kompozytach z żywicami epoksydowymi [30–32], fenolowymi [29], akrylowymi [11, 20], bismaleimidowymi [32], kauczukiem [23] i cementem [21]. Modyfikację stosuje się także przed nanoszeniem na polimer lakierów [16, 18], warstw metalicznych [14, 26, 34, 35], plazmowych warstw organicznych i nieorganicznych [6, 19, 27], przed ich klejeniem [15, 28, 33] bądź też w celu osiągnięcia określonego stopnia kompatybilności mieszanin polimerowych [13, 17, 24].

Spośród gazów stosowanych do trawienia i modyfikacji powierzchni polimerowych najczęściej stosuje się tlen [4, 8, 11, 15, 16, 18, 20, 22, 23, 29, 30, 34], który powoduje wprowadzenie wielu grup funkcyjnych na powierzchnię i znaczny wzrost jej hydrofilowości. Dość powszechnie stosowana jest też plazma azotu [8, 11, 15, 27], argonu [5, 19, 21, 23, 25, 37], także w mieszaninie z azotem [19], tlenem [23] lub wodorem [5], plazma wody [30], powietrza [9] albo mieszaniny tlen/azot [33], amoniaku [8, 9, 21, 29, 30, 33] bądź też dwutlenku węgla [21, 26].

Wzrost adhezji międzyfazowej wydaje się być efektem zarówno zwiększenia zwilżalności [11, 15, 23, 37], jak i zmian topograficznych powierzchni [11, 23, 37]. Wpływ obu tych czynników jest szacowany różnie — jedni badacze większą rolę przypisują chemicznej modyfikacji powierzchni [34], inni tworzeniu mechanicznych zakotwiczeń [11]; niekiedy obserwuje się wyraźną zależność adhezji od zwilżalności [13, 15], natomiast czasem brak jest takiej zależności [16, 18]. Duże znaczenie ma też usunięcie zanieczyszczeń lub wytrawienie zewnętrznej warstwy powierzchniowej, tworzącej się w rezultacie procesów dyfuzji związków małocząsteczkowych dodawanych do polimerów — takich jak stabilizatory, antystatyki lub środki ułatwiające przetwórstwo [12, 33]. Plazma może wywołać usieciowanie warstwy wierzchniej, powodując polepszenie jej właściwości mechanicznych [15], może również wywoływać procesy degradacji, ułatwiające dyfuzję międzyfazową [15, 30]. Oba te procesy mogą zachodzić w plazmie równocześnie i w odniesieniu do każdego polimeru należy indywidualnie ocenić ich znaczenie oraz wpływ na rezultat końcowy. Dobierając odpowiednio medium plazmy, można spowodować tworzenie się wiązań kowalencyjnych pomiędzy stykającymi się warstwami. Przykładem może być modyfikacja poli(tereftalanu etylenu) plazmą CO₂ przed

kontaktem z aluminium; w warstewce granicznej obserwuje się powstanie wiązań Al-O-C [26].

Znane są również przykłady wykorzystania procesów polimeryzacji plazmowej [6, 13, 17, 24] i szczepienia inicjowanego plazmą [28, 31, 35, 36]. Dobiera się wówczas monomery o budowie podobnej do budowy składnika, z którym chce się uzyskać kompatybilizację; na przykład: acetylen w przypadku adhezji z kauczukiem naturalnym [6], polipropylem [7] lub polietylenem [17], monomery zawierające chlor w przypadku kompozytów z poli(chlorkiem winylu) [13, 17, 24], winyloimidazol do poliimidu [35] a metakrylan glicydyłu do żywic epoksydowych [28, 31]. Nieomal w każdym przypadku uzyskiwano znaczne polepszenie adhezji, czego odzwierciedleniem były lepsze właściwości modyfikowanych układów.

Doskonałe właściwości polipropylenu i kopolimerów propylenu a także ich konkurencyjna cena sprawiły, że zainteresowanie tymi materiałami oraz ich zastosowanie stale wzrasta. W wielu jednak zastosowaniach mała właściwa energia swobodna powierzchni tych materiałów (ok. 30 mN/m) stanowi pewien problem. Modyfikacja plazmowa może być jedną z możliwości jego rozwiązania.

W przedstawionej pracy modyfikowano właściwości powierzchniowe płytek z polipropylenu (PP) wykorzystując działanie plazmy różnych gazów niepolimeryzujących. Celem tych badań było określenie napięcia powierzchniowego PP, scharakteryzowanie wpływu modyfikacji na wytrzymałość na ścinanie adhezyjnych połączeń poliamid (PA)/polipropylem oraz znalezienie korelacji między termodynamicznymi parametrami opisującymi właściwości powierzchni a wytrzymałością badanych złączy.

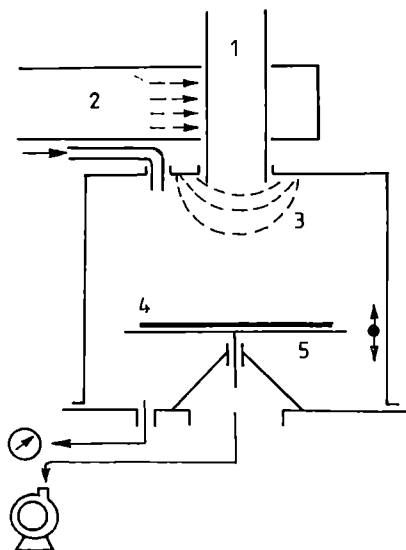
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały i przygotowanie próbek do badań

Do badań wykorzystano polipropylem izotaktyczny („Malen P F-401”, Petrochemia SA, Płock) oraz folię z poliamidu 6 (PA6) grubości 0,007 mm (Zakłady Azotowe, Tarnów). Z polipropylenu prasowano płytki o wymiarach 1,3 x 45 x 60 mm. Warunki prasowania: temp. 185–190°C, czas 2 min, ciśnienie 20 MPa.

Modyfikacja plazmowa

Plazmę wytwarzano w mikrofalowym generatorze o częstotliwości 2,45 GHz. Stosowano wyładowania pulsacyjne o mocy 60 W i częstotliwości 125 Hz (czas pulsu — 2 ms, okres 8 ms). Przepływ gazu utrzymywano na poziomie 25 cm³/min (przepływomierz „Tylan LTD”, W. Brytania) co dawało ciśnienie robocze w reaktorze (mierzone miernikiem oporowym „Polvac PNA-52”) rzędu 1 hPa. Ciśnienie początkowe w reaktorze utrzy-



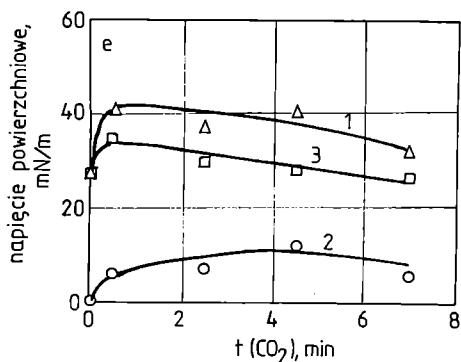
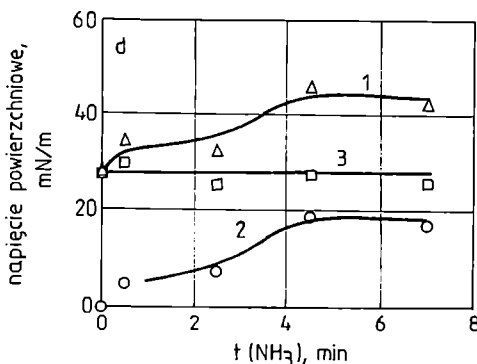
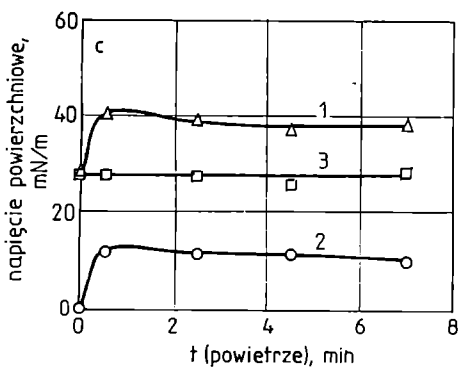
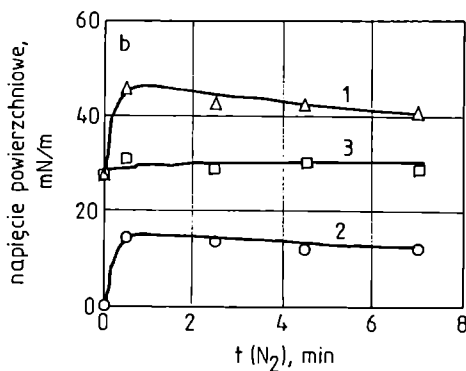
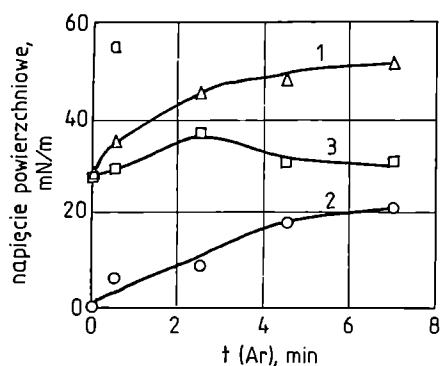
mywano na poziomie 5×10^{-3} hPa. Schemat urządzenia przedstawia rys. 1. Zmiennymi parametrami procesu były: rodzaj gazu plazmy, odległość stolika od czoła plazmy oraz czas modyfikacji.

Rys. 1. Schemat reaktora do modyfikacji plazmą mikrofalową: 1 — plazma, 2 — strefa działania mikrofal, 3 — czoło plazmy, 4 — próbka, 5 — stolik

Fig. 1. The microwave plasma reactor: 1 — plasma, 2 — microwave action zone, 3 — plasma front, 4 — sample, 5 — table

Pomiar kątów zwilżania

Kąty zwilżania PP wodą i diiodometanem mierzono metodą stojącej kropli za pomocą aparatu „Technicome TM 50” (Francja). W przypadku każdej modyfikowanej powierzchni przeprowadzono co najmniej 20 pomiarów. Na podstawie średniej wartości kąta zwilżania obliczano napięcie powierzchniowe γ_s jako sumę jego składowej polarnej γ_s^p i dyspersyjnej γ_s^d stosując metodę średniej geometrycznej [38]. Wartości napięcia powierzchniowego stosowanych cieczy przyjęto wg publikacji [39].



Rys. 2. Zależność napięcia powierzchniowego (krzywe 1) oraz jego składowych — polarnej (krzywe 2) i dyspersyjnej (krzywe 3) od czasu działania (t) plazmy wybranych gazów na PP: a — argon, b — azot, c — powietrze, d — amoniak, e — dwutlenek węgla; odległość od czoła plazmy — 64 mm
Fig. 2. PP surface tension (curve 1) and its polar (p, curve 2) and dispersive (d, curve 3) components in relation to time (t) of exposure of PP to plasma of selected gas: a — argon, b — nitrogen, c — air, d — ammonia, e — carbon dioxide; distance from plasma front, 64 mm

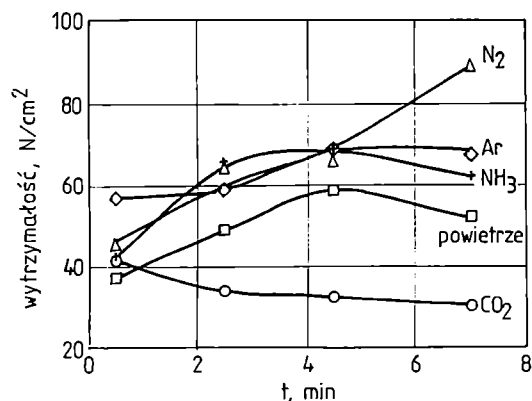
Pomiary wytrzymałościowe

Na płytkę PP nakładano część folii PA6 i wspólny fragment powierzchni umieszczano między płytami prasy nagrzanej do temp. 225°C. Czas kontaktu wynosił 5 min. Do badań wytrzymałości wycinano próbki w postaci pasków, w których powierzchnia łączenia wynosiła 1 cm². Pomiary wytrzymałościowe na ścinanie złącz adhezyjnych wykonano za pomocą maszyny „TIRAtest 2705”, stosując prędkość rozciągania 10 mm/min. Podawane wyniki stanowią średnią arytmetyczną z 5 pomiarów.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Pomiary kąta zwilżania pozwoliły na określenie napięcia powierzchniowego oraz jego składowych: polarnej i dyspersyjnej niemodyfikowanego PP ($\gamma_s = 28,0$ mN/m, $\gamma_s^p = 0,6$ mN/m, $\gamma_s^d = 27,4$ mN/m) oraz PA6 ($\gamma_s = 43,7$ mN/m, $\gamma_s^p = 5,0$ mN/m, $\gamma_s^d = 38,7$ mN/m). Duże różnice w wartościach napięcia charakteryzujących te dwa polimery są wynikiem ich odmiennej budowy chemicznej i wyjaśniają przyczyny braku adhezji między nimi. Rzeczywiście, wszystkie próby uzyskania w miarę trwałego połączenia PA6 i PP, nawet w warunkach zwiększonego ciśnienia, kończyły się niepowodzeniem. Wyniki przedstawione na rys. 2 wskazują, że w efekcie powierzchniowej modyfikacji PP plazmą mikrofalową argonu, azotu, powietrza, amoniaku i dwutlenku węgla wyraźnie wzrasta jego napięcie powierzchniowe i polarność powierzchni (krzywe 1 i 2). Widać również, że już krótkotrwałe działanie plazmy (0,5 min) zwiększa napięcie powierzchniowe PP do poziomu 40–45 mN/m. Przedłużenie czasu modyfikacji nie powoduje istotnych zmian w napięciu powierzchniowym. Nieznaczna tendencję wzrostową zaobserwowaliśmy jedynie w przypadku plazmy argonu (rys. 2a) i amoniaku (rys. 2d). Efekty związane z modyfikacją plazmową tłumaczy się głównie funkcjonalizacją powierzchni, czyli wprowadzeniem nowych grup funkcyjnych do warstwy wierzchniej.

Wpływ czasu oddziaływania plazmy na wytrzymałość złącz modyfikowanego PP z PA6 przedstawia rys. 3. Wyniki dotyczą określonej konfiguracji geometrycznej procesu modyfikacji (stała odległość folii od czoła plazmy = 64 mm). Wbrew oczekiwaniom, mimo że, jak już wspomnieliśmy, wartość napięcia powierzchniowego płytek PP modyfikowanych plazmowo tylko w niewielkim stopniu zależy od czasu modyfikacji, zaobserwowaliśmy, iż z przedłużaniem czasu działania plazmy na PP zwiększa się wytrzymałość jego połączeń z PA6. Odmienne zachowanie wykazuje próbka z PP modyfikowanym plazmą dwutlenku węgla. Uzyskane wyniki sugerują, że o wytrzymałości połączenia decyduje nie tylko termodynamiczna praca adhezji określana przez napięcia powierzchniowe składników i napięcia międzyfazowe kontaktujących się faz, ale również inne czynniki makroskopowe.



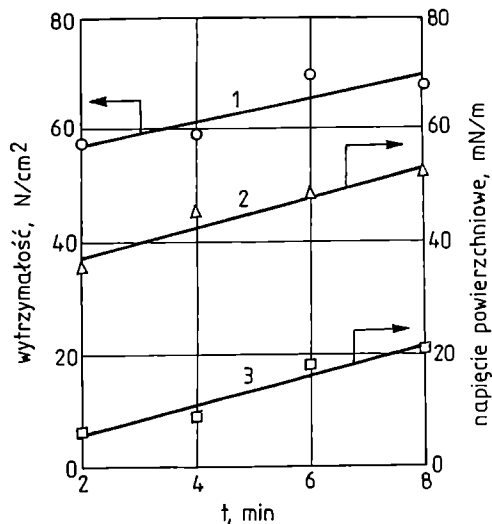
Rys. 3. Zależność wytrzymałości połączenia modyfikowanego PP/PA6 od czasu działania (t) na PP plazmy wybranych gazów; odległość od czoła plazmy — 64 mm

Fig. 3. Modified PP—PA6 joint strength in relation to time (t) of treatment of PP with plasma of selected gas; distance from plasma front, 64 mm

Z literatury wiadomo, że plazma CO₂ powoduje znaczne utlenienie powierzchni, którego stopień zwiększa się z czasem modyfikacji [40]. Efektem tego procesu może być powstanie w warstwie wierzchniej łatwo usuwalnych oligomerycznych związków, których obecność zmniejsza wytrzymałość połączeń z innymi polimerami. Jest również wielce prawdopodobne, że w wyniku długotrwałego oddziaływania plazmy następuje usieciowanie warstwy wierzchniej i tym samym zmienia się wytrzymałość na ścinanie obszaru interdyfuzyjnego w złączu adhezyjnym. Schonhorn i współpr. [41–43] stwierdzili, że łatwość klejenia polietylenu i politetrafluoroetylenu po modyfikacji wyraźnie wzrasta, mimo braku zmian zwilżalności powierzchni i nie stwierdzenia efektu jej utlenienia. Wzrost wytrzymałości interpretują jako wynik zmian w sztywności warstwy wierzchniej.

W pracach [42, 44] opisano przypadki zwiększenia zdolności polipropylenu do klejenia w wyniku modyfikacji wyładowaniami jarzeniowymi w atmosferze tlenu lub tlenku azotu oraz wyładowaniami koronowymi w obecności azotu. W obydwu przypadkach nastąpiło utlenienie powierzchni, stwierdzono również głębokie, bo sięgające 0,3–0,4 μm efekty związane z usieciowaniem polimeru. Panuje przekonanie, że plazma gazów obojętnych, np. argonu lub helu, oddziałująca na PP nie powoduje wzrostu jego adhezji do innych materiałów, mimo iż niektórzy autorzy obserwowali silną ablację i brak usieciowania [42, 44], podczas gdy inni przedstawiają dowody na usieciowanie i grafityzację powierzchni [19, 45–49].

Jeśli zmiany wytrzymałości złącza w funkcji czasu modyfikacji byłyby spowodowane głównie przez usieciowanie, a w mniejszym stopniu zależały od charakterystyki energetycznej powierzchni, to przy założeniu słuszności poglądów Schonhorna, że PP nie sieciuje w obecności gazów obojętnych powinniśmy obserwować dość jednoznaczną korelację między przebiegiem napię-

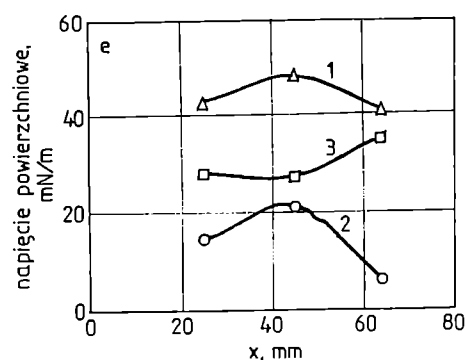
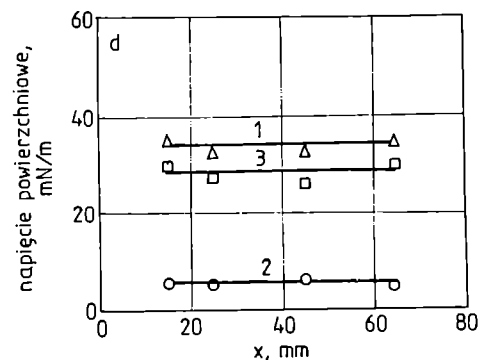
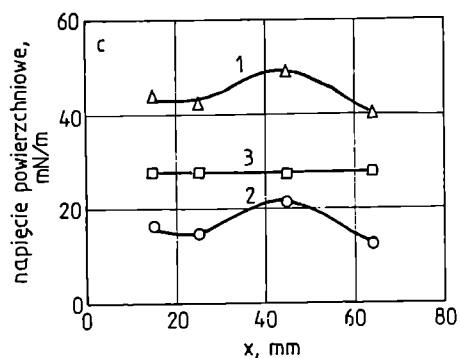
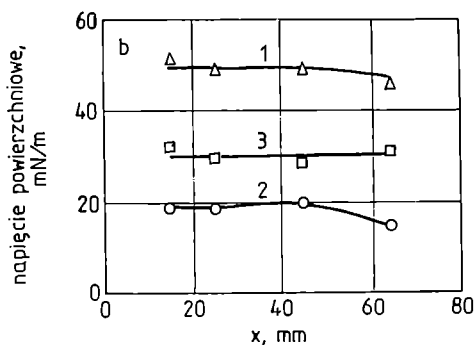
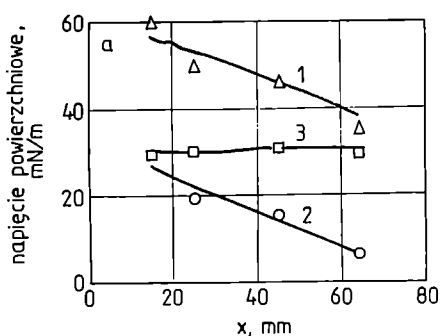


Rys. 4. Zależność wytrzymałości (1), napięcia powierzchniowego (2) i składowej polarnej napięcia powierzchniowego (3) od czasu działania (t) plazmy argonu na PP

Fig. 4. Specific rupture strength (curve 1), surface tension (curve 2), and polar component of surface tension (curve 3) in relation to time (t) of treatment of PP with argon plasma

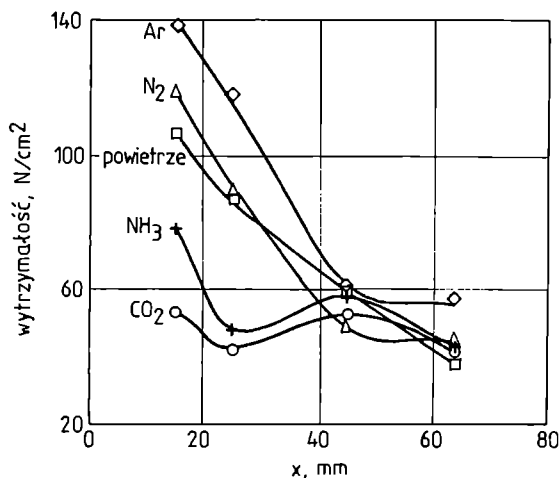
cia powierzchniowego i wytrzymałości w zależności od czasu działania plazmy w takich właśnie przypadkach. Istotnie, jak wynika z porównania odpowiednich krzywych dotyczących argonu (rys. 4), ich przebieg cechuje duże podobieństwo. Innymi słowy, wytrzymałość złącza adhezyjnego, podobnie jak właściwa energia swobodna powierzchni, w małym tylko stopniu zależą od czasu modyfikacji.

Rysunki 5 i 6 przedstawiają wpływ odległości folii od czoła plazmy na wartość napięcia powierzchniowego PP i



Rys. 5. Zależność napięcia powierzchniowego PP (krzywe 1) oraz jego składowych — polarnej (krzywe 2) i dyspersyjnej (krzywe 3), od odległości (x) od plazmy wybranych gazów (wg rys. 2); czas działania — 30 s; (w przypadku CO_2 nie było możliwe wyznaczenie kątów zwilżania folii modyfikowanej w odległości 15 mm od czoła plazmy ze względu na znaczne zniszczenie powierzchni folii)

Fig. 5. PP surface tension (curves 1) and its polar (curves 2) and dispersive (curves 3) components in relation to distance (x) from plasma front (for gas designations, see Fig. 2); time of plasma treatment, 30 s; (with carbon dioxide, the surface of the film modified at a distance of 15 mm was too much destroyed to enable the film wetting angle to be measured)



Rys. 6. Zależność wytrzymałości połączenia modyfikowany PP/PA6 od odległości (x) próbki od czoła plazmy wybranych gazów

Fig. 6. Modified PP—PP6 joint strength in relation to distance (x) of sample to plasma front

wytrzymałość spoiny PP/PA6 w przypadku czasu działania plazmy 0,5 minuty. Jak widać z rys. 5, największe zróżnicowanie efektów modyfikacji ma miejsce wówczas, gdy źródło plazmy znajduje się w niewielkiej odległości od folii (15 mm). Ten przypadek krótkotrwałego działania plazmy i, co za tym idzie, ograniczenia możliwości zmian właściwości mechanicznych warstwy wierzchniej lub zmian struktury geometrycznej powierzchni w wyniku trawienia, chcemy przeanalizować bliżej.

Teoria formowania połączenia adhezyjnego szczególnie rolę przypisuje procesowi zwilżania [50]. Niecałkowite zwilżanie jest powodem występowania defektów międzyfazowych, w tym powstawania mikroskopijnych pustych przestrzeni, działających jako koncentratory naprężeń, ułatwiających zniszczenie połączenia. Siłę napędową zwilżania charakteryzuje tzw. współczynnik rozlewności λ_{12} (ang. *spreading coefficient*), który jest zdefiniowany następująco:

$$\lambda_{12} = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (\text{gdy } \gamma_2 > \gamma_1) \quad (1)$$

gdzie: γ_1 oraz γ_j — napięcie powierzchniowe, składników spoiny, γ_{ij} — napięcie międzyfazowe (tu $i = 1, j = 2$).

Liczba defektów powstałych wskutek braku zwilżania (c) jest funkcją współczynnika rozlewności [51] i wynosi:

$$c = c_0 \left(1 - \frac{\lambda_{12}}{\gamma_2} \right)^n \quad (2)$$

gdzie: c_0 — pole powierzchni niezwilżonej w sytuacji gdy $\lambda_{12} = 0$, n — stała.

Między wytrzymałością połączenia adhezyjnego (σ_f) i liczbą defektów (c) występuje zależność [51]:

$$\sigma_f = k \left(\frac{EG}{c_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{\lambda_{12}}{\gamma_2} \right)^{-n} \quad (3)$$

gdzie: E oraz G — odpowiednio moduł sprężystości i energia zniszczenia połączenia, k — stała materiałowa.

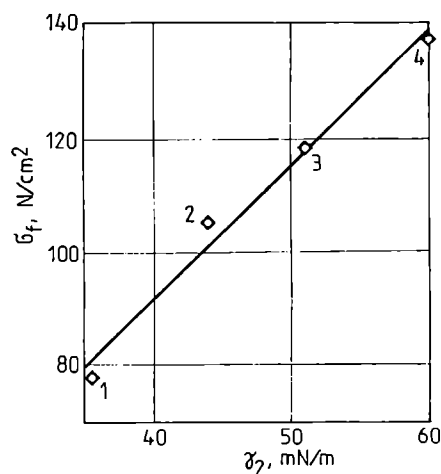
Ponieważ w większości znanych przypadków $n = 2$ to:

$$\sigma_f = \frac{K_m}{1 - (\lambda_{12} / \gamma_2)} = \frac{K_m \lambda_2}{\gamma_1 + \gamma_{12}} \quad (4)$$

gdzie: K_m — stała, charakteryzująca właściwości mechaniczne złącza.

W analizie równania (4) pomija się często wartość napięcia międzyfazowego (γ_{12}), gdyż jest ono znacznie mniejsze od napięcia powierzchniowego kontaktujących się faz. Kompatybilizacja w mieszaninie poli-amidu i polipropylenu powoduje zmniejszenie napięcia międzyfazowego do poziomu 1,8 mN/m [52]. Odnosząc to do rozważanego przypadku połączeń między PA6 (γ_1) i modyfikowanym PP (γ_2), w sytuacji gdy $\gamma_1 = \text{const.}$ i $\gamma_{12} < \gamma_1$, należy oczekiwać prostoliniowej zależności wytrzymałości złącza od napięcia powierzchniowego modyfikowanego PP. Rysunek 7 potwierdza występowanie prostoliniowej zależności między wytrzymałością badanych złączy a napięciem powierzchniowym PP modyfikowanego plazmą mikrofalową różnych gazów (z wyjątkiem CO₂). Współczynnik korelacji liniowej (r) wynosi 0,9912. Liniową zależność obserwowaliśmy również wtedy, gdy modyfikowane płytki PP znajdują się w odległości 25 mm od czoła plazmy, a czas działania plazmy pozostaje bez zmian (0,5 min).

Odmienne zachowały się spoiny z udziałem PP modyfikowanego plazmą dwutlenku węgla. W obydwu diskutowanych przypadkach (odległość od czoła plazmy 15 lub 25 mm) połączenia modyfikowany PP/PA6



Rys. 7. Zależność wytrzymałości (σ_f) połączenia modyfikowany PP/PA6 od napięcia powierzchniowego (γ_2) PP modyfikowanego plazmą różnych gazów w odległości 15 mm od czoła plazmy (1 — NH₃, 2 — powietrze, 3 — N₂, 4 — Ar)

Fig. 7. Modified PP—PP 6 joint strength (σ_f) in relation to surface tension of (γ_2) of PP treated at a distance of 15 mm from plasma front with plasma of: 1 — ammonia, 2 — air, 3 — nitrogen, 4 — argon

wykazywały najmniejsze wartości wytrzymałości. Zauważyliśmy ponadto, że plazma CO₂ powoduje znaczne zniszczenie powierzchni, zwłaszcza gdy folia znajduje się w bliskiej odległości od miejsca generowania plazmy. Uniemożliwiło to precyzyjne zmierzenie kąta zwilżania próbek umieszczonych w odległości 15 mm od czoła plazmy. Dokładne wyjaśnienie odmiennego wpływu plazmy CO₂ na właściwości modyfikowanych folii PP w aspekcie ich zdolności do łączenia się z poliamidem nie są nam znane. Jedną z przyczyn może być wspomniane już silne utlenienie powierzchni i degradacja polimeru.

Energia potrzebna do zniszczenia połączenia adhezyjnego między dwoma polimerami nie zależy wyłącznie od pracy adhezji. Część energii jest mianowicie w sposób nieodwracalny zużywana na plastyczną deformację strefy zniszczenia. Fakt ten znajduje swoje odbicie w następującym zapisie energii potrzebnej do rozdzielenia dwóch kontaktujących się faz (energii zniszczenia) [53]:

$$G = W\psi(Ra_T) \quad (5)$$

gdzie: G — energia zniszczenia, W — praca adhezji, $\psi(Ra_T)$ — funkcja uwzględniająca lepkość sprężyste właściwości i równowagę czasowo-temperaturową polimerów.

W przypadku małych wartości prędkości rozciągania, a więc w warunkach quasi-równowagowych, funkcja $\psi(Ra_T)$ równa jest jedności, stąd równowagowa energia zniszczenia połączenia jest identyczna z termodynamiczną pracą adhezji. Ponieważ omawiane tu niszczenie złącza PA/PP odbywało się w obszarze bardzo małej prędkości odkształcania (10 mm/min), można oczekiwać dużego podobieństwa między mechaniczną i termodynamiczną pracą adhezji.

Z definicji praca równa się iloczynowi siły i przesunięcia. W rozważanym przypadku wartość siły odniesionej do jednostki powierzchni równa się naprężeniu krytycznemu (σ_c), podczas gdy za zasięg oddziaływań można przyjąć odległość równą równowagowej odległości międzycząsteczkowej (d). Możemy więc zapisać:

$$W = \sigma_c \cdot d = \beta \cdot \sigma \cdot d \quad (6)$$

gdzie: β — współczynnik koncentracji naprężeń, σ — średnie naprężenie zrywające.

Naprężenie krytyczne jest na ogół większe od średniego naprężenia zrywającego. Przyjmując, że współczynnik $\beta = 150$ [54] oraz wartość $d = 4 \cdot 10^{-10}$ m [55], obliczyliśmy wartość pracy adhezji w odniesieniu do połączeń modyfikowany PP/PA6, uwzględniając zmierzone wartości wytrzymałości. Wyniki zawiera druga kolumna tabeli 1.

Z drugiej strony, termodynamiczną pracę adhezji można przedstawić jako funkcję napięć powierzchniowych kontaktujących się faz (γ_1, γ_2) i napięcia międzyfazowego (γ_{12}):

$$W = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_{12} = 2\phi(\gamma_1\gamma_2)^{1/2} \quad (7)$$

gdzie: ϕ — parametr Gooda i Girifalco [56].

T a b e l a 1. Wpływ rodzaju gazu stanowiącego źródło plazmy na pracę adhezji (W) oszacowaną na podstawie wyników badań wytrzymałości (kolumna druga) i pomiaru napięcia powierzchniowego (kolumna trzecia)

T a b l e 1. Adhesion work (W) estimated from adhesive bond strength (Column 2) and surface tension (Column 3)

Rodzaj gazu	$W = \sigma \cdot \beta \cdot d$ mN/m	$W = 2\phi\sqrt{\gamma_1\gamma_2}$ mN/m
Powietrze	63,3	70,1
Azot	71,2	75,6
Argon	82,4	84,4
Amoniak	46,7	63,0

W obliczeniach termodynamicznej pracy adhezji przyjęliśmy, że wartość parametru ϕ wynosi 0,8. Taka wartość wydaje się być uzasadniona, jeśli uwzględnimy różnice w budowie obydwu polimerów i porównamy ją z danymi literaturowymi dotyczącymi innych polimerów. Na przykład, parametry Gooda i Girifalco w przypadku par poli(octan winylu)/polietylen i poli(octan winylu)/poliizobutylen wynoszą odpowiednio 0,798 i 0,860 [57]. Własne, modelowe badania adhezji poliamidu do szkieł o różnej powierzchniowej preparacji wykazały, że parametr ϕ zmienia się w przedziale 0,61—0,82 [58]. Wyniki obliczeń termodynamicznej pracy adhezji zawiera trzecia kolumna tabeli 1. Jak widać, uzyskaliśmy dość dobrą zgodność między wartościami pracy adhezji oszacowanymi w różny sposób.

Rozerwanie połączenia adhezyjnego rozpoczyna się w chwili, w której lokalne fluktuacje energii w układzie powodują przekroczenie wartości wytrzymałości krytycznej. Prowadzi to do rozwoju mikropęknięć i w konsekwencji do zniszczenia złącza. Prawdopodobieństwo (p) wystąpienia takiej fluktuacji może być określone w następujący sposób [54]:

$$p = Ce^{-\frac{W_{min}}{kT}} \quad (8)$$

gdzie: C — stała, k — stała Boltzmanna, T — temperatura (w K), W_{min} — minimalna wartość pracy potrzebna do zmiany określonej wielkości termodynamicznej.

Ponieważ w omawianym przypadku rozerwanie złącza wiąże się ze zmianą powierzchni granicznej między kontaktującymi się fazami, to minimalna wartość pracy adhezji jest związana z napięciem międzyfazowym (γ) i wynosi:

$$W_{min} = \Delta U - T\Delta S - \gamma\Delta A = \Delta F(A) - \gamma\Delta A \quad (9)$$

gdzie: ΔU , ΔS , ΔF , ΔA — odpowiednio zmiany energii wewnętrznej, entropii, energii swobodnej i pola powierzchni pewnego cząstkowego systemu, w którym zachodzą określone fluktuacje.

Rozwijając funkcję opisującą energię swobodną w szereg względem równowagowej powierzchni międzyfazowej (A_0) możemy pracę minimalną zapisać jako:

$$W_{min} = \frac{\partial F}{\partial A} \Delta A + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial A^2} (\Delta A)^2 - \gamma\Delta A \quad (10)$$

gdzie: $\Delta A = A - A_0$

Jak łatwo zauważyć, człon pierwszy i trzeci w równaniu (10) są jednakowe i wzajemnie się kompensują, stąd:

$$W_{\min} = \frac{1\delta\gamma}{2\delta A} (\Delta A)^2 \quad (11)$$

Szukając związku między napięciem międzyfazowym i zewnętrznym naprężeniem mechanicznym można przez analogię do modułu sprężystości (E) w równaniu Younga

$$E \equiv \left(\frac{\partial\sigma}{\partial l} \right) l$$

zdefiniować również moduł sprężystości powierzchni granicznej jako:

$$E_s \equiv \left(\frac{\partial\gamma}{\partial A} \right) A \quad (12)$$

Jeśli przyjąć, że dyfuzyjny obszar międzyfazowy charakteryzuje się grubością h , to między obydwooma modułami zachodzi następujący związek:

$$E_s = hE \quad (13)$$

Uwzględniając równania (12) i (13) można równanie (11) zastąpić równaniem

$$W_{\min} = \frac{1Eh}{2A} (\Delta A)^2 \quad (14)$$

Znajdując maksimum funkcji p w równaniu (8), $\left[\frac{\partial^2 p}{\partial(\Delta A)^2} \right] = 0$, obliczamy średni kwadrat fluktuacji powierzchni granicznej:

$$\overline{(\Delta A)^2} = \frac{kTA}{Eh} \quad (15)$$

Naprężenie mechaniczne działające na granicy faz ma identyczny charakter jak napięcie międzyfazowe i zgodnie z definicją (12) wynosi:

$$\sigma_c = \frac{E_s}{h} \frac{\Delta A}{A} = E \frac{\Delta A}{A} \quad (16)$$

Wstawiając do równania (16) pierwiastek z kwadratu średniej fluktuacji powierzchni i uwzględniając, że objętość $V = A \cdot h$, uzyskujemy wyrażenie na objętość, w której zachodzą fluktuacje energii prowadzące do zniszczenia adhezyjnego połączenia:

$$V = \frac{kTE}{\sigma_c^2} \quad (17)$$

Badając adhezję w układach polietylen/poliamid, poli(tereftalan etylenu)/poliamid oraz polistyren/polietylen wykazaliśmy, że uzasadnione jest założenie, iż lokalnie działające naprężenie krytyczne σ_c jest $\sqrt{\beta}$ razy większe od średniego naprężenia zrywającego σ [54]. Przyjmując, że $kT = 4,04 \cdot 10^{-21}$ Nm, moduł sprężystości warstwy granicznej równy jest średniej geometrycznej z modułów kontaktujących się faz i wynosi $E = 2,28$ GPa oraz zakładając, że $\sigma_c = \sqrt{\beta} \cdot \sigma = \sqrt{150} \cdot 10^6$ N/m² [$\beta = 150$ (analogicznie jak w obliczeniach w tabeli 1) i $\sigma \approx 10^6$ N/m² — średnia wartość w przypadku modyfikacji pla-

zmowej w warunkach małych odległości], można oszacować dyskutowaną objętość na ok. 61 nm³.

Wytrzymałość złącza adhezyjnego można rozpatrywać również w ramach kinetycznej koncepcji wytrzymałości [59]. U podstaw tej koncepcji leżą doświadczalnie potwierdzone obserwacje wyraźnego związku między tzw. czasem życia materiału (ang. *life time*), tj. okresem jaki upływa od chwili obciążenia materiału do momentu zniszczenia, a wartością działającego naprężenia. Związek ten ma następującą postać:

$$\tau = Ae^{-\alpha\sigma} = \tau_0 e^{(U_0 - \gamma\sigma)/kT} \quad (18)$$

gdzie: τ — czas życia, A , α — stałe, τ_0 — częstotliwość drgań własnych atomów w układzie, U_0 , γ — stałe materiałowe.

Parametr γ określa zmianę aktywacji procesu zniszczenia wraz ze wzrostem naprężenia. Im większa wartość γ , tym mniejsze naprężenie jest potrzebne do zniszczenia materiału. We wcześniejszych pracach [54] wykazaliśmy, że parametr γ , który ma wymiar objętości, dobrze koreluje z objętością fluktuacji V i może być utożsamiony z objętością, w której pod wpływem zewnętrznych naprężeń występują fluktuacje energii (odstępstwa od stanu równowagi) prowadzące do powstania mikropęknięć i zniszczenia materiału. Niedawno zajmowaliśmy się kompatybilizacją poliamidu i polipropylenu z zastosowaniem kopolimerów etylen/octan winylu (EVA) [60]. Stwierdziliśmy, że szczepiony bezwodnikiem maleinowym kopolimer EVA (EVA-g-MAH) wyraźnie zwiększa adhezję PA do PP. Pomiar czasu życia warstwowych połączeń poliamid/EVA-g-MAH/polipropylen wykazały, że wartość γ takiego układu wynosi 53 nm³. Obliczona uprzednio objętość fluktuacji ma bardzo zbliżoną wartość (61 nm³). Wynika stąd, że modyfikacja folii PP plazmą gazów niepolimeryzujących pozwala na uzyskanie adhezji do PA6 na takim samym poziomie jak w przypadku zastosowania reaktywnego kompatybilizatora. Zbieżność uzyskanych wyników wskazuje, że uzasadnione było przyjęcie współczynnika koncentracji naprężeń na poziomie $\beta = 150$ oraz potwierdza słuszność interpretacji parametru γ jako objętości, w której zachodzą fluktuacje inicjujące zniszczenie połączenia adhezyjnego.

PODSUMOWANIE

Poliamid 6 i izotaktyczny polipropylen, jako polimery o odmiennej strukturze chemicznej i znacznie różniące się napięciem powierzchniowym, stanowią jedną z par polimerowych, w których trudno jest zapewnić dobrą adhezję i uzyskać stabilne, odpowiednio wytrzymałe połączenia. W pracy wykazano, że oddziaływanie plazmą mikrofalową gazów niepolimeryzujących na płytki polipropylenowe może stanowić efektywną metodę modyfikacji ich właściwości po-

wierzchniowych. Przyjmując za kryterium oceny wytrzymałość na ścinanie złączy modyfikowany PP/PA6 stwierdzono, że największą wytrzymałością charakteryzują się połączenia uzyskane po modyfikacji PP plazmą argonu i azotu.

LITERATURA

- [1] Pigłowski J., Bandurski J., Jurkowski K.: *Polimery* 2000, **45**, 693. [2] Żenkiewicz M.: *Polimery* 2000, **45**, 81. [3] Podgorski L., Chevet B., Onic L., Merlin A.: *Intern. J. Adhes. Adhesives* 2000, **20**, 103. [4] Mahlberg R., Niemi H. E.-M., Denes F., Rowell R. M.: *Intern. J. Adhes. Adhesives* 1998, **18**, 283. [5] Turner R. H., Segall I., Boerio F. J., Davis G. D.: *J. Adhes.* 1997, **62**, 1. [6] Tsai Y. M., Boerio F. J., Kim D. K.: *J. Adhes.* 1997, **61**, 247. [7] Akovali G., Akman M. A.: *Polym. Intern.* 1997, **42**, 195. [8] Bertrand N., Drevillon B., Kleberg-Sapieha J. E., Martinu L.: *Thin Solid Films* 1996, **291**, 264. [9] Heisey C. L., Wood P. A., McGrath J. E., Wightman J. P.: *J. Adhes.* 1995, **53**, 117. [10] Dilsiz N., Ebert E., Weisweiler W., Akovali G.: *J. Coll. Interf. Sci.* 1995, **170**, 241. [11] Moon S. I., Jang J.: *J. Mater. Sci.* 1998, **33**, 3419. [12] Novák I., Chodák I.: *Angew. Makromol. Chem.* 1998, **260**, 47. [13] Akovali G., Torun T. T., Bayramli E., Erinc H. K.: *Polymer* 1998, **39**, 1363. [14] Prat R., Suwa T., Kogoma M., Okazaki S.: *J. Adhes.* 1998, **66**, 163. [15] Choi D. M., Park C. K., Cho K., Park C. E.: *Polymer* 1997, **38**, 6243. [16] Nihlstrand A., Hjertberg T., Johansson K.: *Polymer* 1997, **38**, 3591. [17] Akovali G., Torun T. T.: *Polym. Intern.* 1997, **42**, 307. [18] Nihlstrand A., Hjertberg T., Johansson K.: *Polymer* 1997, **38**, 1557. [19] Vallon S., Hofrichter A., Drevillon B., Klemberg-Sapieha J. E., Martinu L., Poncin-Epaillard F.: *Thin Solid Films* 1996, **291**, 68. [20] Li Z. F., Dibenetto A. T., Jancar J., Goldberg J.: *J. Adhes.* 1995, **50**, 249. [21] Li W. C., Wu H.-C., Chan Y. W.: *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, **79**, 700. [22] Plawky U., Lonschien M., Michaeli W.: *Acta Polym.* 1996, **47**, 112. [23] Carlotti S., Mas A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 2321. [24] Akovali G., Karabara E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **68**, 765. [25] Beake B. D., Ling J. S. G., Leggett J.: *J. Mater. Chem.* 1998, **8**, 2845. [26] Cuffe R., Baud G., Benmalek M., Besse J. P., Butruille J. R., Jacquet M.: *Appl. Surf. Sci.* 1997, **115**, 292. [27] Klemberg-Sapieha J. E., Poitras D., Martinu L., Yamasaki N. L. S., Lantman C. W.: *J. Vac. Sci. Tech. A — Vac. Surf. Films* 1997, **15**, 985. [28] Inagaki N., Tasaka S., Inoue T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 1179. [29] Brown J. R., Mathys Z.: *J. Mater. Sci.* 1997, **32**, 2599. [30] Wu S. R., Sheu G. S., Shyu S. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **62**, 1347. [31] Yamada K., Haraguchi T., Kajiyama T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **60**, 1847. [32] Mathur A., Netravali A. N.: *J. Mater. Sci.* 1996, **31**, 1265. [33] Lennon P., Espuche E., Sautereau H., Sage D.: *Int. J. Adhesion & Adhesives* 1999, **19**, 273. [34] Nakamura Y., Suzuki Y., Watanabe Y.: *Thin Solid Films* 1996, **291**, 367. [35] Inagaki N., Tasaka S., Masumoto M.: *Macromolecules* 1996, **29**, 1642. [36] Kang E. T., Shi J. L., Neoh K. G., Tan K. L., Liaw D. J.: *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 1998, **36**, 3107. [37] Duca M. D., Plosceanu C. L., Pop T.: *Polym. Degrad. Stability* 1998, **61**, 65. [38] Wu S.: „Polymer Interface and Adhesion”, Marcel Dekker Inc., Nowy Jork-Bazylea 1982, str. 169. [39] Kuznietsov A. Yu., Bagrgansky V. A., Popov A. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **47**, 1175. [40] Poncin-Epaillard F., Chevet B., Brosse J.-C.: *Eur. Polym. J.* 1990, **26**, 333. [41] Hansen R. H., Schonhorn H.: *J. Polym. Sci.* 1966, **B4**, 203. [42] Schonhorn H., Hansen R. H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1967, **11**, 1461. [43] Hara K., Schonhorn H.: *J. Adhes.* 1970, **2**, 100. [44] Schonhorn H., Ryan F. W., Hansen R. H.: *J. Adhes.* 1970, **2**, 93. [45] Collaud Coen M., Dietler G., Kasas S., Gröning P.: *Appl. Surface Sci.* 1996, **103**, 27. [46] Poncin-Epaillard F., Vallon S., Drevillon B.: *Macromol. Chem. Phys.* 1997, **198**, 2439. [47] Vallon S., Drevillon B., Poncin-Epaillard F.: *Appl. Surface Sci.* 1997, **108**, 177. [48] Hall J. R., Westerdhal C. A. L., Bondar J., Levi J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1972, **16**, 1465. [49] Carlsson D. J., Wiles D. M.: *Can. J. Chem. Eng.* 1970, **48**, 2397. [50] Wu S.: *J. Adhes.* 1973, **5**, 39. [51] Paul D. R., Newman S.: „Polymer Blends”, Academic Press, Nowy Jork 1978, str. 243. [52] Pigłowski J., Gancarz I., Wlazlak M., Kammer H.-W.: *Polymer* 2000, **41**, 6813. [53] Andrews E. H., Kinloch A. J.: *Proc. R. Soc. Lond.* 1973, **A332**, 385. [54] Pigłowski J., Kammer H.-W., Defer C.: *Acta Polym.* 1981, **32**, 87. [55] Jacobasch H. J., Freitag K. H.: *Acta Polym.* 1979, **30**, 453. [56] Girifalco L. A., Goddard R. J.: *J. Phys. Chem.* 1957, **61**, 1149. [57] poz. [38], str. 100. [58] Krucińska I., Pigłowski J.: *Fibres & Textiles* 1998, **6**, 47. [59] Zhurkov S. N., Korsukov V. E.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1974, **12**, 385. [60] Pigłowski J., Trelińska-Wlazlak M., Paszak B.: *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1999, **B38**, 515.

Otrzymano 17 VII 2000 r.