

JÓZEF KUCZMASZEWSKI

Politechnika Lubelska

Wydział Mechaniczny

ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

Niektóre problemy metodologiczne oceny właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej tworzyw

SELECTED METHODOLOGICAL PROBLEMS IN MEASURING THE ADHESIVE PROPERTIES OF SURFACE LAYER

Summary — Experimental procedures used to study the adhesive properties of solid surface layers are reviewed with particular reference to contact angle measurements. The contact angle of distilled water on a PVC substrate was measured in relation to drop volume and time of contact of the drop with the substrate before measurement. The contact angle was found to be unaffected by drop volume (Fig. 3), but was affected by the time of contact reckoned from the moment of drop application to the moment of contact angle measurement (Fig. 5). The error of measurement was studied in relation to drop application mode (Fig. 4) and roughness of substrate surface. Possibilities were considered of modifying the adhesive properties of polymer material surface layers at the stages of polymer synthesis, processing and after-treatment. The properties are discussed in relation to selected structure parameters at the atomic, molecular, supramolecular and macroscopic levels like electronic work function, atom radius, lattice constant, ionization potential, polarizability, *etc.* (Tables 1, 2).

Key words: surface layers of polymer materials, adhesion, contact angle measurements, modification of adhesive properties.

Zjawisko adhezji odgrywa w wielu operacjach istotną, a nawet kluczową rolę. W ostatnim okresie opracowano wiele nowych klejów montażowych, co spowodowało wzrost zainteresowania tym zjawiskiem pod względem aplikacyjnym. Adhezja stanowi już od dawna przedmiot badań, jednakże żadna z opracowanych dotychczas teorii [1—3] nie wyjaśnia w pełni całego kompleksu towarzyszących jej zjawisk o charakterze fizykochemicznym.

Zwłaszcza trudne jest przeniesienie wiedzy poznawczej na konkretne zastosowania produkcyjne [4]. Prace doświadczalne opisywane w literaturze specjalistycznej dotyczą najczęściej ściśle określonych warunków konstrukcyjno-technologicznych. Możliwości ekstrapolacji uzyskanych wyników na inne konstrukcje i technologie są bardzo ograniczone. W świetle dotychczasowych doświadczeń najbardziej właściwa jest energetyczna analiza tych złożonych zjawisk międzyfazowych.

Od dawna wiadomo, że skuteczność klejenia i uszczelniania w istotny sposób zależy od przygotowania warstwy wierzchniej materiału z oczywistym założeniem, że dobrano właściwy klej. Prawidłowe przygotowanie warstwy wierzchniej sprowadza się do

odpowiedniego ukonstytuowania jej właściwości adhezyjnych. Przygotowanie materiałów do klejenia i uszczelniania odnosi się przy tym właśnie do warstwy wierzchniej, a nie do samej powierzchni, gdyż o wartości swobodnej energii powierzchniowej decydują także zjawiska i cechy fizyczne materiału znajdującego się w bliskiej odległości pod powierzchnią rozumianą w sensie ściśle geometrycznym. Ukonstytuowanie właściwości adhezyjnych dotyczy przede wszystkim właściwości energetycznych warstwy wierzchniej. Używamy tu zwrotu „przede wszystkim”, gdyż nie można całkowicie pominąć zjawiska zakotwiczeń mechanicznych kleju, lakieru, farby lub uszczelniacza w mikroporach łączonych elementów, a więc tzw. adhezji mechanicznej.

Jeden z ważnych wskaźników określających poprawność przygotowania powierzchni do operacji, w których procesy adhezyjne odgrywają istotną rolę, stanowi swobodna energia powierzchniowa. Swobodna energia powierzchniowa materiałów konstrukcyjnych zależy od wielu czynników, m.in. od stereometrycznej struktury powierzchni, niektórych cech fizycznych materiałów a także od właściwości fazy fizykosorpcyjnej (adsorpcja fizyczna materii z otoczenia) na powierzchni ciała

stałego. W warunkach naturalnych warstwa fizykosorpcyjna występuje zawsze.

W ostatnich latach w pracach o charakterze poznawczym, dotyczących zjawiska adhezji, dużo uwagi poświęca się składowym — dyspersyjnej i polarnej — swobodnej energii powierzchniowej. Najczęściej wyznacza się ją metodą Owensa—Wendta i van Ossa—Gooda [2, 5—7]. Podział oddziaływań o charakterze adhezyjnym na dyspersyjne i polarne jest dość wygodny i pozwala na pełniejszą ocenę właściwości adhezyjnych ciała stałego, a tym samym ułatwia prace prognostyczne dotyczące właściwości połączeń adhezyjnych.

DOŚWIADCZALNA OCENA WŁAŚCIWOŚCI ADHEZYJNYCH

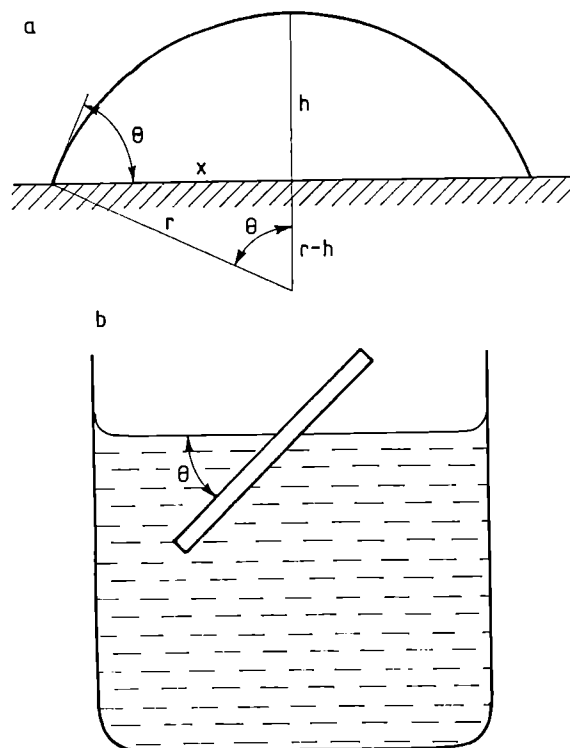
Termodynamiczną miarą właściwości adhezyjnych jest swobodna energia powierzchniowa definiowana jako różnica pomiędzy energią wszystkich atomów lub cząsteczek warstwy powierzchniowej, a energią jaką by one miały we wnętrzu ciała. Energię tę mierzy się więc pracą jaką należy wykonać, aby przenieść atomy lub cząsteczki z wnętrza ciała na jego powierzchnię [8]. Inną, także stosowaną miarę stanowi praca adhezji określana jako energia swobodna potrzebna do rozdziału faz w warunkach $p = \text{const.}$ i $T = \text{const.}$

Najczęściej adhezję rozpatruje się w układzie ciało stałe/ciecz; jest to ważne np. w operacji klejenia, uszczelniania, malowania, drukowania i in. Doświadczalna ocena właściwości adhezyjnych jest kłopotliwa, a uzyskane wyniki są obciążone błędem. Swobodną energię powierzchniową można wyznaczyć takimi metodami jak np. pomiar zanikających ruchów wahadła, metoda rozłupywania kryształów, pomiar kąta zwilżania, metoda kalorymetryczna, zastosowanie mikroskopu sił atomowych (AFM), metoda kapilarnego wzniesienia, metoda płytkowa Wilhelmiego, metoda odrywania pierścienia du Nouya lub metoda pęcherzykowa [8]. Najbardziej jednak rozpowszechniona w przypadku ciał stałych jest metoda oparta na pomiarach kąta zwilżania; znane są tu zwłaszcza dwa sposoby schematycznie przedstawione na rys. 1. Rysunek 1a przedstawia sposób bezpośredniego pomiaru bądź kąta Θ , bądź też zaznaczonych na rysunku wymiarów kropli i obliczenia na tej podstawie wartości kąta. Rysunek 1b ilustruje metodę ruchomej płytki. Płytkę obraca się w cieczy pomiarowej aż do chwili, gdy menisk cieczy przy płytce staje się płaski; w odniesieniu do takiego położenia płytki określa się kąt Θ .

W pracy [9] zaproponowano metodę zsuwającej się kropli, polegającą na określeniu kąta pochylenia płytki, pod którym kropla znajduje się w równowadze chwiejnej. Wartość pracy adhezji W_a określa się w tym przypadku z zależności:

$$W_a = \frac{m \cdot g \cdot \sin \alpha}{d} \quad (1)$$

gdzie: m — masa kropli cieczy, d — średnica pola kontaktu



Rys. 1. Pomiar kąta zwilżania Θ : a) pomiar bezpośredni, b) metoda ruchomej płytki (objaśnienia w tekście)

Fig. 1. Contact angle Θ measurements: (a) direct measurement; (b) moving plate measurement (explanations in main text)

kropli cieczy z materiałem, g — przyspieszenie ziemskie, α — kąt pochylenia płytki w chwili uzyskania przez kroplę równowagi chwiejnej.

Właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej określane tą metodą różnią się jednak w sposób istotny od wyników uzyskanych na podstawie bezpośredniego pomiaru kąta zwilżania.

W licznych pracach utożsamia się napięcie powierzchniowe z energią powierzchniową. Jest to jednak słuszne tylko w przypadku cieczy jednoskładnikowej. W odniesieniu do ciał stałych praca σ niezbędna do utworzenia nowej, jednostkowej powierzchni jest równa [10]:

$$\sigma = F + A(dF/dA)_T \quad (2)$$

gdzie: F — energia swobodna, A — powierzchnia, T — temperatura.

W przypadku cieczy człon $A(dF/dA)_T = 0$, natomiast w ciałach stałych wartości F i $A(dF/dA)_T$ mogą być podobnego rzędu. Ponadto swobodna energia powierzchniowa jest skalarem, napięcie powierzchniowe jest natomiast wektorem, wydaje się więc słuszne ujednoczenie pojęć stosowanych w pracach naukowych.

Interesująca jest także metoda zaproponowana w pracy [11]. Polega ona na dynamicznym pomiarze kąta zwilżania podczas ruchu płytki wyjmowanej z cieczy pomiarowej.

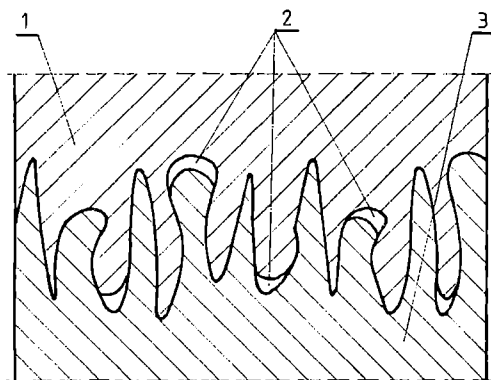
CECHY STEREOMETRYCZNE WARSTWY WIERZCHNIEJ

Na sumaryczną wartość swobodnej energii powierzchniowej wpływa nie tylko zewnętrzna „nanowarstwa” atomów, ale także kilka warstw atomów leżących poniżej tej umownie przyjętej powierzchni. Istotną trudność wynika ze zmienności cech stereometrycznych powierzchni. Na powierzchni rzeczywistej rozrzut tych cech jest bardzo duży: wysokość nierówności może zmieniać się nawet o rząd wartości. Efektem jest niejednorodność energetyczna warstwy wierzchniej, a także nieokreślona bliżej rzeczywista powierzchnia zwilżania. W pracach [12, 13] określa się ją jako powierzchnię czynną. Można tylko zauważyć, że:

$$F_a > F_{zw} > F_n \quad (3)$$

gdzie: F_a — rzeczywista powierzchnia uwzględniająca topografię, F_{zw} — powierzchnia czynna, F_n — powierzchnia nominalna w rozumieniu geometrycznym.

Poglądowo sytuację tę w przypadku zwilżania klejem przedstawia rys. 2.



Rys. 2. Poglądowa ilustracja procesu zwilżania klejem: 1 — klej, 2 — pęcherze powietrza, 3 — łączony materiał (objaśnienia w tekście)

Fig. 2. Diagrammatic illustration of wetting of the surface by an adhesive: 1 — adhesive, 2 — blowhole, 3 — joint

Zalegające w dnach mikronierówności pęcherze powietrza sprawiają, że rzeczywista powierzchnia zwilżania (powierzchnia czynna) nie jest znana. W badaniach traktuje się ją makroskopowo przez określenie wymiarów kropli. Obliczona na tej podstawie wartość swobodnej energii powierzchniowej jest więc obciążona błędem. Należy sądzić, że błąd ten jest tym większy, im większa jest średnia wysokość nierówności.

Inny problem stanowi histereza kąta zwilżania wynikająca z wpływu nierówności na jego wartość. Można mówić o makro- i mikrokącie zwilżania. Makrokąt zwilżania to pewna uśredniona wartość mikrokąta [3, 4], przy czym amplituda zmian tego ostatniego zależy od różnicy wysokości sąsiadujących ze sobą nierówności w otoczeniu krzywej wyznaczającej zarys kropli. Krzywa ta z reguły nie jest idealnym okręgiem, albowiem nie-

jednorodność energetyczna warstwy wierzchniej często w istotny sposób zmienia kształt tego okręgu. Według [10] powierzchnia zwilżania może być określona zależnością:

$$A_f = A_n \left(\frac{A_f^0 + k \cdot p}{1 + k \cdot p} \right) \quad (4)$$

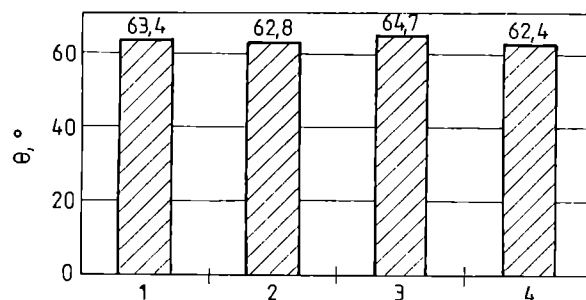
gdzie: A_n — powierzchnia rzeczywista, A_f — powierzchnia czynna (zwilżania), A_f^0 — powierzchnia czynna gdy $p = 0$, k — współczynnik chropowatości, p — ciśnienie.

W przypadku materiałów o niewielkiej wartości współczynnika sprężystości podłużnej E (elastomery), w warunkach znacznych wartości ciśnienia, wprowadzenie odpowiedniej poprawki uwzględniającej wpływ ciśnienia może być celowe.

OBJĘTOŚĆ KROPLI I SPOSÓB JEJ OSADZANIA

W dokładnych analizach teoretycznych należy brać pod uwagę wymiary kropli; pozwala to na uwzględnienie wpływu jej masy na powierzchnię czynną, a także odkształcenie materiału pod wpływem ciężaru kropli. W przypadku materiałów o znacznej wartości współczynnika sprężystości wzdłużnej wpływ ten jest pomijany.

Rysunek 3 przedstawia wyniki badań wpływu objęto-



Rys. 3. Wpływ objętości kropli na wartość kąta zwilżania (Θ); objętość kropli: 1 — 10 mm³, 2 — 20 mm³, 3 — 35 mm³, 4 — 50 mm³ (nieopublikowane badania własne)

Fig. 3. The contact angle (Θ) in relation to drop volume: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 35, 4 — 50 mm³ (Author's own measurements)

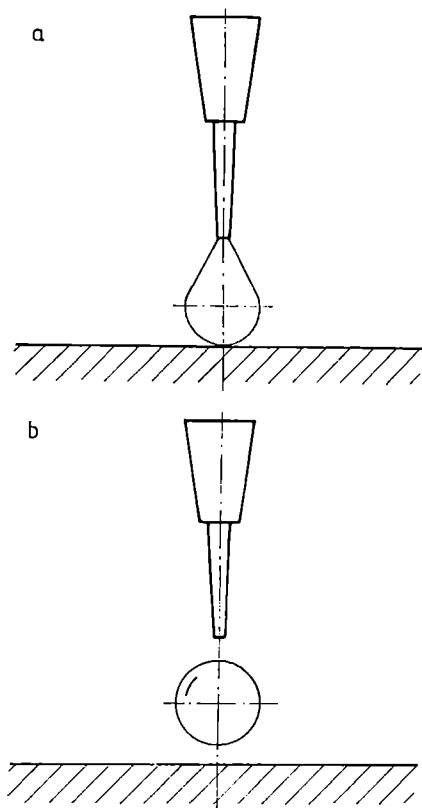
ści kropli na wartość kąta zwilżania. Można stwierdzić, że na poziomie ufności 0,95 brak jest podstaw do odrzucenia hipotezy o równości średnich w badanym zakresie objętości kropli. Obserwowany błąd pomiaru nie przekraczał 4%, przy czym nie występował żaden kierunek zmian wyników pomiarów wraz ze zmianą objętości kropli. Stwierdzenie to jest istotne, albowiem wyniki badań kąta zwilżania prezentowane w literaturze przedmiotu nie uwzględniają z reguły wymiarów kropli; można je więc jednak traktować jako porównywal-

ne, niezależnie od objętości kropli stosowanej w danym doświadczeniu.

Inny problem stanowi sposób nakładania kropli na powierzchnię. Mogą tu występować dwa następujące przypadki:

— w chwili rozpoczęcia kontaktu kropli z powierzchnią materiału kropla znajduje się jeszcze w kontakcie z mikropipetą (umownie — osadzanie statyczne, rys. 4a);

— w chwili rozpoczęcia kontaktu kropli z powierzchnią materiału nie ma już kontaktu kropli z końcówką mikropipety (swobodne spadanie kropli na krótkim odcinku; umownie — osadzanie dynamiczne, rys. 4b).



Rys. 4. Sposób osadzania kropli: a) osadzanie statyczne, b) osadzanie dynamiczne

Fig. 4. Drop application procedure: (a) static, (b) dynamic

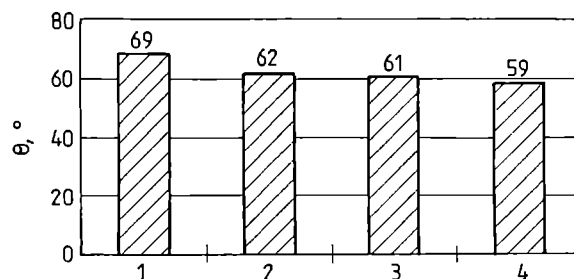
Osadzanie zarówno statyczne, jak i dynamiczne może być przyczyną błędów. W pierwszym wariantcie istnieje możliwość poruszenia końcówką mikropipety i wymuszonego zwiększenia powierzchni kontaktu, w drugim zaś — zwiększenie powierzchni kontaktu w wyniku działania sił dynamicznych. W tym drugim przypadku występują także trudności w osadzaniu kropli objętości mieszczącej się w przedziale 5 — 20 mm³; na przykład krople wody tej objętości nie odrywają się pod wpływem własnej masy od końcówki mikropipety.

W wariantcie statycznym zwiększa się więc rozrzut wyników, ponieważ są one zależne m.in. od cech psychofizycznych prowadzącego badania, natomiast w wariantcie dynamicznym występuje błąd systematyczny (z założeniem, że końcówka mikropipety jest pozycjono-

wana w przyrządzie i zachowana jest jej stała odległość od powierzchni; w przeciwnym przypadku występuje także błąd wynikający z rozrzutu sił dynamicznych podczas osadzania kropli).

CZAS KONTAKTU KROPLI I WPŁYW OTOCZENIA NA WŁAŚCIWOŚCI OSADZANEJ CIECZY

W analizach stanu energetycznego warstwy wierzchniej metodą pomiaru kąta zwilżania nie uwzględnia się czasu kontaktu kropli cieczy z podłożem. Wpływ ten może być istotny, co przedstawia rys. 5. Czas jaki



Rys. 5. Wpływ czasu kontaktu kropli wody destylowanej z podłożem PVC na wartość kąta zwilżania (Θ): 1 — po 10 s, 2 — po 1 min, 3 — po 3 min, 4 — po 5 min (nieopublikowane badania własne)

Fig. 5. The contact angle measured for distilled water on PVC surface in relation to time of contact with the PVC substrate: 1 — 10 s, 2 — 1 min, 3 — 3 min, 4 — 5 min (Author's own measurements)

upływa od chwili nałożenia kropli do zmierzenia kąta zwilżania został tu przedłużony do 5 min; z reguły jest on krótszy, jednak jak dowodzą przedstawione na rys. 5 wyniki doświadczalne dotyczące PVC zmienia on w istotnym stopniu wartość kąta Θ już po upływie jednej minuty od chwili nałożenia kropli. Prawdopodobnie jest to skutek oddziaływania pola energetycznego warstwy wierzchniej na strefę przyścienną cieczy pomiarowej, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia lepkości cieczy w tej strefie. Dłuższy czas kontaktu może także powodować odparowywanie cieczy i w efekcie — zmiany kąta zwilżania.

Czas kontaktu powinien więc być w badaniach jednoznacznie określony; wskazane jest ujednoczenie tego parametru w metodyce badań właściwości adhezyjnych. Należy także uwzględnić wpływ warunków środowiska, które mają istotny związek z wynikami pomiarów, kąt zwilżania jest bowiem kątem równowagi ciała stałego z cieczą w obecności fazy gazowej, a faza ta może mieć różne właściwości fizykochemiczne.

Istotną rolę odgrywa temperatura; zależność swobodnej energii powierzchniowej σ od temperatury T jest określona wzorem Etvösa [7]:

$$\sigma \cdot v_m^{\frac{2}{3}} = k(T_s - T) \quad (5)$$

gdzie: v_m — molowa objętość cieczy, k — współczynnik proporcjonalności z reguły równy $2,1 \cdot 10^7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, T_c — temperatura krytyczna.

Jak wynika z powyższej zależności, energia powierzchniowa cieczy zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury. W badaniach należy zachowywać także porównywalne warunki wilgotności.

TERMODYNAMICZNE MIARY WŁAŚCIWOŚCI ADHEZYJNYCH

Każda obróbka tworzy pewien stan warstwy wierzchniej. Jest rzeczą istotną, aby cechy tej warstwy sprzyjały osiągnięciu jak najkorzystniejszych właściwości połączeń adhezyjnych, zwłaszcza w technologii klejenia i uszczelniania. Z punktu widzenia wymagań stawianych połączeniom adhezyjnym, najkorzystniejsza jest taka technologia przygotowania warstwy wierzchniej, która zapewnia największą wartość swobodnej energii powierzchniowej. Jednak istotny problem stanowi tu również wytrzymałość samej warstwy wierzchniej. Okazuje się, że warstwa wierzchnia może charakteryzować się dobrymi właściwościami energetycznymi, ale po sklejeniu wytrzymałość połączenia adhezyjnego jest słaba ze względu na małą wytrzymałość warstwy wierzchniej materiałów łączonych. Nie zawsze więc istnieje wprost proporcjonalna zależność między wartością swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego i cieczy a wytrzymałością połączeń adhezyjnych w sytuacji, gdy ta sama ciecz jest w stanie utwardzonym.

Z badawczego punktu widzenia interesujące jest także zagadnienie konstytuowania składowych dyspersyjnej i polarnej swobodnej energii powierzchniowej. Ma to znaczenie zwłaszcza w odniesieniu do prognozowania cech fizycznych (przede wszystkim wytrzymałości długotrwałej) materiałów polarnych i niepolarnych.

Dokonując pomiaru kąta zwilżania dwoma cieczami (np. wodą i diiodometanem), można, po odpowiednich przekształceniach znanych zależności, na podstawie termodynamiki zwilżania obliczyć składowe dyspersyjną i polarną swobodnej energii powierzchniowej (odpowiednio γ_s^d i γ_s^p) [14]:

$$(\gamma_s^d)^{0,5} = \frac{\gamma_o(\cos \Theta_0 + 1) - \sqrt{\gamma_o^p \gamma_w}(\cos \Theta_w + 1)}{2 \left(\sqrt{\gamma_o^d} - \sqrt{\gamma_o^p \gamma_w^d} \right)} \quad (6)$$

$$(\gamma_s^p)^{0,5} = \frac{\gamma_w(\cos \Theta_w + 1) - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_w^d}}{2\sqrt{\gamma_w^p}} \quad (7)$$

gdzie: γ_o — swobodna energia powierzchniowa diiodometanu, Θ_0 — kąt zwilżania diiodometanu, γ_o^d — składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej diiodometanu, γ_o^p — składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej diiodometanu, γ_w — swobodna energia powierzchniowa wody,

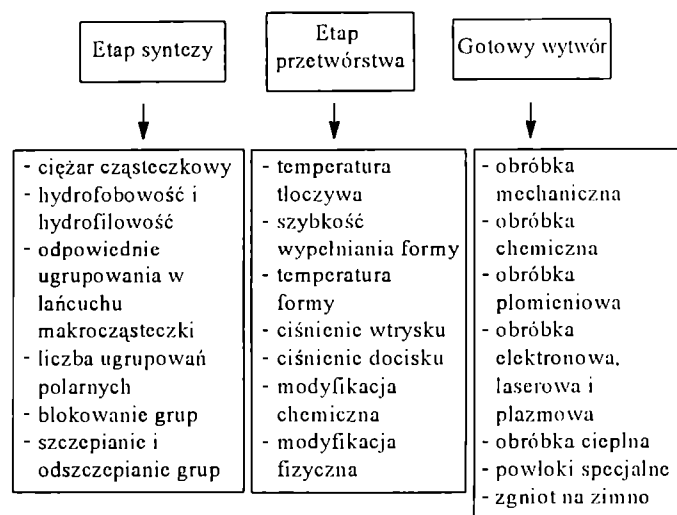
γ_w^p — składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej wody, γ_w^d — składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej wody, Θ_w — kąt zwilżania wodą.

Składowe te są addytywne; całkowita wartość swobodnej energii powierzchniowej stanowi algebraiczną sumę składowych polarnej i dyspersyjnej.

Powyższe zależności wynikające z metody Owensa—Wendta [2, 5] są modyfikowane zgodnie z metodą zaproponowaną przez van Ossa—Gooda [2, 5]. Metoda ta wykorzystuje elementy teorii kwasów i zasad Lewisa. Do oceny właściwości energetycznych wykorzystuje się według tej metody trzy cieczy pomiarowe: dwie bipolarne i jedną apolarną. W obu przypadkach pomiary są obciążone błędem. Przyjmuje się *a priori* wartości składowych dyspersyjnej i polarnej cieczy pomiarowych (także obciążone błędem), a w metodzie van Ossa—Gooda — dodatkowo w odniesieniu do wody stosunek składowych (γ^+/ γ^- kwasowej i zasadowej). Pomimo tych wad, metody pomiarów właściwości adhezyjnych oparte na pomiarach kąta zwilżania — jak to już stwierdziliśmy poprzednio — zdecydowanie dominują wśród metod oceny tych właściwości.

KSZTAŁTOWANIE WŁAŚCIWOŚCI ADHEZYJNYCH WARSTWY WIERZCHNIEJ TWORZYW WIELKOCZĄSTECZKOWYCH

Właściwości adhezyjne tworzyw wielkocząsteczkowych mogą być kształtowane na etapie syntezy, przetwórstwa, bądź też w wyniku określonych procesów technologicznych jakim poddaje się warstwę wierzchnią gotowych wytworów. Istotne czynniki konstytuujące właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej tworzyw polimerowych przedstawia schemat A.



Schemat A. Ważniejsze czynniki wpływające na właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych na różnych etapach procesu wytwarzania

Scheme A. Major factors affecting the adhesive properties of polymer material surface layers at various processing stages

Tabela 1. Ważniejsze czynniki wpływające na właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej rozpatrywane na różnych poziomach struktury

T a b l e 1. The major factors affecting the adhesive properties of polymer material surface layers at various structure levels

	Poziom struktury:		
	atomowy	cząsteczkowy i nadcząsteczkowy	makroskopowy
Ważniejsze czynniki:	promień atomu	kąty między wiązaniami	napelniacze
	stała sieci	konformacja	nośniki
	liczba elektronów swobodnych	konfiguracja	dotatki modyfikujące (barwniki, stabilizatory i in.)
	praca wyjścia elektronów	struktury drugorzędowe	inżynieria warstwy wierzchniej

Tabela 1 zawiera zestawienie ważniejszych parametrów struktury rozpatrywanych na poziomie atomowym, cząsteczkowym i nadcząsteczkowym oraz czynników wpływających na właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej na poziomie makroskopowym. Do oceny niejednorodności powierzchni i warstwy wierzchniej polimerów oraz wytworów tworzywowych coraz częściej wykorzystuje się metodę mikroskopii sił atomowych AFM [15].

Wybrane parametry struktury atomowej są związane z właściwościami adhezyjnymi warstwy wierzchniej (energia E_w) w sposób przedstawiony w tabeli 2.

Tabela 2. Związek wybranych parametrów struktury atomowej z właściwościami adhezyjnymi warstwy wierzchniej

T a b l e 2. The adhesive properties of polymer surface layers in relation to selected structure parameters

Parametr struktury atomowej	Energia warstwy wierzchniej, E_w
Praca wyjścia elektronów ↑	↑
Promień atomowy ↑	↓
Stała sieci ↑	↓↓
Liczba elektronów swobodnych ↑	↑
Potencjał jonizacji (elektroujemność) ↑	↑
Polaryzowalność ↑	↑

Szczególnie interesująca jest możliwość konstytuowania właściwości adhezyjnych na poziomie makroskopowym, a więc na etapach przetwórstwa oraz odpowiednich procesów technologicznych, jakim są poddawane gotowe wytwory; ma to największe znaczenie praktyczne.

Istotne czynniki wpływające na właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych na etapie przetwórstwa to temperatura i skład

tworzywa, szybkość wypełniania formy i jej temperatura, prędkość przepływu w gniazdach otwartych, ciśnienie docisku, warunki chłodzenia wytworu oraz obecność środków antyadhezyjnych.

Procesy przetwórstwa i obróbki pozwalają na uzyskanie następujących ważniejszych efektów warunkujących właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej:

- rozwijanie powierzchni,
- destrukcja makrocząsteczek,
- powstawanie grup funkcyjnych,
- intensyfikacja procesów zwilżania,
- zwiększenie polarności,
- generowanie mikrodefektów,
- usuwanie cząsteczek gazów i wody,
- nadcząsteczkowe porządkowanie struktury,
- katalityczne oddziaływanie na procesy adsorpcji,
- powstawanie wolnych rodników.

Skutki przetwórstwa i obróbki, a więc procesów zachodzących na poziomie makroskopowym, mogą powodować efekty zachodzące na różnych poziomach. Jest to związane m.in. ze zjawiskami o charakterze mechanochemicznym jakie przebiegają podczas tych procesów.

Właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej tworzyw polimerowych są także pochodną wielu zjawisk i czynników, niezwiązanych bezpośrednio z syntezą, przetwórstwem lub obróbką. Są to m.in. czynniki takie jak elektryzacja, temperatura i wilgotność otoczenia, naprężenia własne lub efekty „przeszłości technologicznej”.

WNIOSKI

Przedstawione w niniejszym artykule dane pozwalają na sformułowanie następujących, ważniejszych wniosków:

— Badania właściwości adhezyjnych metodami opartymi na pomiarach kąta zwilżania są obarczone błędem mającym swe źródło w cechach stereometrycznych warstwy wierzchniej oraz zmianie warunków środowiska i innych czynników.

— Szczególnie ważne wydaje się ujednoclenie warunków pomiarów kąta zwilżania; dotyczy to zwłaszcza czasu od chwili nałożenia kropli do chwili wykonania pomiaru oraz sposobu nakładania kropli.

— Wymiary kropli nie wywierają istotnego wpływu na wyniki pomiarów.

— Najbardziej przydatna jest metoda bezpośredniego pomiaru kąta zwilżania, albowiem metoda ruchomej płytki wymaga większej ilości cieczy pomiarowych oraz bardziej skomplikowanych urządzeń, natomiast metoda zsuwającej się kropli nie daje poprawnych wyników, zwłaszcza w przypadku cieczy dobrze zwilżających powierzchnię.

Uwzględnienie powyższych wniosków oraz sugestii zawartych w pracy może przyczynić się do przyjęcia i zaakceptowania właściwych standardów w badaniach właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych.

LITERATURA

1. Andrade J. D., Chen J. M.: *Surface Interf. Anal.* 1989, **8**, 253.
2. Good J. R. i in.: „Fundamentals of Adhesion“ (red. Lee L. H.), Dekker, Nowy Jork 1991.
3. Comyn J.: *Int. J. Adhesion and Adhesives* 1992, **12**, 3.
4. Kuczmaszewski J.: „Podstawy konstrukcyjne i technologiczne oceny wytrzymałości adhezyjnych połączeń metali“. Wydawnictwa Politechniki Lubelskiej, Lublin 1995, str. 16—22.
5. Van Oss C. i in.: *J. Coll. Interf. Sci.* 1986, **111**, 378.
6. Żenkiewicz M., Gołębiowski J., Lutomirski S.: *Polimery* 1999, **44**, 212.
7. Fowkes F. M.: *Ind. Eng. Chem.* 1964, **56**, 40.
8. Hebda M., Wachal A.: „Trybologia“, WNT, Warszawa 1980, str. 65—72.
9. Jańczuk B.: *Polimery* 1989, **34**, 13.
10. Vakula V. L., Pritykin L. M.: „Fizicheskaya khimiya adgezii polimerov“, wyd. Khimiya, Moskwa 1984, str. 13—20.
11. McCarthy S. A.: *Polimery* 1998, **43**, 314.
12. Sikora R.: „Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych“. Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992, str. 311—322.
13. Sikora R.: *Inż. Mat.* 1997, **18**, 160.
14. Jańczuk B., Białopiotrowicz T.: *Polimery* 1987, **32**, 269.
15. Żenkiewicz M.: *Polimery* 1999, **44**, 571.

KALENDARZ IMPREZ

cd. ze str. 784

9—13 czerwca 2002 r. Ryga, Łotwa. Międzynarodowa konferencja: „**XII International Conference on Mechanics of Composite Materials**“.

Organizatorzy: University of Latvia, Institute of Polymer Mechanics + Latvian Academy of Sciences + Latvian Council of Science + Latvian National Committee for Mechanics + Riga Technical University + Journal *Mechanics of Composite Materials* + Scientific Enterprise *Lacomp*.

Tematyka: struktura i właściwości; trwałe właściwości deformacyjne i odpornościowe; wytrzymałość, łamliwość i właściwości zmęczeniowe; optymalizacja struktury; monitoring uszkodzeń; badania nieniszczące; ilościowa ocena wyników; mechaniczne aspekty technologii.

Konferencji towarzyszą 2 mikrosympozja: „Composites in Civil Engineering and Infrastructure“ oraz „Mechanics of Nanocomposites“.

Informacje: Dr. K. Cirule, Scientific Secretary, Institute of Polymer Mechanics, University of Latvia, 23 Aizkraukles St., Riga, LV-1006, Latvia. Tel.: +371 7543121, fax: +371 7820467, e-mail: cirule@pmi.lv; <http://www.pmi.lv/mcm> 2002.

16—20 czerwca 2002 r. Guimarães, Portugalia. „**Eighteenth Annual Meeting — PPS-18 Polymer Processing Society**“.

Organizatorzy: Polymer Processing Society, Akron, Ohio, USA + University of Minho, Guimarães, Department of Polymer Engineering.

Tematyka: mieszanie, sporządzanie mieszanek gumowych i mieszanin polimerowych; przetwarzanie reaktywne, formowanie wytłoczone, formowanie wtryskowe i formy, formowanie wirowe, reologia i reometria, modelowanie procesów, prace rozwojowe związane ze strukturą, właściwościami i testy eksploatacyjne, kompozyty, nowatorskie procesy i zastosowania, monitorowanie procesu i regulacja, czujniki pomiarowe.

Zgłaszanie materiałów referatowych i posterowych (1-stronicowych) do 15 października 2001 r.

Informacje: PPS-18 Organizing Secretariat, Department of Polymer Engineering, Campus Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal. Tel.: +351 253 510 245, fax: +351 253 510 249, e-mail: pps18.dep.uminho.pt; <http://www.dep.uminho.pt/pps-18>.

1—4 lipca 2002 r. Praga, Czechy. „**International Rubber Conference — IRC 2002**“.

Organizator: Institute of Chemical Technology, Praha 6, Czech Republic.

Informacje: Conference Secretariat: Eva Zalinková, Guarant Ltd., IRC 2002, Opletalova 22, 110 00 Praha 1, Czech Republic. Tel.: +420(0)2 84 001 144, fax: +420(0)2 84 001 148, e-mail: IRC2002@quarant.cz, internet: <http://www.IRC2002.cz> oraz Institute of Chemical Technology, Technická 6, Czech Republic. Tel.: +420(0)2 2435 4121, fax: +420(0)2 2431 1082, e-mail: Antonin.Kuta@vscht.cz.

cd. na str. 802