

MARIAN ŻENKIEWICZ<sup>1\*)</sup>, PIOTR RYTLEWSKI<sup>1)</sup>, RAFAŁ MALINOWSKI<sup>2)</sup>

## Metody i urządzenia stosowane w modyfikowaniu tworzyw polimerowych plazmą niskotemperaturową

**Streszczenie** — Artykuł stanowi obszerny przegląd literatury dotyczący zagadnień związanych z modyfikowaniem warstwy wierzchniej (WW) materiałów polimerowych za pomocą plazmy niskotemperaturowej. Omówiono główne cele modyfikowania WW takich materiałów oraz krótko scharakteryzowano podstawowe metody modyfikowania. Przedstawiono właściwości plazmy niskotemperaturowej, a także efekty jej oddziaływania na powierzchnię polimeru. Opisano wybrane sposoby modyfikowania za pomocą plazmy niskotemperaturowej, generowanej w warunkach ciśnienia atmosferycznego lub ciśnienia obniżonego, ze szczególnym uwzględnieniem metody wyładowań koronowych w powietrzu.

**Słowa kluczowe:** materiały polimerowe, modyfikowanie warstwy wierzchniej, plazma niskotemperaturowa, wyładowania koronowe.

### LOW-TEMPERATURE PLASMA MODIFICATION OF POLYMERS — METHODS AND EQUIPMENT

**Summary** — This paper constitutes a comprehensive review of the literature on the application of low-temperature plasma for the modification of the surface layers (SL) of polymeric materials (Figs 1–3, Table 1). The main objectives for modification of these materials have been discussed and a short description of the basic methods of modification has been presented. The principles of low-temperature plasma and the way in which it influences selected properties of the surfaces of polymers have also been evaluated. The application of low-temperature plasma generated under atmospheric or reduced pressures in some selected modification methods with special consideration of the corona discharge method in air has been presented (Figs 4–11).

**Keywords:** polymeric materials, surface layer modification, low-temperature plasma, corona treatment.

W okresie ostatniego półwiecza tworzywa polimerowe w znacznej mierze zastąpiły szkło, drewno oraz metale, stając się jednym z podstawowych materiałów inżynierskich. Niska cena oraz dobre właściwości doprowadziły do szybkiego rozszerzenia obszaru ich zastosowań na wszystkie niemal dziedziny ludzkiej działalności. Dotyczy to także przemysłu opakowaniowego, gdzie stanowią one ok. 40 % opakowań artykułów przemysłowych i niemal 50 % opakowań artykułów żywnościowych. W najbliższych latach przewiduje się rocznie średnio 3-proc. wzrost zapotrzebowania na polimery w Europie, oraz 5-proc. w skali całego świata [1].

Dynamicznie powiększający się zakres zastosowań tworzyw implikuje ciągły wzrost wymagań jakościowych, w tym również dotyczących powierzchni materia-

łów i wytworów polimerowych, a także właściwości ich warstwy wierzchniej (WW). Stawiane wymagania stymulują natomiast rozwój technologii doskonalenia powierzchni i WW a więc i opracowywanie nowych urządzeń służących temu celowi. Niniejszy artykuł jest poświęcony fizycznym, mającym duże znaczenie w praktyce, metodom modyfikowania WW materiałów i wytworów polimerowych.

### CELE MODYFIKOWANIA

W toku wytwarzania gotowych wytworów materiały polimerowe poddaje się wielu operacjom technologicznym stanowiącym elementy procesu produkcyjnego. Do operacji takich zalicza się, m.in. drukowanie, klejenie, laminowanie, zdobienie i metalizowanie. Uzyskanie dobrej jakości wytworu tworzywowego jest możliwe po odpowiednim przygotowaniu WW, w taki sposób aby zostały spełnione fizykochemiczne warunki silnej adhezji między wytworem a substancjami nanoszonymi na jego powierzchnię podczas wspomnianych czynności.

<sup>1)</sup> Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Instytut Techniki, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz.

<sup>2)</sup> Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

\*) Autor do korespondencji e-mail: marzenk@ukw.edu.pl

Efektom oddziaływań adhezyjnych jest łączenie się (przyleganie) WW dwóch ciał fizycznych, głównie wskutek oddziaływań sił van der Waalsa, występujących między cząsteczkami tych ciał. Adhezję należy odróżniać od kohezji, która jest zjawiskiem związanym z oddziaływaniami między cząsteczkami tego samego ciała, znajdującymi się w jego wnętrzu. Miarą adhezji jest, przypadająca na jednostkę powierzchni, praca konieczna do rozłączenia przylegających ciał [2].

Dokładne rozgraniczenie adhezji i zjawisk powierzchniowych zachodzących wskutek tworzenia się wiązań chemicznych między cząsteczkami przylegających ciał jest często dość trudne. Dotyczy to, np. słabych wiązań wodorowych, które są pewnym rodzajem wiązań chemicznych a jednocześnie są uznawane za oddziaływania międzycząsteczkowe. W zastosowaniach inżynierskich i przemysłowych adhezję rozpatruje się jako siłę połączenia dwóch materiałów (jednym z nich może być klej lub farba drukarska), bez wnikania w naturę oddziaływań powodujących powstanie takiego połączenia. Pod względem fizycznym adhezja jest odwracalnym procesem termodynamicznym, zachodzącym w WW łączonych materiałów dzięki różnicy wartości ich swobodnej energii powierzchniowej [3].

Jednym z głównych celów modyfikowania WW materiałów polimerowych jest poprawa zwilżalności i właściwości adhezyjnych, co jest szczególnie ważne wówczas, gdy materiały te służą do wytwarzania opakowań. Ponadto, modyfikowanie umożliwia także polepszenie wielu innych cech użytkowych, w tym twardości i odporności na zarysowania, odporności na oddziaływanie różnych substancji chemicznych i promieniowania UV, jak również poprawę właściwości tribologicznych. Duże znaczenie użytkowe mają procesy modyfikowania WW materiałów polimerowych na potrzeby elektroniki, zwłaszcza wtedy, gdy wytwarza się z nich nośniki podzespołów elektronicznych. Ważnym obszarem zastosowań tak modyfikowanych materiałów są także biotechnologia i medycyna, gdzie służą do produkcji implantów oraz aparatury i odpowiednich narzędzi. Czasami modyfikowanie prowadzi się w celu zmniejszenia zwilżalności, np. w przypadku otrzymywania materiałów superhydrofobowych, niepoddających się malowaniu (tzw. antygraffiti) [4–6].

Poprawa zwilżalności i właściwości adhezyjnych w wyniku modyfikowania WW materiałów polimerowych, następuje głównie wskutek [2, 7]:

– Usunięcia znajdujących się na powierzchni materiału zanieczyszczeń, których źródłem mogą być pozostałości substancji stosowanych w końcowej fazie procesu wytwarzania materiału lub wytworu (np. smar silikonowy używany w formach wtryskowych, produkty utlenienia i frakcje małowcząsteczkowe polimeru wypływającego z głowicy wytłaczarskiej), a także składniki dodatkowe, mające tendencję do migrowania z głębi do WW materiału.

– Rozwinięcia (zwiększenia) powierzchni rzeczywistej materiału, powodującego wzrost oddziaływań między cząsteczkami tego materiału i cząsteczkami nanoszonej substancji.

– Zwiększenia swobodnej energii powierzchniowej (*SEP*) materiału tak, aby była ona większa (co najmniej o 10 mJ/m<sup>2</sup>) od *SEP* nanoszonej substancji (farby lub kleju). Warunek ten wynika z doświadczeń przemysłowych i jest przyjmowany jako kryterium oceny efektów procesu modyfikowania.

Zjawiska zachodzące podczas modyfikowania WW materiałów polimerowych nie są do końca poznane, przede wszystkim ze względu na różne właściwości tych materiałów, odmienne cele oraz rozmaite metody modyfikowania.

### PODSTAWOWE METODY MODYFIKOWANIA

Rozróżnia się chemiczne i fizyczne sposoby modyfikowania WW materiałów polimerowych. Metody chemiczne polegają głównie na zanurzeniu modyfikowanego materiału w silnie utleniających cieczach. Podstawowymi wadami takich technik są: (a) korozyjne oddziaływanie stosowanych cieczy na urządzenia, w których prowadzi się procesy modyfikowania, (b) duże zużycie wody wykorzystywanej podczas płukania materiału modyfikowanego, (c) znaczne zanieczyszczenie środowiska agresywnymi cieczami, (d) mała wydajność procesów modyfikowania oraz (e) wysokie koszty procesu. Z wymienionych względów metody chemiczne są skutecznie wypierane przez metody fizyczne, a znaczenie oraz zakres ich zastosowań szybko maleją.

Do fizycznych metod modyfikowania zalicza się następujące oddziaływania na modyfikowany materiał: (a) mechaniczne — polegające na odpowiednim kształtowaniu struktury geometrycznej powierzchni materiału, (b) plazmą niskotemperaturową generowaną w warunkach niskiego ciśnienia w atmosferze różnych gazów, (c) plazmą niskotemperaturową generowaną w warunkach normalnego ciśnienia w atmosferze powietrza lub w atmosferze różnych gazów, (d) płomieniowe, (e) elektronami o dużej energii, (f) promieniami gamma, (g) światłem laserowym, (h) jonami różnych pierwiastków.

Dalsza część artykułu jest poświęcona metodom, w których czynnikiem modyfikującym jest plazma niskotemperaturowa generowana w różnych warunkach. Takie techniki szeroko stosuje się, m.in. w przetwórstwie tworzyw polimerowych oraz w przemyśle opakowaniowym, poligraficznym, elektronicznym i samochodowym. Są one jednocześnie przedmiotem intensywnych badań naukowych, aplikacyjnych, technologicznych i konstrukcyjnych [8–12]. Ważną dziedzinę, w której, w ostatnich latach, wspomniane działania są szczególnie intensywne stanowi włókiennictwo, gdzie poszukuje się skutecznych form modyfikowania WW włókien polimerowych [13–16].

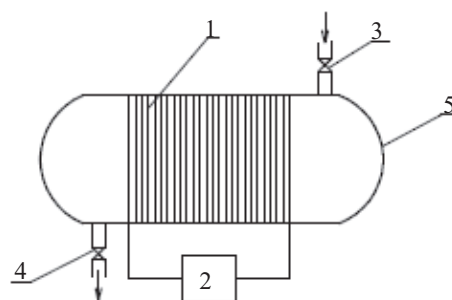
## OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA I EFEKTY ODDZIAŁYWANIA PLAZMY NISKOTEMPERATUROWEJ

Plazma to częściowo zjonizowany gaz, będący mieszaniną jonów, elektronów, neutronów, protonów, fotonów, wolnych rodników, metastabilnych form wzbudzonych atomów tego gazu oraz atomów i fragmentów cząsteczek elektrycznie obojętnych. Plazma nazywana także „czwartym stanem materii” stanowi więcej niż 99 % masy Wszechświata. Wyróżnia się dwa podstawowe rodzaje plazmy: (a) wysokotemperaturową (równowagową), będącą podstawowym składnikiem materii Wszechświata, stosowaną głównie w procesach spawania i cięcia metali oraz (b) niskotemperaturową (nierównowagową), wykorzystywaną, m.in. w procesach modyfikowania WW materiałów polimerowych [17].

Plazmę niskotemperaturową można generować w warunkach ciśnienia atmosferycznego lub niskiego (poniżej 10 hPa; najczęściej w zakresie od 0,1 do 1,0 hPa). W odróżnieniu od plazmy wysokotemperaturowej, w której wszystkie składniki mają zbliżoną temperaturę, w plazmie niskotemperaturowej temperatura ( $T_e$ ) elektronów (cząstek lekkich) jest znacznie wyższa niż temperatura ( $T_h$ ) neutronów, protonów, metastabilnych form wzbudzonych atomów tego gazu oraz atomów i fragmentów cząsteczek elektrycznie obojętnych (czyli cząstek ciężkich). Zgodnie z prawem Maxwella-Boltzmana temperatura cząsteczek gazu (plazmy) jest wyznacznikiem ich energii. Dlatego charakteryzując cząsteczki plazmy można podawać ich temperaturę (w skali Kelvina) lub, zamiennie, ich równoważną energię (najczęściej w eV, przy czym  $1 \text{ eV} \equiv 11600 \text{ K}$ ).

Wartość energii elektronów w plazmie niskotemperaturowej stosowanej do modyfikowania materiałów polimerowych najczęściej mieści się w zakresie od kilku do

kilkunastu eV, a energia cząstek ciężkich jest wielokrotnie mniejsza (znacznie mniejsza od 1eV) [18, 19]. Plazma ta powstaje pod wpływem stałego lub zmiennego pola elektrycznego podczas wyładowań elektrycznych zachodzących między elektrodami znajdującymi się w gazie o ciśnieniu atmosferycznym lub obniżonym (w komorze próżniowej — rys.1). Plazma niskotemperaturowa może powstawać także w układach bezelektrodowych (rys. 2)



Rys. 2. Schemat bezelektrodowego układu wyładowczego: 1 — uzwojenie elektryczne spełniające rolę układu elektrod, 2 — generator napięcia wysokiej częstotliwości, 3 — wlot gazu, 4 — wylot gazu, 5 — obudowa komory modyfikowania

Fig. 2. Scheme of discharging system without electrodes: 1 — electric coil fulfilling the role of electrode system, 2 — high-frequency voltage generator, 3 — gas inlet, 4 — gas outlet, 5 — modification chamber casing

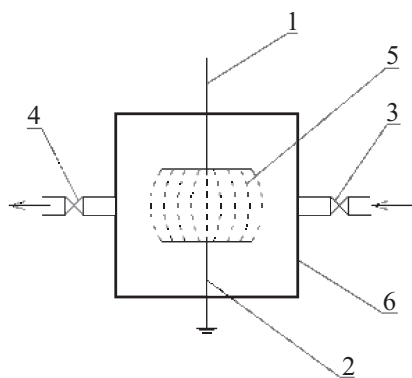
pod wpływem szybkozmiennego pola elektrycznego, przy czym funkcję generatora plazmy spełnia tu uzwojenie elektryczne znajdujące się na zewnętrznych ściankach komory wyładowczej [2].

Na pierwszym etapie generowania plazmy, pod wpływem pola elektrycznego, następuje przyspieszenie elektronów znajdujących się w przestrzeni międzyelektrodowej, które po osiągnięciu odpowiedniej energii powodują jonizację, dysocjację i wzbudzenia cząsteczek oraz atomów gazu. Efektem tych zjawisk jest proces wyładowań i przepływ prądu elektrycznego. Początkowe napięcie ( $U$ ) inicjacji tego procesu opisuje prawo Paschena [20]:

$$U = a(pd) / [\ln(pd)+b] \quad (1)$$

gdzie:  $p$  — ciśnienie gazu w przestrzeni międzyelektrodowej;  $d$  — odległość między elektrodami;  $a, b$  — stałe, których wartości zależą od rodzaju gazu.

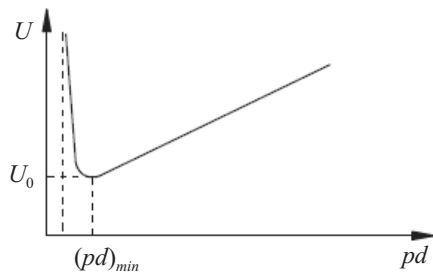
Wykresem funkcji (1) jest krzywa Paschena (rys. 3). Różniczkując zależność (1) względem ( $pd$ ) i przyrównując pochodną do zera można obliczyć wartość minimalnego napięcia ( $U_0$ ) generowania plazmy oraz odpowiadającą wartości  $U_0$ , wartość iloczynu  $pd$ , oznaczaną przez  $(pd)_{\min}$ . Jeżeli wyładowania zachodzą w gazie o znanym ciśnieniu, wówczas łatwo można wyznaczyć wartość  $d_0$ , tzn. odległość między elektrodami, której odpowiada występowanie  $U_0$ . Doświadczalnie wyznaczone krzywe



Rys. 1. Schemat układu generowania plazmy niskotemperaturowej w komorze próżniowej: 1 — elektroda wysokiego napięcia, 2 — elektroda uziemiona, 3 — wlot gazu, 4 — wylot gazu, 5 — obszar powstawania plazmy, 6 — obudowa komory

Fig. 1. Scheme of the generation system of low-temperature plasma in a vacuum chamber: 1 — high voltage electrode, 2 — earthed electrode, 3 — gas inlet, 4 — gas outlet, 5 — plasma generation area, 6 — chamber casing





Rys. 3. Zależność początkowego napięcia ( $U$ ) inicjacji wyładowań niezupełnych od iloczynu ciśnienia gazu, w którym są generowane te wyładowania ( $p$ ) i odległości między elektrodami ( $d$ ) (krzywa Paschena):  $U_0$  – najmniejsza wartość napięcia  $U$ ,  $(pd)_{min}$  – wartość  $pd$  odpowiadająca  $U_0$

Fig. 3. The dependence of the initial partial discharge voltage ( $U$ ) vs. product of the gas pressure ( $p$ ) (in which discharges are generated) and the distance between the electrodes ( $d$ ) (Paschen's curve):  $U_0$  – lowest value of the voltage  $U$ ,  $(pd)_{min}$  –  $pd$  value corresponding to  $U_0$

Paschena z dobrym przybliżeniem spełniają zależność (1) [8].

**T a b e l a 1.** Wartości  $(pd)_{min}$  i  $U_0$  różnych gazów oraz odpowiadające im  $d_0$ , obliczone przy założeniu, że  $p_0 = 1013,2$  hPa

**T a b l e 1.**  $(pd)_{min}$  and  $U_0$  values for various gases and their corresponding calculated  $d_0$  values assuming the  $p_0 = 1013.2$  hPa

Rodzaj gazu	$(pd)_{min}$ , Pa·m	$U_0$ , V	$d_0$ , $\mu\text{m}$
SF <sub>6</sub>	0,35	507	3,5
O <sub>2</sub>	0,93	450	9,2
CO <sub>2</sub>	0,68	420	6,7
Powietrze	0,73	352	7,2
Ne	5,32	245	52,5
N <sub>2</sub>	0,86	240	8,5
H <sub>2</sub>	1,40	230	13,8
He	5,32	155	52,5

Prawo Paschena jest ważnym instrumentem oceny warunków, jakie muszą być spełnione podczas generowania plazmy w różnych gazach. Pozwala ono na oszacowanie odległości między elektrodami wyładowczymi i ustalenie wartości napięcia inicjującego wyładowania niezupełne, a tym samym na określenie warunków początkowych generowania plazmy. W tabeli 1 przedstawiono wartości  $U_0$  różnych gazów odpowiadające zależności:  $pd = (pd)_{min}$ . Na tej podstawie obliczono, charakterystyczne dla tych gazów w warunkach ciśnienia atmosferycznego, wartości  $d_0$ . Jak widać, wynoszą one od kilku do kilkudziesięciu  $\mu\text{m}$  a więc są znacznie mniejsze niż w urządzeniach do modyfikowania materiałów polimerowych. Aby zatem, w przypadku ustalonej odległości elektrod wyładowczych (wynikającej np. z uwarunkowań technologicznych), można było modyfikować WW danego materiału, stosując odpowiednio mniejsze napię-

cie elektryczne między tymi elektrodami, należy zmniejszyć ciśnienie gazu w przestrzeni międzyelektrodowej. Wówczas wyładowania są bardziej równomierne, co wpływa na poprawę jakości modyfikowanego materiału.

Z przedstawionej wyżej charakterystyki plazmy niskotemperaturowej wynika, że jest ona wszechstronnym narzędziem modyfikowania WW materiałów polimerowych, gdyż jej właściwości mogą być zmieniane w bardzo szerokim zakresie. Dotyczy to zwłaszcza:

– Składu chemicznego plazmy, zależnego od gazu, w którym generuje się plazmę.

– Ciśnienia gazu, w którym generowana jest plazma (praktycznie biorąc od 0,1 Pa do ciśnienia większego niż ciśnienie atmosferyczne), mającego wpływ na rodzaj zderzeń zachodzących między składnikami tej plazmy i tym samym na intensywność procesu jonizacji gazu.

– Energii składników plazmy różnej w zależności od wartości natężenia i częstotliwości pola elektromagnetycznego generującego plazmę.

– Sposobu generowania plazmy (przy użyciu lub bez elektrod wyładowczych, w warunkach zmiennej odległości między elektrodami, różnej objętości i różnej prędkości przepływu gazu).

Pod wpływem działania plazmy niskotemperaturowej w materiałach polimerowych mogą zachodzić następujące procesy [4, 8]:

– Oczyszczanie powierzchni materiału głównie ze związków małocząsteczkowych stanowiących pozostałości procesu produkcyjnego, składników dodatkowych tworzywa migrujących do WW, a także z mikrozanieczyszczeń osadzających się na powierzchni materiału podczas składowania. Oczyszczanie takie polega na utlenieniu zanieczyszczeń, które następnie ulegają rozpadowi na mniejsze indywidualne oraz odparowaniu i usunięciu ich par za pomocą układu wyciągowego urządzeń wykorzystanych do modyfikowania. Podczas tego procesu zaleca się zachowanie ostrożności, intensyfikacja oczyszczania w wyniku wzrostu energii cząstek plazmy (np. wskutek zwiększania napięcia elektrycznego między elektrodami) może bowiem powodować uszkodzenie cienkich folii polimerowych.

– Zmiany składu chemicznego WW, głównie na skutek utlenienia tej warstwy, mające na celu poprawę właściwości adhezyjnych. Jest to jeden z najpowszechniej wykorzystywanych efektów modyfikowania plazmowego materiałów polimerowych, stosowany podczas wytwarzania opakowań (głównie drukowanych, klejonych, zdobionych i metalizowanych), kompozytów wzmacnianych włóknami polimerowymi (wzrasta adhezja między włóknem i osnową) oraz różnych, malowanych lub lakierowanych części konstrukcyjnych (np. zderzaków samochodowych). Podczas utleniania w WW powstają grupy polarne (np.: OH, COOH, COO, C=O) zwiększające zwilżalność materiału i poprawiając jego właściwości adhezyjne.

– Zmiany struktury geometrycznej powierzchni materiału, sprzyjające poprawie właściwości adhezyjnych

w wyniku zwiększenia powierzchni rzeczywistej modyfikowanego materiału, co implikuje wzrost oddziaływań sił van der Waalsa między tym materiałem a nanoszoną substancją oraz zwiększa tzw. adhezję mechaniczną.

– Szczepienie na powierzchni materiału różnych prekursorów umożliwiających nanoszenie innych substancji (np. nienasyconych monomerów), tworzących warstwę adhezyjną lub ochronną tego materiału a także odpowiednie podłoże do prowadzenia innych reakcji chemicznych.

– Polimeryzacja plazmowa, której efektem jest powstanie na powierzchni materiału warstwy nowego polimeru o grubości od kilkudziesięciu nanometrów do kilku mikrometrów. Warstwa taka tworzy się najczęściej z monomeru wprowadzanego w postaci gazowej w obszar wyładowań niezupełnych. W taki sposób otrzymany polimer ma, w większości przypadków, zupełnie inną budowę niż polimery otrzymywane metodami konwencjonalnymi, mianowicie: nie zawiera powtarzających się merów, jest bardzo rozgałęziony i silnie usieciowany. Obszar zastosowań uzyskanych materiałów jest bardzo szeroki (biomedycyna – immobilizacja enzymów i białek, materiały i narzędzia medyczne; elektronika – półprzewodniki amorficzne, izolacje, cienkie folie dielektryczne, membrany separacyjne w bateriach; tekstylia – tkaniny niepalne lub antyelektrostatyczne, tkaniny wodoodporne; optyka – powłoki antyrefleksyjne, soczewki kontaktowe, światłowodowy; technologie chemiczne – membrany do odwróconej osmozy, membrany selektywne).

– Sieciowanie WW powodujące, m.in.: ograniczenie migracji składników dodatkowych z głębi na powierzchnię materiału, zmniejszenie, a nawet wyeliminowanie rotacji cząsteczek znajdujących się w WW oraz poprawę właściwości mechanicznych i cieplnych WW. Zjawisko sieciowania zwiększa także trwałość efektów modyfikowania i wydłuża czas przydatności modyfikowanego materiału do dalszych operacji technologicznych.

Duże możliwości zmiany właściwości plazmy niskotemperaturowej oraz szeroki zakres jej zastosowań stymulują powstawanie nowych, i ciągły rozwój wielu znanych już metod modyfikowania WW materiałów polimerowych, a także opracowywanie konstrukcji różnych urządzeń wykorzystywanych w tych procesach.

#### GLÓWNE METODY MODYFIKOWANIA PLAZMĄ NISKOTEMPERATUROWĄ

Wśród różnych kryteriów podziału metod modyfikowania plazmą niskotemperaturową, ze względów eksploatacyjnych ważny jest podział uwzględniający warunki, w jakich wygenerowano stosowaną plazmę – w warunkach ciśnienia atmosferycznego lub obniżonego.

Pomimo opracowanych, rzetelnych podstaw fizycznych i uzyskanych wielu interesujących wyników testów laboratoryjnych, metody modyfikowania materiałów polimerowych plazmą generowaną w warunkach obniżo-

negu ciśnienia w przemyśle stosuje się dużo rzadziej niż metody, w których korzysta się z plazmy generowanej w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Jest to spowodowane znacznie większymi kosztami wykorzystywanych urządzeń, przy czym dominują tu koszty szczelnych komór wyładowczych, pomp i układów próżniowych. Wadą tej grupy metod jest również znacznie mniejsza wydajność, wynikająca z dłuższego czasu oddziaływania plazmy na modyfikowany materiał oraz z okresowego charakteru procesu. Istotną natomiast zaletą stanowi duża jednorodność właściwości powierzchniowych modyfikowanego materiału a także możliwość modyfikowania cienkich folii polimerowych bez powodowania ich uszkodzeń.

Metody modyfikowania plazmą generowaną w warunkach ciśnienia atmosferycznego są znacznie tańsze i ze względu na ciągły sposób prowadzenia, dużo bardziej wydajne. Główną wadą części z nich, a zwłaszcza najbardziej powszechnej w przemyśle metody wyładowań koronowych w powietrzu, jest jednak większa niejednorodność właściwości WW i niebezpieczeństwo uszkodzeń modyfikowanego materiału. W ostatnich latach na szeroką skalę są prowadzone prace badawcze i konstrukcyjne zmierzające do wyeliminowania wspomnianych wad [15, 16].

#### Metody modyfikowania plazmą generowaną w warunkach ciśnienia atmosferycznego

Jednym z ważnych kryteriów podziału tej grupy metod jest usytuowanie modyfikowanego materiału w stosunku do źródła plazmy. Wyróżnia się tu dwa położenia: (a) materiał modyfikowany znajduje się poza strefą generowania plazmy (*remote process*) i (b) materiał modyfikowany znajduje się w strefie generowania plazmy [21].

W przypadku (a), podczas działania plazmy na materiał modyfikowany nie następuje przepływ prądu wyładowczego przez ten materiał. Ponieważ czas życia większości składników plazmy niskotemperaturowej w warunkach ciśnienia atmosferycznego jest bardzo krótki (z wyjątkiem ozonu powstającego w strefie wyładowań) należy stosować duże prędkości (dziesiątki m/s) przepływu gazu wyładowczego i utrzymywać niewielką odległość (na ogół nie więcej niż 1 cm) między materiałem modyfikowanym a źródłem plazmy. Istotną zaletą jest tu brak oddziaływania wysokiego napięcia elektrycznego i efektów termicznych związanych z przepływem prądu wyładowczego. Z tego względu można, za pomocą tej metody, modyfikować cienkie folie polimerowe i materiały wrażliwe na działanie wyładowań niezupełnych. Z powodu niewielkiej wydajności procesu modyfikowania i ograniczeń o charakterze konstrukcyjnym, ten rodzaj modyfikowania nie jest jeszcze szeroko rozpowszechniony.

W zastosowaniach przemysłowych najczęściej występuje przypadek (b), a w szczególności metoda wyładowań koronowych. Wykorzystywana jest ona powszechnie

nie do modyfikowania WW folii i płyt polimerowych, a także przedmiotów o bardziej złożonych kształtach. Podstawową zaletą metody wyładowań koronowych jest bardzo duża wydajność, możliwość bezpośredniego stosowania w liniach produkcyjnych, duża niezawodność i prostota aktywatorów (urządzeń służących do modyfikowania tą metodą) a także niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne.

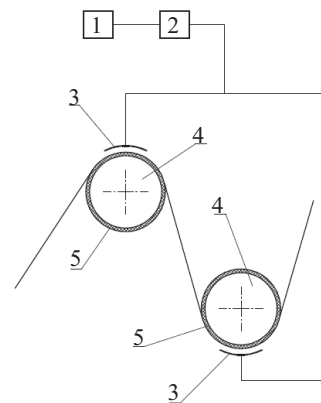
Określenie „wyładowania koronowe” ma charakter historyczny, ale nie odzwierciedla w sposób ścisły charakteru wyładowań występujących w aktywatorach. Coraz częściej używa się sformułowania „wyładowania barierowe zachodzące w powietrzu” [21]. „Barierowe”, ponieważ przynajmniej jedna z elektrod aktywatora jest pokryta izolacją dielektryczną, stanowiącą swego rodzaju barierę ograniczającą wartość prądu wyładowczego, a także zwiększającą równomierność wyładowań. Niezależnie jednak od tych tendencji, w literaturze nadal powszechnie używa się pojęcia wyładowań koronowych w odniesieniu do wyładowań niezupełnych. Pojęcie to jest stosowane także w niniejszym artykule.

Ze względu na rodzaj napięcia zasilającego elektrody, urządzenia służące do modyfikowania można podzielić na zasilane napięciem: (a) stałym — o niewielkim znaczeniu i zakresie zastosowań; (b) — zmiennym o średniej częstotliwości (od kilku do kilkudziesięciu kHz), powszechnie wykorzystywanym w aktywatorach i z tego względu o największym znaczeniu w procesach przemysłowych o dużej wydajności; (c) — zmiennym o częstotliwości radiowej (najczęściej: 13,56 lub 27,12 MHz), używanym głównie w celu zwiększenia jednorodności wyładowań niezupełnych; (d) — zmiennym o częstotliwości mikrofalowej (zakres: od 0,3 do 10 GHz, najczęściej 2,45 GHz) do generowania plazmy w zakresie ciśnień zarówno niższych, jak i wyższych od ciśnienia atmosferycznego. W dalszej części artykułu omówiono dwa rodzaje metod najczęściej stosowanych w przemyśle.

#### Metoda wyładowań koronowych w powietrzu

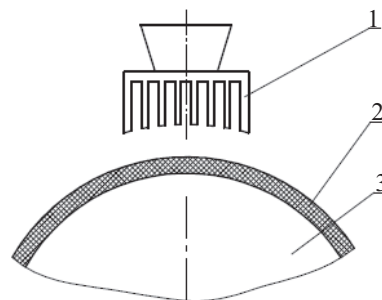
Czynnikiem modyfikującym są tutaj wyładowania niezupełne, generowane między elektrodami aktywatora, w przestrzeni wypełnionej powietrzem o ciśnieniu atmosferycznym. Schemat aktywatora z elektrodami nożowymi, służącego do dwustronnego modyfikowania folii polimerowej oraz widok wielonożowej elektrody wyładowczej i walcowej elektrody uziemionej przedstawiono, odpowiednio, na rys. 4 i 5.

Inicjatorem procesu powstawania plazmy w czasie wyładowań koronowych są, znajdujące się w przestrzeni międzyelektrodowej, elektrony które pod wpływem pola elektromagnetycznego doznają dużego przyspieszenia. Elektrony podczas ruchu w tej przestrzeni zderzają się z cząsteczkami powietrza powodując ich jonizację, a tym samym wzrost liczby elektronów i jonów. Stwarza to sprzyjające warunki do przepływu prądu elektrycznego między elektrodami. Istotne znaczenie w tym procesie



Rys. 4. Schemat układu wyładowczego aktywatora, służącego do dwustronnego modyfikowania folii polimerowej: 1 — generator, 2 — transformator wysokiego napięcia, 3 — elektroda wysokiego napięcia, 4 — elektroda uziemiona, 5 — izolacja elektrody uziemionej

Fig. 4. Scheme of discharge system used for two-sided modification of polymer film: 1 — generator, 2 — high-voltage transformer, 3 — high-voltage electrode, 4 — earthed electrode, 5 — isolation of earthed electrode



Rys. 5. Układ elektrod aktywatora: 1 — wielonożowa elektroda wysokiego napięcia, 2 — izolacja elektrody uziemionej, 3 — walcowa elektroda uziemiona

Fig. 5. Discharge system electrode configuration: 1 — multi-edged high voltage electrode, 2 — isolation of earthed electrode, 3 — cylindrical earthed electrode

ma częstotliwość napięcia zasilającego elektrody. Wraz z jej wzrostem wyładowania koronowe są bardziej równomierne, co daje lepsze efekty modyfikowania. W większości aktywatorów ta częstotliwość mieści się w przedziale 15–40 kHz.

Wskutek jonizacji powietrza w przestrzeni międzyelektrodowej powstaje plazma niskotemperaturowa. Energia kinetyczna elektronów znajdujących się w przestrzeni międzyelektrodowej zawiera się w zakresie od kilku do kilkunastu elektronowoltów i jest na ogół większa niż energia podstawowych wiązań chemicznych występujących w łańcuchach polimerowych (np. energia wiązań C – C, C – H, C – N jest mniejsza niż 5 eV) [2]. Elektrony uderzając w makrocząsteczki polimeru rozrywają więc niektóre z wiązań chemicznych, inicjując powstawanie rodników zapoczątkowujących reakcje che-



miczne (głównie utleniania) w WW modyfikowanego materiału. Rodniki natomiast reagują, m.in. z tlenem, ozonem i grupami OH tworząc związki polarne, których obecność zmienia właściwości powierzchniowe materiału polimerowego i powoduje wzrost *SEP*. Istotną rolę w omawianych procesach odgrywa znajdujący się w powietrzu tlen, który pod wpływem wyładowań koronowych przyjmuje bardzo aktywną chemicznie postać tlenu atomowego lub ozonu i natychmiast wchodzi w reakcje z modyfikowanym materiałem. Tlen atomowy i ozon mają znaczny udział w procesach tworzenia grup polarnych i degradacji materiału polimerowego [22].

Mierzalnym czynnikiem powodującym ilościowe i jakościowe zmiany, zachodzące podczas modyfikowania, jest jednostkowa energia wyładowań koronowych, zwana również jednostkową energią modyfikowania ( $E_j$ , J/m<sup>2</sup>). Jest to energia przekazywana przez cząstki plazmy na jednostkę pola powierzchni modyfikowanego materiału, definiowana za pomocą wzoru [2]:

$$E_j = P/L \cdot v \quad (2)$$

gdzie:  $P$  — moc wyładowań koronowych (W),  $L$  — długość elektrody wyładowczej (m),  $v$  — prędkość przesuwu modyfikowanego materiału (m/s).

Wartość energii  $E_j$  zależy głównie od właściwości modyfikowanego materiału oraz od rodzaju i zawartości składników dodatkowych, a także od procesów, jakim poddawany jest następnie materiał (np. drukowania, klejenia, laminowania lub metalizowania) i od stosowanych farb bądź klejów. Właściwie zmodyfikowany materiał, w zależności od rodzaju nanoszonej substancji, powinien charakteryzować się zwilżalnością, której odpowiada *SEP* o wartości zawierającej się w przedziale 40–56 mJ/m<sup>2</sup> [23]. Określając wartość  $E_j$  należy, przede wszystkim, wykonać dokładne pomiary mocy wyładowań koronowych, zależnej m.in. od rodzaju elektrod, ich kształtu i rozmiarów oraz od wielkości szczeliny międzyelektrodowej. Należy jednak brać pod uwagę także to, że po przekroczeniu pewnej wartości mocy modyfikowania może nastąpić zmniejszenie wytrzymałości złącz adhezyjnych.

Ważną rolę w procesie modyfikowania odgrywa również prędkość przesuwu modyfikowanego materiału. Im jest ona większa, tym krótszy jest czas kontaktu materiału z plazmą. Zmiana prędkości przesuwu materiału pociąga za sobą także zmianę kąta padania plazmy na powierzchnię modyfikowanego materiału i intensywności oddziaływania ozonu. Istotny wpływ na efekty modyfikowania ma wielkość szczeliny między elektrodą, a materiałem modyfikowanym, im bowiem szczelina jest mniejsza, tym wyładowania koronowe są bardziej równomierne. Ogólnie przyjmuje się, że szerokość szczeliny powinna mieścić się w przedziale 0,5–3 mm.

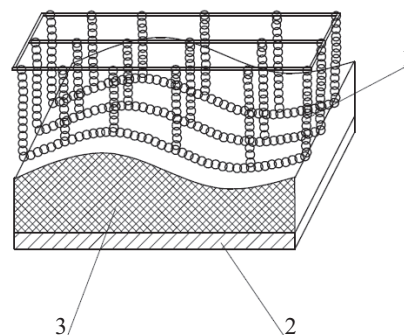
Duże znaczenie mają również warunki otoczenia, w których następują wyładowania koronowe. Wzrost wilgotności względnej powietrza stwarza lepsze warunki do powstawania grup hydroksylowych, ponieważ

zwiększa się liczba cząsteczek wody zaadsorbowanych na powierzchni materiału. Pod działaniem plazmy cząsteczki te ulegają rozkładowi i wchodzi w reakcje z modyfikowanym materiałem. Z kolei wpływ temperatury powietrza na efekty aktywowania nie jest do końca zbadany. Tworzący się podczas wyładowań koronowych ozon znacznie zwiększa efekty modyfikowania w wyniku zintensyfikowania procesów utleniania. Ze względu jednak na szkodliwość ozonu dla zdrowia, jego najwyższe dopuszczalne stężenie w powietrzu na stanowisku pracy nie może przekraczać 0,1 mg/m<sup>3</sup> [24].

Zanik w czasie efektów aktywowania jest spowodowany, m.in. migracją środków smarujących lub ślizgowych do WW, a także dyfuzją grup polarnych w głąb materiału. Migrujące składniki dodatkowe pogorszą właściwości adhezyjne i zmniejszą zwilżalność materiału, zatem wzrost ich zawartości w tworzywie zwiększa szybkość zanikania efektów aktywowania. Zwiększenie ciężaru cząsteczkowego, stopnia krystalizacji i *SEP* modyfikowanego materiału powoduje natomiast spadek wspomnianej szybkości. Z naszych doświadczeń wynika, że w większości przypadków efekty modyfikowania utrzymują się na odpowiednim poziomie, co najmniej przez kilka dni.

W praktyce przemysłowej występuje czasem zjawisko tzw. „przeaktywowania”. Jest ono efektem modyfikowania energią o zbyt dużej wartości  $E_j$  (zbyt duże natężenie wyładowań), co skutkuje, m.in. pogorszeniem właściwości adhezyjnych, obniżeniem jakości modyfikowanego materiału oraz zwiększeniem energochłonności procesu. Może także następować niszczenie cienkich folii polimerowych. W procesie modyfikowania większości folii opakowaniowych metodą wyładowań koronowych należy stosować energię  $E_j$  o wartości z przedziału 1–3 kJ/m<sup>2</sup>.

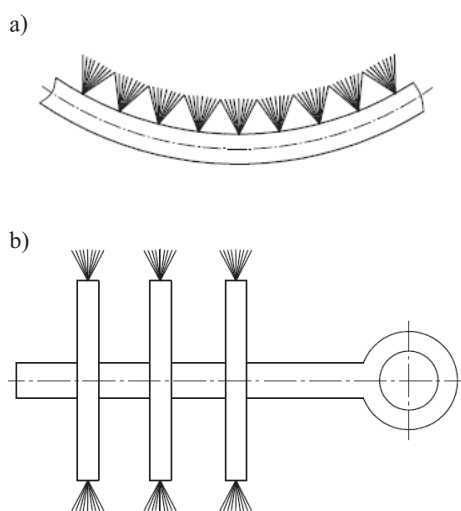
Inne rozwiązania konstrukcyjne układu elektrod wyładowczych należy stosować podczas modyfikowania metodą wyładowań koronowych przedmiotów tworzy-



Rys. 6. Fragment układu aktywatora służącego do modyfikowania przedmiotów o złożonych kształtach zewnętrznych: 1 — elektroda wysokiego napięcia, 2 — elektroda uziemiona, 3 — przedmiot modyfikowany

Fig. 6. Fragment of discharge system used for the modification of outer surfaces of complex-shaped objects: 1 — high voltage electrode, 2 — earthed electrode, 3 — object to be modified

wowych o przestrzennie złożonych kształtach (tzw. elementy 3D). Kształt elektrod wyładowczych trzeba wówczas, w przybliżeniu, dopasować do kształtu modyfikowanego przedmiotu. Jest to często dość trudne zadanie ze względu na skomplikowane kształty przedmiotów, musi być zatem każdorazowo rozwiązywane indywidualnie. Na rys. 6 przedstawiono fragment układu aktywatora, w którym elektroda wysokiego napięcia ma postać luźno zwisających łańcuszków metalowych, a elektroda uziemiona jest dopasowana do kształtu przedmiotu modyfikowanego i ma z nim bezpośredni kontakt. Podczas przesuwu przedmiotu łańcuszki swobodnie ślizgają się po powierzchni przedmiotu i generują plazmę niskotemperaturową. Rysunek 7 przedstawia parę elektrod: (a)



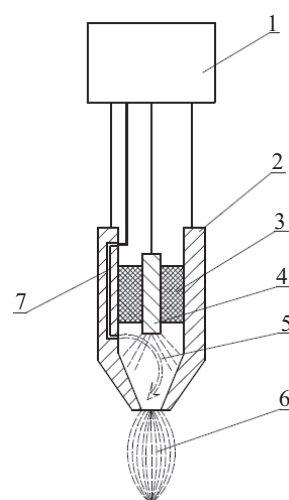
Rys. 7. Elektrody: (a) zewnętrzna i (b) wewnętrzna, aktywatora do modyfikowania rur tworzywowych  
Fig. 7. Electrodes: a) external, and b) internal of the discharge unit for the modification of plastic tubes

zewnętrzną oraz (b) wewnętrzną, wykonanych w postaci szczotek metalowych, służących do modyfikowania WW rur tworzywowych. Źródłem wyładowań koronowych są druciki szczotek, a modyfikowaniu ulega zarówno zewnętrzna, jak i wewnętrzna WW rury. W takim układzie elektrodą wysokonapięciową może być każda z tych elektrod.

W ostatnich latach podejmowane są próby wykorzystania metody wyładowań koronowych w powietrzu do modyfikowania WW włókien, tkanin i dzianin polimerowych. Celem prac jest zastąpienie lub wspomaganie konwencjonalnych procesów chemicznego uszlachetniania tych materiałów. Dotychczasowe badania efektów uzyskanych metodami plazmy generowanej w warunkach niskiego ciśnienia zaowocowały wieloma patentami, ale nie znalazły szerszego zastosowania w przemyśle, ze względu na duże koszty, małą wydajność oraz złożoność urządzeń. Stąd też obserwuje się duże zainteresowanie możliwością zastosowania w tym obszarze metody

wyładowań koronowych. Wykorzystanie wyładowań koronowych napotyka jednak na duże trudności wynikające z istotnych różnic w budowie materiałów włókienniczych i materiałów zwartych (np. folii, płyt lub rur — gdzie wyładowania te są stosowane z powodzeniem już od wielu lat). W porównaniu z materiałami zwartymi, materiały włókiennicze charakteryzują się: bardzo dużą porowatością i rozbudowaną powierzchnią właściwą włókien, dość dużą podatnością włókien na uszkodzenia pod wpływem intensywnych wyładowań koronowych oraz znacznym udziałem wolnych przestrzeni w strukturze materiałowej tkanin i dzianin. Właściwości materiałów włókienniczych wymuszają spełnienie, podczas ich modyfikowania za pomocą wyładowań koronowych, dwóch przeciwstawnych warunków, tj. (a) konieczności stosowania intensywnego strumienia plazmy (dużych wartości  $E_p$ , na ogół większych od  $200 \text{ kJ/m}^2$ , gdyż w wolnych przestrzeniach materiałów włókienniczych zachodzi rozpraszanie energii plazmy), (b) nie powodowania uszkodzeń włókien (tkaniny, dzianiny). Wyniki naszych dotychczasowych badań wskazują na możliwość znalezienia kompromisowego rozwiązania tych sprzeczności [14, 15].

Ogólnym ograniczeniem zastosowań metody wyładowań koronowych w procesach modyfikowania WW



Rys. 8. Schemat fragmentu aktywatora z generatorem plazmy znajdującym się poza strefą modyfikowania materiału: 1 — układ zasilania energią elektryczną i gazem, 2 — uziemiona obudowa dyszy wylotowej pełniąca także funkcję elektrody uziemionej, 3 — izolacja między elektrodami, 4 — elektroda wysokiego napięcia, 5 — obszar wyładowań niezuppełnych, 6 — strumień plazmy wydychiwanej poza obszar wyładowań niezuppełnych, 7 — doprowadzenie gazu

Fig. 8. Scheme of the section of the discharge unit with the plasma generator located outside the material modification zone: 1 — power and gas supply system, 2 — earthed casing of the outlet jet also playing the role of earthed electrode, 3 — isolation between the electrodes, 4 — high voltage electrode, 5 — partial discharge area, 6 — stream of plasma outside the discharge area, 7 — gas supply



polimerowych materiałów włókienniczych jest duża energochłonność procesu, stwarzająca dodatkowe trudności związane z odprowadzeniem ciepła i konieczność użycia specjalnych aktywatorów.

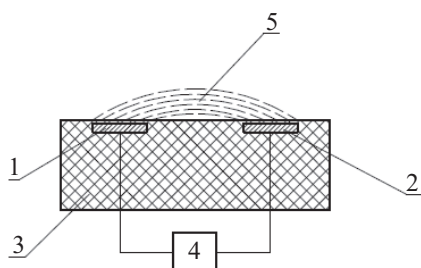
#### Metoda z zastosowaniem generatora plazmy znajdującego się poza strefą modyfikowania materiału

W tej metodzie materiał polimerowy poddaje się modyfikowaniu poza strefą generowania plazmy (*remote process*). Schemat wykorzystywanego tu aktywatora przedstawiono na rys. 8 [23]. Wysokie napięcie i gaz procesowy (może nim być powietrze) doprowadza się do zespołu elektrod wyładowczych przewodami giętkimi. Strumień gazu usuwa aktywne cząstki plazmy powstające podczas wyładowań niezupełnych i przez specjalnie ukształtowaną dyszę kieruje je na powierzchnię modyfikowanego materiału.

Szczególną zaletą urządzeń budowanych w opisany sposób jest możliwość łatwego generowania plazmy o różnych właściwościach (przy użyciu różnych gazów), a także możliwość wykonywania niewielkich urządzeń przenośnych, stosowanych głównie do modyfikowania przedmiotów o złożonych kształtach. Coraz większe uznanie producentów różnych wytworów tworzywowych zyskują ręczne urządzenia tego typu, jak również montowane w uchwytach robotów. Opisano wiele odmian konstrukcyjnych takich urządzeń [25–29].

#### Metoda wyładowań barierowych w układach izolowanych elektrod

Wyładowania barierowe będące odmianą wyładowań niezupełnych, mogą być generowane w różnych układach elektrod. W odróżnieniu od tradycyjnych wyładowań koronowych występujących w aktywatorach folii, nie zawierają widocznych kanalików plazmy (strimerów) i wykazują znacznie większą równomierność. Dlatego mogą być używane do modyfikowania cienkich folii



Rys. 9. Fragment układu aktywatora służącego do generowania wyładowań barierowych w powietrzu: 1, 2 — elektrody wyładowcze, 3 — izolacja międzyelektrodowa, 4 — układ zasilania elektrod

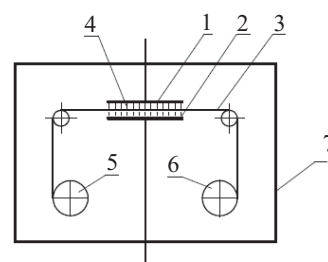
Fig. 9. The section of the discharge system used for generating barrier discharges in air: 1, 2 — discharge electrodes, 3 — isolation between the electrodes, 4 — electrode power system

polimerowych i innych materiałów wrażliwych na działanie plazmy niskotemperaturowej. Ich główną wadę stanowi natomiast znacznie dłuższy czas modyfikowania, i to jest podstawowy czynnik ograniczający wykorzystanie tej metody w przemyśle.

Na rysunku 9 przedstawiono układ elektrod stosowanych do generowania wyładowań barierowych w powietrzu [8]. Obie elektrody są umieszczone we wspólnej płycie z materiału izolacyjnego, którym najczęściej jest utwardzona żywica polimerowa. Ponieważ oporność dielektryczna warstwy materiału izolacyjnego bezpośrednio oddzielającego te elektrody jest dostatecznie duża, to prąd wyładowczy elektrod zamyka się przez dwie warstwy tego materiału oddzielające elektrody od powietrza i przez powietrze (linie przerywane na rys. 9). Powoduje to, że generowana plazma pojawia się w obszarze leżącym bezpośrednio nad powierzchnią płyty izolacyjnej i nad tymi elektrodami. Modyfikowanie WW materiału polimerowego następuje podczas jego przemieszania w obszarze wypełnionym plazmą.

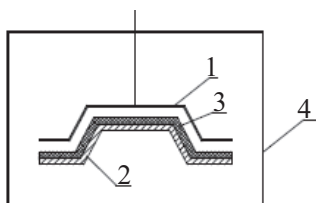
#### Metody modyfikowania plazmą generowaną w warunkach obniżonego ciśnienia

Istota metody polega na oddziaływaniu plazmą na materiał modyfikowany znajdujący się w komorze próżniowej. Ciśnienie gazu, w którym powstaje plazma jest na ogół mniejsze niż 10 hPa. Rodzaj stosowanego gazu zależy głównie od celu modyfikowania i od rodzaju modyfikowanego materiału [19]. Plazmę generuje się podczas wyładowań niezupełnych, za pomocą specjalnego układu elektrod, przy czym jedną z nich może być uziemiony element konstrukcji komory próżniowej. Ogólny schemat komory służącej do modyfikowania za pomocą plazmy generowanej w warunkach obniżonego ciśnienia (POC) przedstawiono na rys. 10. Podczas modyfikowa-



Rys. 10. Schemat komory do modyfikowania folii polimerowej za pomocą plazmy generowanej w warunkach obniżonego ciśnienia: 1 — elektroda wysokiego napięcia, 2 — elektroda uziemiona, 3 — modyfikowana folia, 4 — obszar wyładowań niezupełnych, 5 — odwijak folii, 6 — nawijak folii, 7 — obudowa komory

Fig. 10. Scheme of the chamber for the modification of polymeric films with plasma generated at reduced pressure: 1 — high voltage electrode, 2 — earthed electrode, 3 — modified film, 4 — area of partial discharge, 5 — film transport system (unwind), 6 — film transport system (wind), 7 — chamber casing



Rys. 11. Schemat układu elektrod wyładowczych dopasowanych do kształtu przedmiotu modyfikowanego: 1 – elektroda wysokiego napięcia, 2 – elektroda uziemiona, 3 – przedmiot modyfikowany, 4 – obudowa komory modyfikowania

Fig. 11. Scheme of discharge electrode system adapted to the shape of the object to be modified: 1 – high voltage electrode, 2 – earthed electrode, 3 – object to be modified, 4 – chamber casing

nia za pomocą POC należy niekiedy dostosować kształt elektrody wyładowczej do kształtu modyfikowanego przedmiotu. W ten sposób można równomiernie zmodyfikować całą złożoną powierzchnię (rys. 11).

Można wymienić 4 podstawowe różnice między procesem modyfikowania za pomocą wyładowań koronowych i za pomocą POC, mianowicie:

- proces modyfikowania przy użyciu POC przebiega w zamkniętej komorze wypełnionej najczęściej gazem szlachetnym lub obojętnym (hel, argon, neon, azot), w warunkach znacznie obniżonego ciśnienia, a proces wyładowań koronowych zachodzi w otwartej przestrzeni, w warunkach swobodnego dostępu powietrza;

- modyfikowanie za pomocą POC ma najczęściej charakter periodyczny, podczas gdy modyfikowanie metodą wyładowań koronowych ma charakter ciągły;

- częstotliwość napięcia zasilającego w przypadku wyładowań POC jest znacznie wyższa (na ogół: 2,45 GHz) niż wyładowań koronowych (nie przekracza kilkudziesięciu kHz);

- czas przebywania modyfikowanego polimeru w strefie POC (od kilkudziesięciu sekund do kilku minut) jest zdecydowanie dłuższy niż czas przebywania w strefie wyładowań koronowych (ułamki sekund), wydajność procesu modyfikowania za pomocą wyładowań koronowych jest więc znacznie większa.

Z przedstawionych wyżej względów metoda wyładowań koronowych jest dużo tańsza (zarówno w zakresie kosztów inwestycyjnych, jak i eksploatacyjnych) od metody POC.

#### PODSUMOWANIE

Spośród dużej liczby różnych metod modyfikowania WW materiałów polimerowych podstawowe znaczenie mają metody fizyczne. Dominują wśród nich metody modyfikowania plazmą niskotemperaturową generowaną za pomocą wyładowań niezupełnych, różniące się właściwościami stosowanej plazmy zależnymi od warunków jej generowania i od rodzaju użytego gazu. Efek-

tami modyfikowania są, przede wszystkim: oczyszczenie i poprawa chropowatości powierzchni, zwiększenie swobodnej energii powierzchniowej, a także zmiany struktury fizycznej i chemicznej WW materiałów.

W warunkach przemysłowych dominuje prosta, tania i skuteczna metoda wyładowań koronowych z generowaniem plazmy niskotemperaturowej w powietrzu pod ciśnieniem atmosferycznym.

W wielu zastosowaniach specjalnych użyteczne są metody modyfikowania w gazach lub w mieszaninach gazów różniących się od powietrza. Wyładowania niezupełne mogą być wówczas generowane zarówno w warunkach niskiego ciśnienia, jak i ciśnienia większego niż ciśnienie atmosferyczne.

Materiały polimerowe z modyfikowaną warstwą wierzchnią są bardzo szeroko wykorzystywane w takich dziedzinach, jak: (a) opakowania – głównie produktów spożywczych, w tym także leków; (b) konstrukcje różnych urządzeń – np. obudowy, zderzaki samochodowe; (c) elektronika – półprzewodniki amorficzne, cienkie folie dielektryczne, membrany separacyjne w bateriach; (d) biomedycyna – immobilizacja enzymów i białek, materiały i narzędzia medyczne; (e) optyka – powłoki antyrefleksyjne, soczewki kontaktowe, światłowodowy; (f) technologie chemiczne – membrany do odwróconej osmozy, membrany selektywne.

#### LITERATURA

1. <http://tworzywa.com.pl/statystyki>
2. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
3. Praca zbiorowa: „Adhesion” (red. Possart W.) Wiley-VCH, Weinheim 2005.
4. Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., van der Mullen J.: *Spectrochim. Acta, Part B* 2002, **57**, 609.
5. Moreau M., Oragge N., Feuilloley M. G. J.: *Biotechnol. Adv.* 2008, **26**, 610.
6. Raffaele-Addamo A., Riccardi C., Selli E., Barni R., Pisselli M., Poletti G., Orsini F., Marcandalli B., Massafra M. R., Meda L.: *Surf. Coat. Technol.* 2003, **174–175**, 886.
7. Praca zbiorowa: „Plasma Surface Modification of Polymers: Relevance to Adhesion” (red. Strobel M., Lyons C. S., Mittal K.L.) VSP, Utrecht 1994.
8. Bárdos L., Baránková H.: *Vacuum* 2009, **83**, 522.
9. Tendero C., Tixier C., Tristant P., Desmaison J., Leprince P.: *Spectrochim. Acta, Part B* 2006, **61**, 2.
10. Borcia C., Borcia G., Dimitrascu N.: *Appl. Phys. Part A* 2008, **90**, 507.
11. Ionita E. R., Ionita M. D., Stancu E. C., Teodorescu M., Dinescu G.: *Appl. Surf. Sci.* 2009, **255**, 5448.
12. Kim M. C., Masuoka T.: *React. Funct. Polym.* 2009, **69**, 287.
13. Kaplan S.: *Surf. Coat. Technol.* 2004, **186**, 214.
14. Brzeziński S., Żenkiewicz M., Połowiński S., Kowalczyk D., Karbownik I., Lutomirski S., Malinowska G.: *Polimery* 2009, **54**, 421.

15. Brzeziński S., Żenkiewicz M., Połowiński S., Kowalczyk D., Karbownik I., Lutomirski S., Malinowska G.: *Polimery* 2009, **54**, 552.
16. Shishoo R.: „Plasma technologies for textiles”, Woohead Publishing Limited, Cambridge 2007.
17. Gurnett D. A., Bhattacharjee A.: „Introduction to Plasma Physics: With Space and Laboratory Applications”, Cambridge University Press, Cambridge 2005.
18. Boenig H. V.: „Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology”, Technomic, Lancaster 1988.
19. Inagaki N.: „Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization”, Technomic, Lancaster 1996.
20. Szpor S., Dzierżek H., Winiarski W.: „Technika wysokich napięć”, WNT, Warszawa 1967.
21. Akishev Y., Grushin M., Napartovich A., Trushkin N.: *Plasma Polym.* 2002, **7**, 261.
22. Zhu Y., Otsubo M., Honda Ch.: *Polym. Test.* 2006, **25**, 313.
23. <http://tantec.com>
24. PN-Z-04007-2:1994.
25. Ionita E. R., Ionita M. D., Stancu E. C., Teodorescu M., Dinescu G.: *Appl. Surf. Sci.* 2009, **255**, 5448.
26. Terajima T., Koinuma H.: *Appl. Surf. Sci.* 2004, **223**, 259.
27. Gesche R., Kovacs R., Scherer J.: *Surf. Coat. Technol.* 2005, **200**, 886.
28. Cheng C., Liye Z., Zhan R-J.: *Surf. Coat. Technol.* 2006, **200**, 6665.
29. Moon S.Y., Han J.W., Choe W.: *Thin Solid Films* 2006, **506–507**, 355.

Otrzymano 9 III 2010 r.

U N I K A S S E L  
V E R S I T Ä T



Instytut Chemii Przemysłowej  
Warszawa



Politechnika  
Wroclawska

## 10. Środkowo-Europejska Konferencja RECYKLING I ODZYSK MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH NAUKA – PRZEMYSŁ

Międzyzdroje – Malmö (Szwecja), 15–18 czerwca 2011 r.

**Organizatorzy konferencji:** Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Uniwersytet Kassel, Instytut Chemii Przemysłowej, Politechnika Wroclawska i Politechnika Warszawska

**Przewodniczący Komitetu Naukowego / Programowego:**

- prof. Andrzej K. Błędzki, Uniwersytet Kassel, Niemcy
- prof. Jacek Kijęński, Politechnika Warszawska
- prof. Marek Kozłowski, Politechnika Wroclawska

**Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego** – dr hab. inż. Zenon Tartakowski

**Tematyka konferencji obejmuje:** zagadnienia prawno-organizacyjne, technologie utylizacji tworzyw polimerowych, maszyny i urządzenia do utylizacji tworzyw polimerowych, nowe zastosowania wtórnych tworzyw polimerowych, odzysk energii z odpadów polimerowych, materiały biodegradowalne oraz charakterystyka bilansowa pierwotnego i wtórnego rynku tworzyw.

**W programie zwiedzanie Zakładu Termicznego Przetwórstwa Odpadów w Malmö – spalarni odpadów oraz biogazowni.**

Do udziału w Konferencji zapraszamy wszystkie osoby zainteresowane problematyką zagospodarowania odpadów tworzyw polimerowych: naukowców, inżynierów, przedstawicieli przemysłu, zwłaszcza małych oraz średnich przedsiębiorstw, recyklerów, przedstawicieli organizacji odzysku, urzędów administracji państwowej i samorządu terytorialnego.

**Szczegółowe informacje** dotyczące Konferencji na stronie internetowej [www.ztp.zut.edu.pl](http://www.ztp.zut.edu.pl) (konferencja Recykling).