

WYDZIAŁ CHEMICZNY POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

Laboratorium „PODSTAWY TECHNOLOGII CHEMICZNEJ”

Instrukcja do ćwiczenia pt.

MODYFIKACJA POWIERZCHNI W PLAZMIE NIERÓWNOWAGOWEJ

Prowadząca: mgr inż. Joanna Woroszył

Wstęp

Od wielu lat tworzywa sztuczne są szeroko rozpowszechnione w codziennym życiu oraz stanowią jeden z najważniejszych surowców w przemyśle. Wynika to przede wszystkim z ich niewielkich kosztów i łatwości w ich przetwarzaniu oraz korzystnym właściwościom fizykochemicznym.

Obecnie w technologii coraz częściej wykorzystuje się właściwości powierzchniowe, odgrywające dużą rolę w procesach przemysłowych. Modyfikacja powierzchni zewnętrznej stosowana jest w celu zabezpieczenia przed korozją, zwiększenia wytrzymałości mechanicznej, poprawy trwałości złączy adhezyjnych lub uszczelnienia. Właściwości powierzchniowe materiałów wykorzystuje się w różnych procesach przemysłowych, np. w nanoszeniu powłok ochronnych, smarowaniu, klejeniu, flotacji, katalizie czy też drukowaniu [1]. Wśród metod służących do modyfikacji warstwy wierzchniej tworzyw wyróżnia się:

- chemiczne,
- biologiczne,
- mechaniczne,
- elektrochemiczne,
- plazmowe,
- wykorzystujące promieniowanie X, γ lub ultrafioletowe.

Każda z wyżej wymienionych technik ma wady i zalety, więc bardzo ważne jest odpowiednie dobranie metody. W ostatnich latach coraz częściej do modyfikacji powierzchni zewnętrznej tworzyw sztucznych wykorzystuje się plazmę niskotemperaturową. Ta metoda jest tania w eksploatacji, wykorzystuje reaktory o względnie prostej budowie oraz zalicza się do jednej z najczystszych.

Gładka i trudna do zwilżenia powierzchnia tworzyw sztucznych powoduje występowanie problemów w klejeniu, laminowaniu, drukowaniu, a także osadzaniu warstw metalicznych. Przyczynia się do tego także osadzanie na powierzchni tworzywa zanieczyszczeń (wraz z zaadsorbowaną parą wodną) oraz migracja składników polimeru, takich jak środki ślizgowe i smarujące, plastyfikatory, przeciwutleniacze, na jego powierzchnię [1].

W celu zwiększenia wytrzymałości, czystości lub swobodnej energii powierzchniowej (SEP), warstwa wierzchnia materiałów jest często modyfikowana za pomocą różnych metod chemicznych i fizycznych. Uzyskuje się to poprzez:

- zmianę struktury powierzchni tworzywa (zwiększenie chropowatości),
- usunięcie zanieczyszczeń i migrujących do powierzchni składników polimeru,
- zwiększenie zwilżalności w celu zwiększenia SEP,
- zwiększenie kohezji warstwy wierzchniej (procesy sieciowania).

Metody badań powierzchni tworzyw sztucznych

Został opracowany szereg metod służących do określania zmian zachodzących na powierzchni tworzyw sztucznych w czasie jej modyfikacji (Tab. 1). W zależności od typu informacji (skład chemiczny, zwilżalność, swobodna energia powierzchniowa, rodzaje wiązań, struktura czy topografia), którą chcemy uzyskać, należy dobrać odpowiednią do tego celu metodę [2].

Korzystając z metody pomiarów kąta zwilżania możliwe jest określenie zwilżalności badanego materiału oraz wyznaczenie swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Za pomocą badań metodami FTIR – ATR, SEM i ATM można zanalizować grupy funkcyjnych obecne na powierzchni materiału podczas modyfikacji. Czułość tych metod jest dość wysoka, jednak nie pozwalają określić zwilżalności próbki ani swobodnej energii powierzchniowej. Korzystne jest zastosowanie obu grup metod badań powierzchni materiałów, aby uzyskać pełną informację na temat zmian, które zaszły w wyniku modyfikacji warstwy wierzchniej.

Tab. 1. Sposoby badania powierzchni tworzyw sztucznych [14].

Metoda	Cel badania	Głębokość analizy	Wymiary powierzchni analizy	Czułość metody
kąt zwilżania	zwilżalność, swobodna energia powierzchniowa	3-20 Å	1 mm x 1 mm	zależna od składu chemicznego
spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (FTIR – ATR)	rodzaje wiązań, grupy funkcyjne	1 – 5 µm	10 µm x 10 µm	wysoka
skaningowy mikroskop elektronowy (SEM)	mikrostruktura powierzchni	5 Å	40 Å x 40 Å	wysoka
mikroskop sił atomowych (AFM)	topografia powierzchni	250 nm	150 µm x 150 µm	wysoka

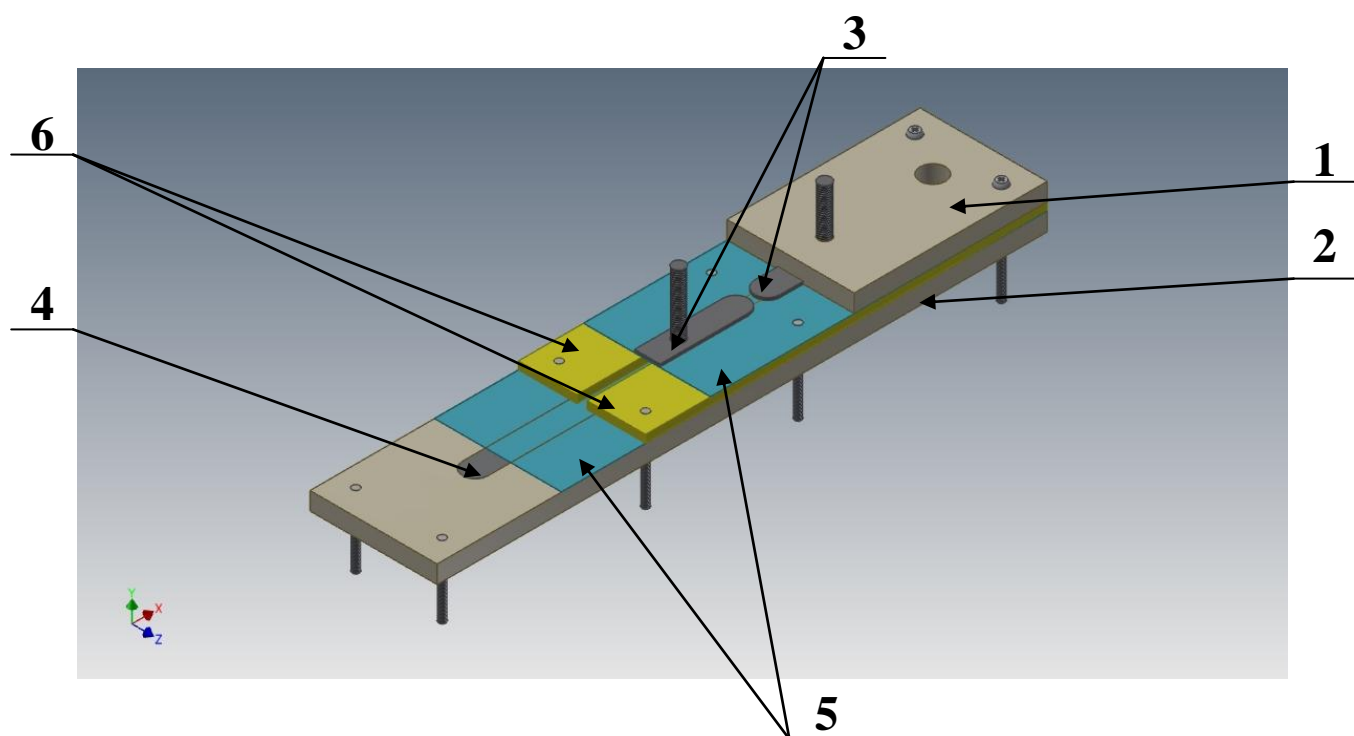
Układ badawczy do modyfikacji tworzyw sztucznych

Układ doświadczalny służący do badania modyfikacji powierzchni rurek polietylenowych składał się z trzech elementów składowych:

- reaktora wyładowania barierowego,
- układu doprowadzania gazu nośnego,
- układu zasilania elektrycznego.

Reaktor wyładowania barierowego

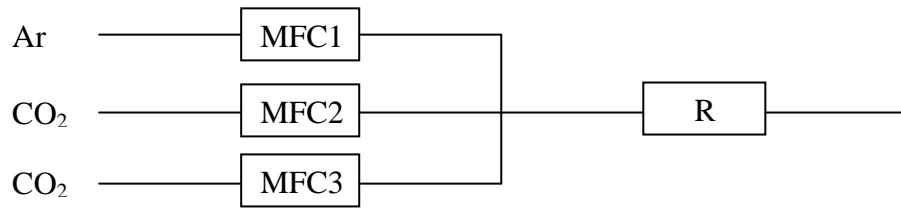
Do przeprowadzenia ćwiczenia użyto reaktora wyładowania barierowego przystosowany do pracy w trybie ciągłym (Rys. 1). Pozwala na to przestrzeń wyładowcza o prostym kształcie przechodząca przez całą długość reaktora. Reaktor, pracuje w pozycji poziomej i składa się z górnej i dolnej pokrywy, dwóch płytek wykonanych z poliwęglanu formujących szczelinę wyładowczą, dwóch przegród dielektrycznych, elektrod wysokonapięciowych i elektrody uziemionej. Wizualizacja zaprojektowanego reaktora została przedstawiona na Rys. 1.



Rys. 1. Wizualizacja reaktora pracującego w trybie ciągłym: 1 – pokrywa górna, 2 – pokrywa dolna, 3 – elektrody wysokonapięciowe, 4 – elektroda uziemiona, 5 – przegrody dielektryczne, 6 – płytki poliwęglanowe.

Układ doprowadzania gazu nośnego

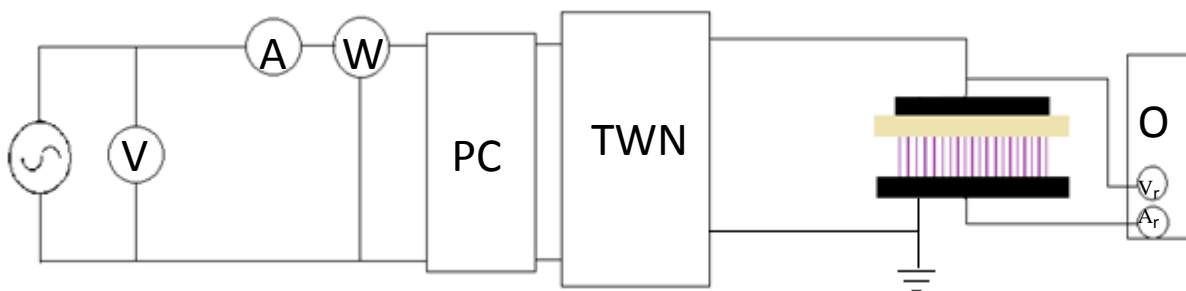
Układ doprowadzania gazu nośnego do reaktora przedstawiono na Rys. 2. Natężenie przepływu gazów doprowadzanych do reaktora regulowane jest za pomocą masowych regulatorów przepływu. Modyfikacja powierzchni rurek polietylenowych dokonywana w atmosferze mieszaniny gazów zawierającej: Ar, CO₂ lub powietrze. Regulator przepływu MFC1 służył do regulacji natężenia przepływu argonu lub powietrza, natomiast regulatory przepływu MFC2i MFC 3 pozwalały na regulowanie ilości dwutlenku węgla dostarczanego do przestrzeni wyładowczej. Całkowite natężenie przepływu gazów doprowadzanych do reaktora wynosiło 20 NI/h. Gaz nośny wprowadzano przez otwór znajdujący się w przedniej części reaktora, następnie płynął poprzez kanałek wycięty w płytce poliwęglanowej lub uformowany przez 2 płytki, aby dotrzeć do wylotu znajdującego się w tylnej części reaktora.



Rys. 2. Schemat układu doprowadzania gazu nośnego: MFC1, MFC2, MFC3 – regulatory przepływu gazu, R – reaktor.

Układ zasilania elektrycznego

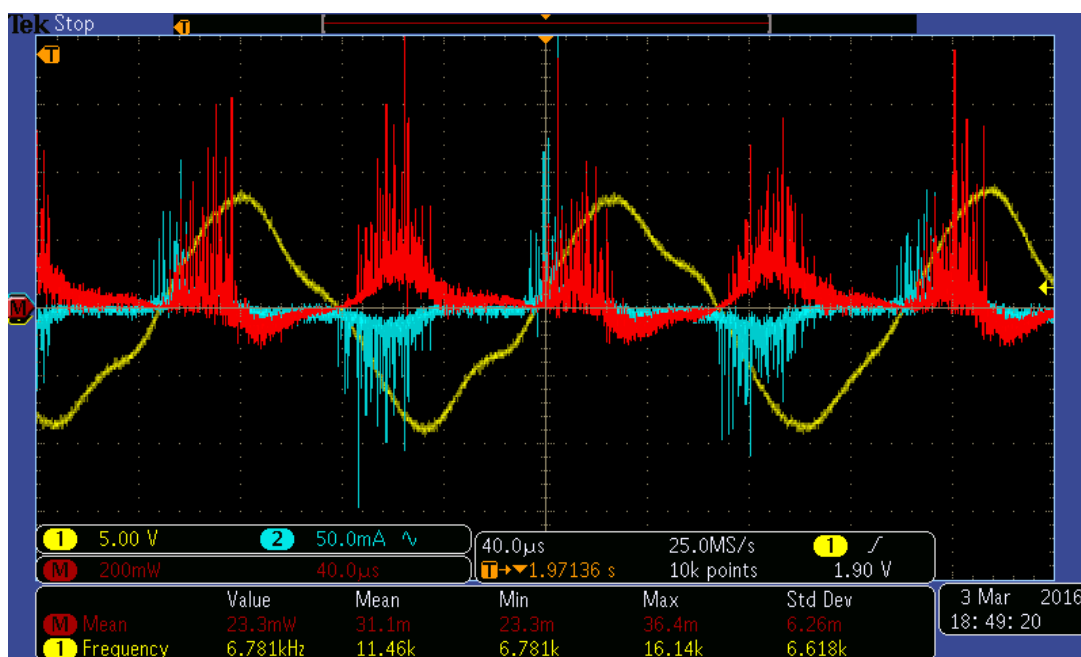
Układ elektryczny zasilano prądem przemiennym, sieciowym o częstotliwości 50 Hz i napięciu 230 V. Napięcie prądu podnoszone jest za pomocą transformatora wysokiego napięcia do ok. 9 kV. Przed transformatorem zainstalowano układ pomiarowy niskiego napięcia składający się z amperomierza, woltomierza oraz watomierza (Rys. 3). Charakterystykę prądowo – napięciową układu zasilania elektrycznego należy zmierzyć za pomocą oscyloskopu z sondami: prądowa A_r i napięciowa V_r . Za pomocą sondy prądowej A_r , którą zapinano na przewodzie uziemionym badany jest przebieg zmian natężenia prądu, natomiast za pomocą sondy napięciowej V_r , którą podłączano do przewodu pod wysokim napięciem przebieg zmian napięcia prądu elektrycznego dostarczanego do reaktora. Taka konfiguracja zastosowanego układu pomiarowego umożliwiła pomiar sprawności układu zasilania oraz mocy wyładowania podczas przeprowadzania modyfikacji.



Rys. 3. Schemat układu zasilania elektrycznego: V – woltomierz, A – amperomierz, W – watomierz, PC – przemiennik częstotliwości, TWN – transformator wysokiego napięcia, O – oscyloskop, V_r – sonda napięciowa, A_r – sonda prądowa.

Przykładowa charakterystyka prądowo - napięciowa otrzymanego wyładowania barierowego została przedstawiona na Rys. 4. Niebieska linia przedstawia przebieg natężenia prądu elektrycznego, żółta linia przebieg napięcia, natomiast czerwona przebieg mocy

otrzymanego wyładowania. Dzięki temu, że mnożnik sondy wysokonapięciowej wynosi 1000, wartości napięcia i mocy odczytywane z oscylogramu należy pomnożyć przez 1000.



Rys. 4. Przykładowa charakterystyka prądowo – napięciowa wyładowania.

Z powyższego oscylogramu można odczytać następujące parametry wyładowania:

- napięcie: ok. 9 kV,
- natężenie prądu: ok. 25-30 mA,
- częstotliwość zmian napięcia: 6,8 kHz,
- moc wyładowania: 23,3 W.

Sprawność układu liczonego na podstawie wzoru:

$$\eta = \frac{\text{energia dostarczona do reaktora}}{\text{energia pobrana z sieci}} = \frac{\text{moc przetworzona}}{\text{moc dostarczona}}$$

$$\eta = \frac{23,3 \text{ W}}{43 \text{ W}} \cong 0,54.$$

Przeprowadzenie doświadczeń

Jedną z podstawowych cech charakteryzujących powierzchnię materiałów, m. in. tworzyw sztucznych jest zwilżalność. Jej matematyczną miarą jest kąt zwilżania, który najpowszechniej wyznacza się za pomocą metody osadzanej kropli. Podstawowymi zaletami tego sposobu wyznaczania kąta zwilżania są: niewielkie koszty, łatwość w przeprowadzeniu

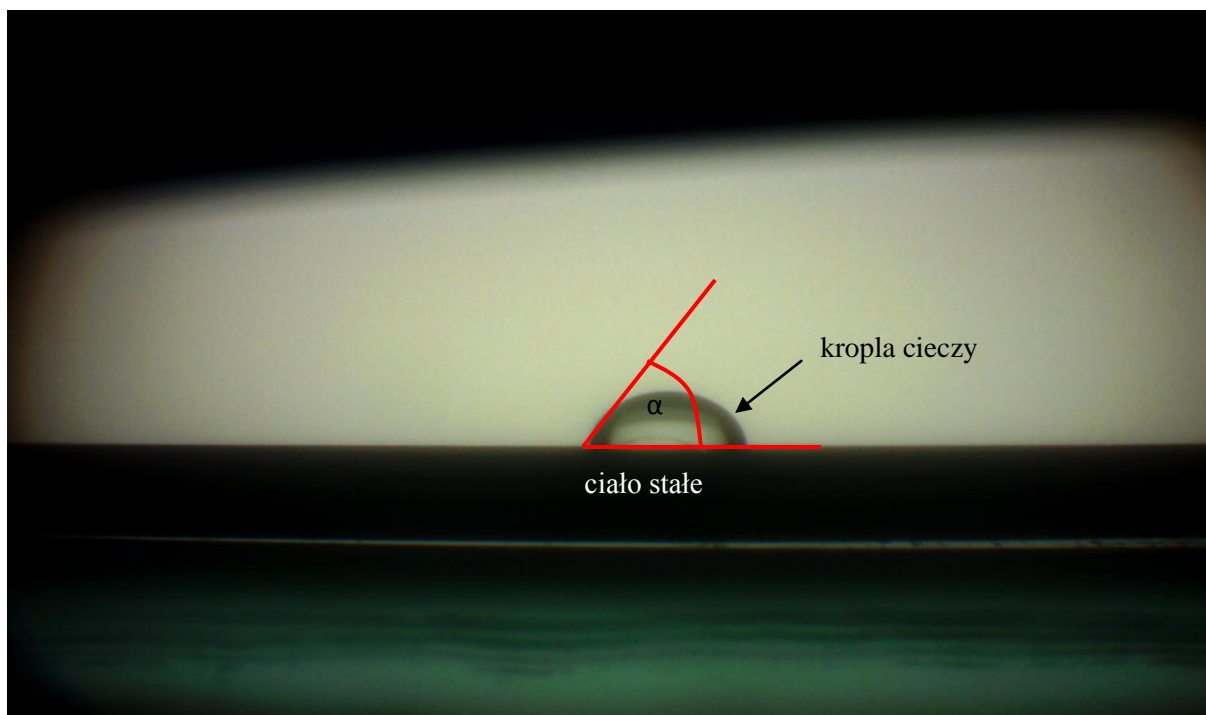
oraz stosunkowo duża czułość. Jednakże jego wyznaczenie nie daje nam bezpośredniej informacji na temat zwilżalności powierzchni przez ciecze o składzie i napięciu powierzchniowym różnym od cieczy pomiarowych. W tym celu wyznacza się wartość swobodnej energii powierzchniowej (SEP).

Modyfikacja warstwy wierzchniej tworzyw sztucznych przeprowadzona będzie w reaktorze plazmowym generującym wyładowanie barierowe. Wyznaczyć należy wpływ parametrów wyładowania barierowego na swobodną energię powierzchniową powierzchni rurek polietylenowych.

W trakcie badań należy zmierzyć kąt zwilżania surowej próbki, następnie wyznaczyć kąt zwilżania dla próbki zmodyfikowanej. Cieczami pomiarowymi stosowanymi przy wyznaczaniu kąta zwilżania będą woda destylowana oraz dijdometan. Powierzchnie zewnętrzne modyfikowanych rurek należy zbadać także za pomocą metody FTIR-ATR w celu określenia zmian zachodzących w warstwie wierzchniej.

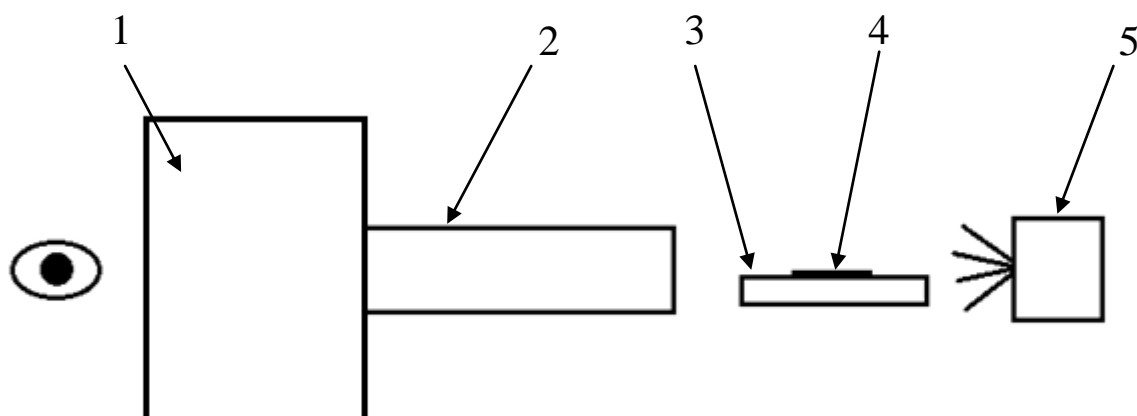
Metodyka pomiarów kąta zwilżania

Kątem zwilżania definiuje się kąt, który tworzy się pomiędzy płaską powierzchnią ciała stałego a płaszczyzną styczną do powierzchni cieczy graniczącej z ciałem stałym (Rys. 5). W zależności od napięcia powierzchniowego cieczy oraz swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego kropla może przybierać różny kształt. Aby wyznaczyć wartość swobodnej energii powierzchniowej należy zmierzyć kąt zwilżania dla co najmniej dwóch cieczy wyraźnie różniących się między sobą właściwościami.



Rys. 5. Wyznaczanie kąta zwilżania powierzchni ciała stałego.

Do wyznaczenia kątów zwilżania rurek wykonanych z polietylenu o wysokiej gęstości stosuje się metodę goniometryczną (Rys. 6). Próbka po modyfikacji była umieszczana jest na stoliku goniometru, a następnie nanosi się na nią kroplę cieczy pomiarowej.



Rys. 6. Schemat goniometru: 1 – kamera, 2 – obiektyw, 3 – stół pomiarowy, 4 – próbka, 5 – źródło światła.

Swobodna energia powierzchniowa

Swobodną energię powierzchniową (SEP) definiuje się jako pracę potrzebną do utworzenia nowej jednostki powierzchni podczas rozdziału dwóch faz znajdujących się w równowadze w odwracalnym procesie izotermicznym [3]. Jej wartość pozwala ocenić

efekty modyfikacji warstwy wierzchniej materiału oraz porównać wyniki z danymi literaturowymi. Istnieje szereg metod bezpośrednich służących do wyznaczania SEP cieczy, jednak nie występują dla ciał stałych. Z tego powodu należy stosować sposoby pośrednie. Swobodną energię powierzchniową można wyznaczyć następującymi metodami [1]:

- Owensa – Wendta,
- van Ossa – Chauhury’ego – Gooda,
- Fowkesa,
- Zismana,
- Neumanna,
- opartą na pomiarach histerezy kąta zwilżania.

Metoda Owensa – Wendta charakteryzuje się wysoką dokładnością wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej, stosunkowo nieskomplikowanymi obliczeniami matematycznymi oraz dostępnością danych literaturowych. Opiera się ona na założeniu, że swobodna energia powierzchniowa stanowi sumę 2 składowych: dyspersyjnej (γ_s^d) i polarnej (γ_s^p).

Równanie Owensa – Wendta ma postać:

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

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad (2)$$

$$\left(\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d\right)^{0,5} + \left(\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p\right)^{0,5} = 0,5 \cdot \gamma_l \cdot (1 + \cos\theta) \quad (3)$$

gdzie: γ_s - SEP ciała stałego,

γ_s^d, γ_l^d - składowe dyspersyjne dla ciała stałego i cieczy,

γ_s^p, γ_l^p - składowe polarne dla ciała stałego i cieczy,

θ - kąt zwilżania ciała stałego dla wybranej cieczy pomiarowej.

W wyniku przekształcenia równania (3) i uzmiennienia parametrów $x = (\gamma_s^d)^{0,5}, y = (\gamma_s^p)^{0,5}$ otrzymujemy:

$$x + a \cdot y = b \cdot (1 + \cos\theta_i) \quad (4)$$

W celu wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej należy obliczyć składową polarną i dyspersyjną dla ciała stałego. Aby tego dokonać mierzy się kąty zwilżania dla dwóch cieczy różniących się właściwościami oraz wyznacza rozwiązanie układu równań [2]:

$$\begin{cases} x + a \cdot y = b \cdot (1 + \cos\theta_1) \\ x + c \cdot y = d \cdot (1 + \cos\theta_2) \end{cases} \quad (5)$$

Cieczami pomiarowymi używanymi w badaniu są: woda destylowana i diiodometan. Są one stosowane ze względu na znaczące różnice wartości ich składowych polarnych i dyspersyjnych, a także łatwą dostępność danych literaturowych (Tab. 2).

Tabela 2. Wartości składowej dyspersyjnej i polarnej cieczy pomiarowych zastosowanych w badaniach.

Parametr	Woda	Dijodometan
Składowa dyspersyjna $\left(\frac{mJ}{m^2}\right)$	21,8	48,5
Składowa polarna $\left(\frac{mJ}{m^2}\right)$	51	2,3

Sposób opracowania i analiza wyników

1. Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów kąta zwilżania należy obliczyć składowe polarną i dyspersyjną oraz SEP rurek prze i po modyfikacji.
2. Wykonać wykres zależności SEP od mocy czynnej wyładowania (wyrażonej w W).
3. Na podstawie analizy FTIR Wykazać jakie zmiany zaszły na powierzchni rurek
4. Przedstawić zależność mocy czynnej wyrażonej w W od mocy pozornej (w VA).

Bibliografia:

- [1] M. Żenkiewicz, *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
- [2] M. Żenkiewicz, *Analiza głównych metod badania swobodnej energii powierzchniowej materiałów polimerowych*, *Polimery*, 10, 760-767, 2007.
- [3] P. W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2001.